

94. Schmelzreaktionen mit Aluminiumchlorid

5. Mitteilung [1]

Nebenreaktionen bei der Carbazolierung von Di-(1-anthraquinonyl)-amin in Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzen¹⁾

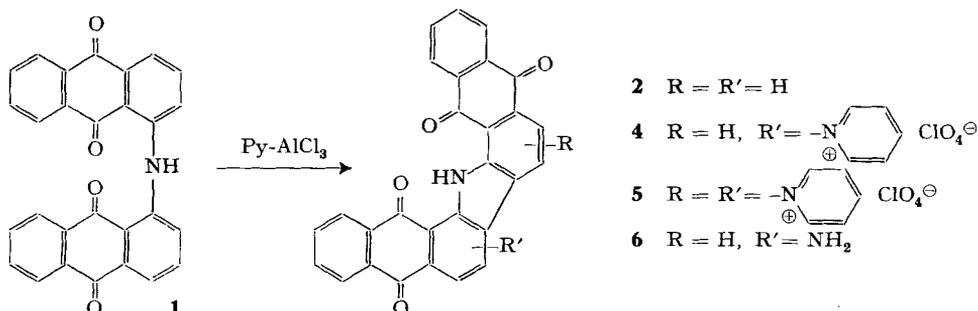
von A. K. Wick

CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Farbenforschung

(4. IV. 70)

Summary. Some by-products of the carbazolation of di-(1-anthraquinonyl)-amine in aluminium chloride-pyridine fusions rich in aluminium chloride are shown to result from pyridinio-substitution and higher condensation of the 1,2;7,8-diphthaloyl-carbazole primarily formed.

Di-(1-anthraquinonyl)-amin (**1**) lässt sich nach *Mieg* [3] in der Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze bei 120–130° mit hohen Ausbeuten zu dem gelbfärbenden Küpenfarbstoff 1,2;7,8-Diphthaloylcarbazol (**2**) [4] (C. I. Vat Yellow 28) cyclisieren.



Ein Vergleich der Schmelzzusammensetzung bei dieser, für die Herstellung zahlreicher Anthrimidcarbazol-Küpenfarbstoffe [5] zur Standardmethode gewordenen Arbeitstechnik mit den Resultaten der thermischen Analyse des Systems Pyridin-Aluminiumchlorid [1] [6]²⁾ zeigt, dass in den erwähnten Beispielen nur ein relativ enger Bereich dieses Systems, gekennzeichnet durch einen Molenbruch x des Aluminiumchlorids von ca. 0,12–0,23, ausgenützt wird: Schmelzgemische also, welche den Pyridin-Aluminiumchlorid 2:1- und den von *Wilson & Worrall* [6] nachgewiesenen 3:1-Komplex in überschüssigem Pyridin enthalten.

Bei der Untersuchung der Carbazolierung von Anthrimiden³⁾ in Systemen mit $x > 0,33$ ⁴⁾, d. h. solchen, in welchen nur der 2:1- und 1:1-Pyridin-Aluminiumchlorid-

¹⁾ Teilweise vorgetragen am 3. Internationalen Farbensymposium in Interlaken (16.–19. Mai 1967) [2].

²⁾ Von Herrn Dr. *I. J. Worrall* wurden wir freundlicherweise auf seine unabhängigen Untersuchungen des gleichen Systems aufmerksam gemacht.

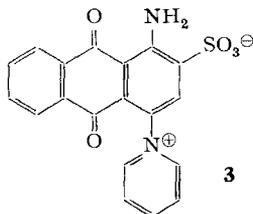
³⁾ In der Küpenfarbstoffchemie gebräuchliche Bezeichnung für sekundäre Bis- bzw. Poly-anthraquinonylamine.

⁴⁾ Gegenstand von Patenten bzw. Patentanmeldungen der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel (vgl. z. B. Deutsche Offenlegungsschrift Nr. 1813729).

Komplex, und oberhalb $x = 0,5$ noch freies Aluminiumchlorid vorliegen, haben wir im Falle von Di-(1-anthrachinonyl)-amin (**1**) Nebenreaktionen beobachtet, welche neue Einblicke in den Mechanismus der Carbazolierung in derartigen Schmelzsystemen eröffnen.

Bei der Umsetzung von Di-(1-anthrachinonyl)-amin (**1**) in einer Schmelze der Zusammensetzung des Pyridin-Aluminiumchlorid-2:1-Komplexes konnte anhand von Färbeproben eine rasch fortschreitende Veränderung des zunächst gebildeten 1,2;7,8-Diphtaloylcarbazols (**2**) zu olive- bis braunfärbenden Gemischen beobachtet, und das Verschwinden von **2** mit Hilfe von Hochvakuumsublimation quantitativ verfolgt werden. Besonders ausgeprägt waren derartige Nebenreaktionen in Schmelzen der Zusammensetzung des Eutektikums⁵⁾ von Pyridin-Aluminiumchlorid-1:1-Komplex und Aluminiumchlorid. So wurde z. B. nach 4-stündiger Reaktion bei 180° ein nach der üblichen Aufarbeitung (alkalische Wasserdampfdestillation) braunfärbendes Gemisch, welches nur noch geringe Mengen von **2** enthielt, erhalten.

Vergleichsversuche über die der Carbazolierung nahestehende dimerisierende Kondensation von Aminoanthrachinonen [7] unter den obigen Reaktionsbedingungen lieferten einen ersten Hinweis auf die Natur der unlöslichen und kaum sublimierbaren Nebenprodukte. So blieb z. B. im Falle der Umsetzung des Natriumsalzes der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure in einer Schmelze der Zusammensetzung des Pyridin-Aluminiumchlorid-2:1-Komplexes die nach [7] zu erwartende Kondensation zur 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonsäure aus; statt dessen wurden beträchtliche Mengen von 1-Amino-4-pyridinio-anthrachinon-2-sulfonat (**3**) [8] isoliert,



das anhand des IR.-Spektrums sowie durch Abbau zu 1,4-Diaminoanthrachinon identifiziert wurde.

Dass es sich bei den in den Carbazolierungsversuchen von **1** primär gebildeten Nebenprodukten teilweise auch um Salze von Pyridiniumverbindungen handelt, wurde aus der Löslichkeit von Produkten aus einer Schmelze der Zusammensetzung des Pyridin-Aluminiumchlorid-2:1-Komplexes in verdünnter Salzsäure und ihrer irreversiblen Veränderung in alkalischem Medium (*Zincke*-Spaltung, Hydrolyse) geschlossen. Auch gelang es, aus den sauren Lösungen flockige Perchlorate zu isolieren und durch Umfällung einigermaßen zu reinigen. Die Analysen zweier Fraktionen entsprachen roh den für ein Mono- bzw. Bis-pyridinio-1,2;7,8-diphtaloylcarbazol-perchlorat (**4** bzw. **5**) [2] berechneten Werten.

Ähnliche lösliche Produkte, welche sich als Perchlorate fällen oder durch Alkali-zusatz in unlösliche, dunkle Niederschläge umwandeln liessen, wurden auch bei analoger Behandlung von 1,2;7,8-Diphtaloylcarbazol (**2**) in Schmelzen der Zusammen-

⁵⁾ Im Folgenden als zweites Eutektikum bezeichnet [1].

setzung des Pyridin-Aluminiumchlorid-2:1-Komplexes erhalten. Dadurch wird die weitere Reaktionsfähigkeit von **2** unter den angewandten energischen Bedingungen belegt und die Vorstellung einer der Carbazolierung von **1** sich anschliessenden Nebenreaktion von **2** gestützt.

Versuche zur Isolierung eines einheitlichen, nach einer *Zincke*-Spaltung bzw. Hydrolyse zu erwartenden Amino- bzw. Hydroxy-Derivates von **2** aus den alkalisch behandelten Reaktionsprodukten führten lediglich zu einem an Nebenprodukten angereicherten Gemisch. Dessen Massenspektrum zeigte neben dem Molekularpik des 1,2;7,8-Diphthaloylcarbazols (**2**) (m/e 427) vor allem den starken Pik eines Molekel-Ions der Masse 442, was auf das Vorliegen eines Amino-1,2;7,8-Diphthaloylcarbazols (**6**) hindeutete. Hochauflösende Massenspektroskopie bestätigte die Bruttoformel $C_{28}H_{14}N_2O_4$ dieses Teilchens, und Desaminierungsversuche stützten die Annahme der Struktur **6**.

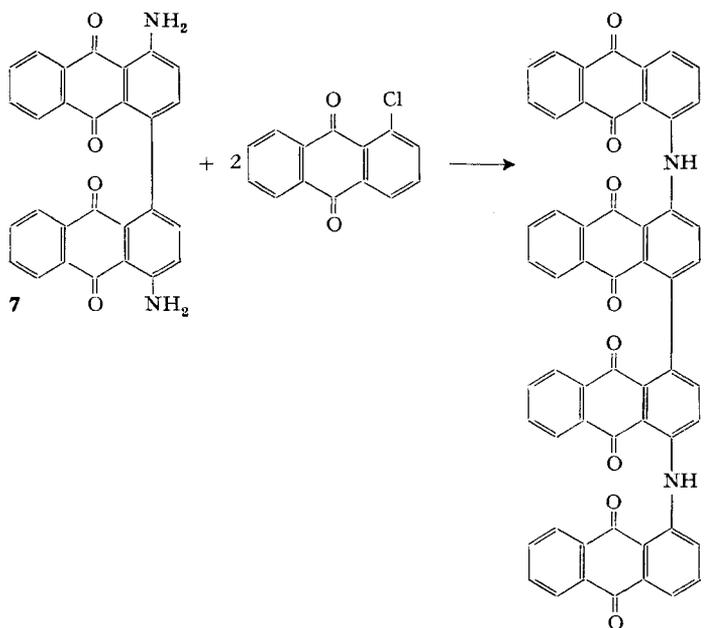
Aus den alkalisch aufgearbeiteten Reaktionsprodukten von **1** aus einer Schmelze der Zusammensetzung des zweiten Eutektikums liessen sich andererseits durch eine Kombination von Extraktionen mit Nitrobenzol und *o*-Dichlorbenzol und anschliessender Chromatographie in verküpter Form an einer Cellulosesäule, geringe Mengen einer olive küpenden, dunkelroten Substanz von dem weniger adsorbierten orange gelb küpenden **2** und von auf der Säule verbleibenden dunkelbraunen Produkten abtrennen. Die Umkristallisation des extrem schwerlöslichen Materials aus 1-Chlornaphthalin (Verhältnis 1:10000) führte zu verwachsenen roten Nadelchen von **11**. Ihr Massenspektrum liess vor allem ein Molekel-Ion m/e 820 und das doppelt geladene Ion m/e 410 neben geringen Verunreinigungen erkennen, woraus in Übereinstimmung mit den aus verschiedenen Präparationen erhaltenen, etwas streuenden Analysenwerten auf ein durch intermolekulare Kondensation von zwei Molekeln von Di-(1-anthrachinonyl)-amin (**1**) bzw. 1,2;7,8-Diphthaloylcarbazol (**2**) entstandenes Nebenprodukt geschlossen werden konnte. Im IR.-Spektrum war neben der für Anthrimidcarbazole typischen NH-Streckschwingung bei 2,9 μ [9] das Auftreten von 2 Carbonylbanden bei 5,98 und 6,08 μ besonders auffällig.

Zur weiteren Charakterisierung derartiger Nebenprodukte haben wir 4,4'-Di-(1-anthrachinonyl-amino)-1,1'-dianthrachinonyl (**8**) und seine Carbazolierungsprodukte hergestellt.

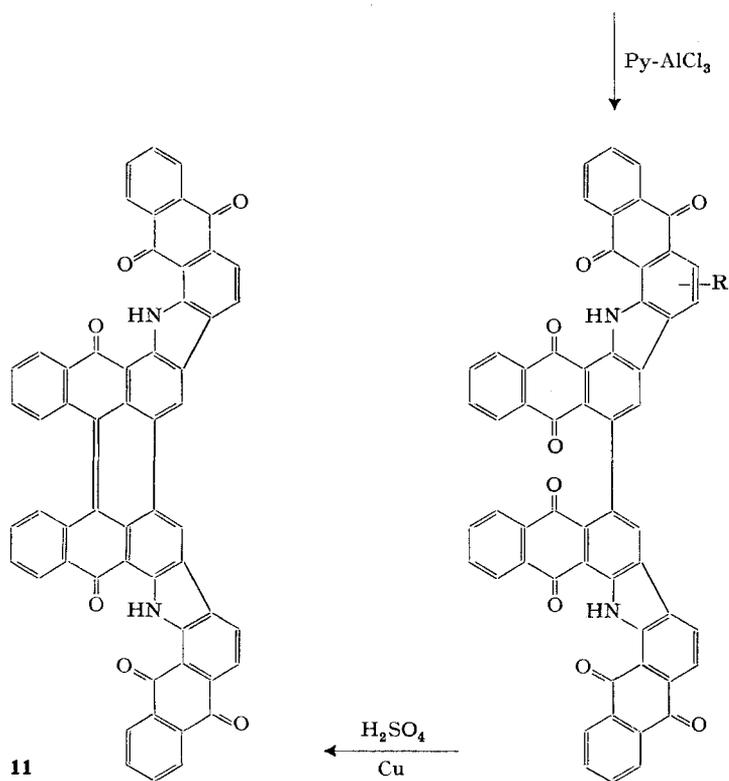
Ausgehend von dem sehr schwerlöslichen roten 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl (**7**) wurde **8** durch Kondensation mit 1-Chloranthrachinon in bordeauxroten rhombischen Plättchen (α -Modifikation) mit 85% Ausbeute erhalten.

Gegenüber dem Ausgangsmaterial **7**, welches als Pigment praktische Verwendung gefunden hat⁶⁾, weist das Kondensationsprodukt **8** mit nahezu doppeltem Molekulargewicht eine überraschende Löslichkeit auf und lässt sich leicht aus Nitrobenzol oder *o*-Dichlorbenzol umkristallisieren. Da dabei aus der ursprünglichen Modifikation 8α drei weitere, 8β , γ und δ , anfallen (*Röntgen*-Pulverdiagramme, IR.-Spektren) und die Substanz eine eigenartige, modifikationsabhängige Tendenz zur Aufnahme von Kristallwasser aufweist, bereitete die analytische Charakterisierung anfänglich Schwierigkeiten. Die etwas ausgedehntere Untersuchung dieses Phänomens führte einerseits zur reproduzierbaren Isolierung definierter Hydrate von 8γ (z. B. des Tetrahydrats **9**) und

⁶⁾ Patente der CIBA Aktiengesellschaft, Basel (vgl. z. B. DBP. 1261667).



8 ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)
9 = $8\gamma \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



10 R = H
12 «braune Substanz»
 R = OH?

andererseits zu Präparaten der in allen beobachteten Fällen wasserfrei kristallisierenden δ -Modifikation. Zusammen mit den in Überführungsversuchen (z. B. $\beta, \delta \rightarrow \alpha, \beta, \delta \rightarrow \gamma$) gefundenen Beziehungen der Modifikationen untereinander und dem massenspektrometrisch bestätigten Molekulargewicht 856, konnte somit die Struktur von **8** gesichert werden.

Die Carbazolierung von **8** in einer klassischen Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze, unter den für die Herstellung von **2** nach *Mieg* [2] gewählten Bedingungen, lieferte anstelle des erwartungsgemäss gelb- bis orangefärbenden 3,3'-Bis-1,2;7,8-diphtaloylcarbazolyls (**10**) einen braunroten Küpenfarbstoff. Dieser erwies sich bei der Chromatographie in der Leukoform an einer Cellulosesäule als ein Gemisch von mindestens drei Komponenten. Nach braunorangen Flocken aus einer orange küpenden Fraktion folgte eine oliv küpende dunkelrote Substanz. Auf der Säule verblieb eine braunolive, in oxydiertem Zustand graubraune Zone zurück. Das Chromatogramm erinnerte stark an dasjenige der Nebenprodukte von **2**, mit dem Unterschied, dass im vorliegenden Falle die erste Fraktion nicht **2**, sondern das gesuchte **10** darstellte. Die Identität der roten Substanz (**11**) aus der zweiten Fraktion mit derjenigen aus den Nebenprodukten von **2** wurde durch das IR.-Spektrum eines ersten Kristallisats bestätigt.

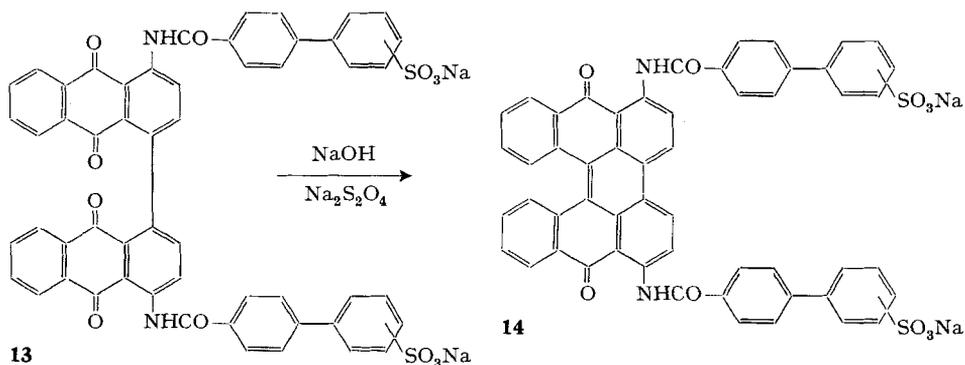
Bei längerer Reaktionsdauer nimmt die Menge des aus der ersten Fraktion zu gewinnenden **10** rasch ab. Unter geeigneten Versuchsbedingungen wurde **10** nach einer der Chromatographie sich anschliessenden zweimaligen fraktionierten Fällung aus konz. Schwefelsäure als oranges, extrem schwerlösliches Produkt (ca. 35%) erhalten, welches bei längerem Erwärmen in Nitrobenzol zu verwachsenen, leuchtend orangen Nadelchen des analysenreinen 3,3'-Bis-1,2;7,8-diphtaloylcarbazolyls (**10**) rekristallisierte. Im IR.-Spektrum zeigte das Präparat ebenfalls eine scharfe freie NH-Bande bei $2,89 \mu$, aber im Gegensatz zu den roten Produkten eine ungespaltene Carbonylbande bei $6,02 \mu$.

Das Produkt aus Versuchen mit längerer Reaktionsdauer, welches praktisch kein **10** mehr enthält, liess sich andererseits durch mehrfache fraktionierte Fällung aus konz. Schwefelsäure in ein kristallines braunes und ein in grünen Nadelchen kristallisierendes Sulfat trennen. Letzteres lieferte nach der Zerlegung in 24% Ausbeute das rote Helianthronderivat **11** (aus 1-Chlornaphtalin verfilzte rote Nadelchen), dessen Analyse und Massenspektrum mit dieser Struktur übereinstimmten und dessen IR.-Spektrum die Identität mit dem roten Nebenprodukt von **2** bewies. Das Massenspektrum zeigte neben dem Molekel-Ion m/e 820 und dem doppelt geladenen Ion m/e (410) einen Pik bei m/e 884, der von einem Dihydroxyderivat von **10** herrühren könnte, was eine Erklärung für die Schwierigkeiten zur Herstellung absolut analysenreiner Präparate bilden würde. Daneben waren im Spektrum weitere Ionen niedrigerer Masse deutlich erkennbar, bei denen es sich wahrscheinlich z. T. um thermische Spaltprodukte, bedingt durch die extremen Aufnahmebedingungen (Tiegeltemperatur $> 400^\circ$), handelt.

Die Überführung von **10** in **11** durch Behandlung mit Kupferpulver in konzentrierter Schwefelsäure [10] bestätigte die Helianthronstruktur von **11**. Bedingt durch Sulfierungsnebenreaktionen wurden auf diesem Wege allerdings nur geringe Mengen eines kristallinen roten Produktes (**11**) erhalten, dessen IR.-Spektrum und Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure jedoch seine Identität mit den aus den Carbazolierungsnebenprodukten von **1** bzw. **8** isolierten Präparaten belegte.

Das braune Sulfat ergab bei der Zerlegung ein schwarzbraunes kristallinisches Material, das bei längerem Kochen in Nitrobenzol ockerbraune Nadelchen lieferte, deren Analysenwerte für ein Monohydroxyderivat **12** von **10** stimmten. Die geringe Flüchtigkeit der Substanz verunmöglichte eine massenspektroskopische Untersuchung.

Die aufgeführten Resultate zeigen, dass unter den energischen Bedingungen der Carbazolierung von Di-(1-anthrachinonyl)-amin (**1**) in aluminiumchloridreichen Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzen die intramolekulare Cyclisierung zum 1,2;7,8-Diphtaloylcarbazol (**2**) von intermolekularen Kondensationsreaktionen gefolgt bzw. begleitet wird. Die Umwandlung der dabei zu erwartenden Dianthrachinonylabkömmlinge (**10**) in Helianthronderivate (**11**) ist als eine Sekundärreaktion primärer Zwischenprodukte in der Hydro- bzw. Leukoform aufzufassen. So konnten wir bei anderer Gelegenheit die leicht eintretende Kondensation eines 1,1'-Dianthrachinonyls zu dessen Helianthronderivat am Beispiel des gelben Farbstoffes **13** beobachten: Schon bei längerem Verküpen geht **13** unter Wechsel der Küpenfarbe von rotviolett nach smaragdgrün in den orangen Farbstoff **14** über.



Die Erfahrungen bei der Synthese der Nebenprodukte (**11**) weisen auf eine hohe Reaktivität des dimerisierten 1,2;7,8-Diphtaloylcarbazols (**10**) hin und lassen das Auftreten komplizierter, höher kondensierter bzw. substituierter Begleitprodukte von **10** bzw. **11** als wahrscheinlich erscheinen. Die Bildung von pyridiniosubstituierten Derivaten und deren Folgeprodukten haben wir bereits als eine Analogie zu früheren Beobachtungen [8] klassiert.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden mit einem Apparat nach Dr. *M. Tottoli* bestimmt. Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR.: *Perkin-Elmer* Infracord (zur Orientierung), *Perkin-Elmer* 221 (für Identifizierungen); Absorptionsspektren: *Cary* 15; MS.: *Atlas* CH4, CH7, doppelfokussierender CEC 21/110 B (für Hochauflösung). Die Mikroanalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien (Leitung Dr. *W. Padowetz*) der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel, ausgeführt.

1. Di-(1-anthrachinonyl)-amin (1). – Nach den Angaben einer deutschen Betriebsvorschrift [11] hergestellt und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Smp. > 350°, Farbe in konz. Schwefelsäure blasses Gelbgrün. Als Referenzsubstanz diente eine bei 250°/ < 0,01 Torr sublimierte Probe. Absorptionsspektrum in Chloroform: Max. 359 nm ($\epsilon = 13700$), 518 (12950).

$\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (429,4) Ber. C 78,31 H 3,52 N 3,26% Gef. C 78,05 H 3,58 N 3,05%

2. Carbazolierung von 1 in Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzen. – 2.1. 1,2;7,8-Diphtaloylcarbazol (**2**). Nach Mieg [2] hergestellt und aufgearbeitet (Abtrennen des Pyridins aus stark alkalischem Medium mit Wasserdampf): Rohausbeute 98% d. Th. ockergelbes Pulver. Zur Analyse und als Referenzsubstanz wurde eine Probe aus Nitrobenzol umkristallisiert und zweimal bei 420° und < 0,01 Torr sublimiert: stumpfgelbe Nadelchen, Smp. > 350°, Farbe in konz. Schwefelsäure violettrot.

$C_{28}H_{13}NO_4$ Ber. C 78,68 H 3,07 N 3,28% Mol.-Gew. 427,4
 Gef. „ 78,62 „ 3,02 „ 3,33% „ 427 (massenspekt.)

Bei den Sublimationen wurde das Material jeweils zu 96% wiedergewonnen; somit kann der Sublimationswert zur Gehaltsbestimmung von **2** benützt werden. Das obige Rohprodukt zeigte einen Sublimationswert von 88%, woraus sich eine Reinausbeute von 90% d. Th. errechnet.

2.2. Umsetzung von **1** in Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzen der Zusammensetzung des 2:1-Komplexes. In eine Schmelze aus 26,6 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 32 ml abs. Pyridin wurden 4,3 g (10 mMol) **1** bei 165–170° eingetragen und bei dieser Temperatur 5 Std. verrührt, wobei die Reaktion an Hand des Sublimationswertes von Proben (s. Tab.1) verfolgt wurde. Die Aufarbeitung erfolgte analog 2.1.

Tabelle 1. Proben aus dem Reaktionsgemisch bei der Umsetzung von **1**

Ver- such Nr.	t ^{a)}	Gew. b) g	Aussehen	Farbe in H ₂ SO ₄	Baumwoll- ausfärbung	Sublima- tionsw. ^{c)}		Aussehen des Sublimats
						mg	%	
1	2 Min.	0,38	dunkelbraun	rotviolett	schmutziggelb	135	67,5	beigeolive Krist.
1	15 Min.	0,50	dunkelbraun	rotviolett	olivest. gelb	121	60,5	beigeolive Krist.
1	60 Min.	0,60	dunkelbraun	rotbraun	olivest. gelb	79	39,5	beigeolive Krist.
1	5 Std.	3,62	schwarzbraun	rotbraun	stumpfbraun	25	12,5	braungraue Krist.
2 ^{d)}	10 Std.	0,58	schwarzbraun	schmutzig- braun	stumpfbraun	16	8	braungraue Krist.
2 ^{d)}	24 Std.	0,62	schwarzbraun	schmutzig- braun	graubraun	Spur	–	Spur brauner Belag

a) Zeit der Probeentnahme nach beendeter Zugabe von **1**.

b) Gewicht der Probe.

c) Erhalten durch 12-stdg. Sublimation von 200 mg bei 420° < 0,01 Torr.

d) Versuch mit längerer Reaktionszeit, dessen andere Werte gut mit den Werten aus Versuch 1 übereinstimmen.

2.2.1. Nachweis eines Aminoderivates **6** von **2** im Reaktionsgemisch. Das bei der Aufarbeitung des Versuchs gewonnene Produkt (3,62 g) wurde nach Behandlung im Heissextraktionsapparat mit *o*-Dichlorbenzol (32 Std.) und Dimethylformamid (24 Std.) (Entfernung namentlich von **2**) mit Alkohol gewaschen und getrocknet: 1,9 g schwarzer Rückstand. Bei der Sublimation (420° < 0,01 Torr) lieferten 20 mg davon 3 mg graubraunes mikrokristallines Sublimat. IR. (Nujol): schwache Bande bei 2,97 μ , nicht als –NH₂ (Doppelbande) differenzierbar. MS.: Hauptpik bei *m/e* 427 (**2**), daneben starker Pik bei *m/e* 442 (**6**). Hochauflösende MS. des letzteren Piks bestätigte die Bruttozusammensetzung C₂₈H₁₄N₂O₄ (Abweichung 2,3 Millimassen).

Desaminierung des obigen Produkts durch Diazotierung mit Nitrosylschwefelsäure und Verkokeln in Gegenwart von Formaldehyd nach der in [7] beschriebenen Methode führte zu einem Material, welches bei der Sublimation unter den obigen Bedingungen geringe Mengen eines stumpfgelben Mikrokristallinats lieferte, in dessen MS. die relative Intensität des Piks bei *m/e* 442 stark zurückgegangen war.

2.2.2. Isolierung der Pyridiniumperchlorate **4** und **5**. 4,3 g (10 mMol) **1** wurden in einer Schmelze von 13,3 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 16 ml abs. Pyridin 42 Std. bei 165–170° verrührt, wobei entnommene Proben in verd. Salzsäure zunehmend mit bordeauxbrauner Farbe löslich wur-

den. Das Gemisch wurde in 800 ml Wasser ausgetragen, mit konz. Salzsäure bis zur stark kongosauren Reaktion versetzt und 30 Min. verrührt. Hierauf wurde abgenutscht (dunkles bordeauxstichiges Filtrat, s. unten). Der dunkle Rückstand wurde mit warmem Wasser (400 ml) gewaschen, wobei er weitgehend bordeauxfarben in Lösung ging (0,9 g schwarzbrauner Rückstand, nach dem Trocknen). Die Waschlösung wurde bei 90° unter Rühren mit einer Lösung von 4 g Natriumperchlorat in 50 ml Wasser tropfenweise versetzt und 30 Min. bei 85–95° verrührt, dann wurde abgenutscht und dreimal mit 0,1-proz. Natriumperchloratlösung gewaschen. Der feuchte Rückstand wurde in 500 ml Wasser unter Zugabe von etwas Salzsäure bei 90–95° gelöst. Aus der filtrierten Lösung (geringer Rückstand) wurde das Salz in der obigen Weise erneut mit Natriumperchlorat ausgefällt. Nach dem Abkühlen wurde abgenutscht, mit 0,1-proz. Natriumperchloratlösung und dann mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100°/0,05 Torr 48 Std. über Phosphorpentoxid getrocknet: 278 mg schwarzbraunes Material, Smp. > 360°.

$C_{33}H_{17}ClN_2O_8$ (4)	Ber. C 65,52	H 2,83	Cl 5,86	N 4,63%
(605,0)	Gef. „ 66,6	„ 2,9	„ 4,8	„ 4,9 %

Aus dem salzsauren Filtrat des Ansatzes schieden sich nach einigen Tagen violettbraune kristallinische Agglomerate ab; diese wurden abgetrennt, in 500 ml Wasser bei 85–95° gelöst (bordeauxbraun) und in der obigen Weise als Perchlorat gefällt und umgefällt, gewaschen und getrocknet: 1,05 g dunkelbraunes Produkt, Smp. > 360°.

$C_{38}H_{21}Cl_2N_3O_{12}$ (5)	Ber. C 58,33	H 2,71	Cl 9,06	N 5,37%
(782,5)	Gef. „ 59,2	„ 2,6	„ 8,3	„ 5,1 %

Beide Salze wurden aus wässriger Lösung durch Zugabe von verd. Natronlauge als dunkelbraune Niederschläge irreversibel ausgeflockt.

2.3. Umsetzung von **1** in einer Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze der Zusammensetzung des zweiten Eutetikums⁶). – 2.3.1. Ausführung der Schmelzreaktion. In eine Schmelze von 44 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 16,2 ml abs. Pyridin wurden bei 180° 10,3 g (24 mMol) **1** eingetragen und 4 Std. bei 180–185° verrührt. Die violettstichige dunkle Masse, wie unter 2.1. aufgearbeitet, ergab 10,2 g eines dunkelbraunen Pulvers. Farbe in konz. Schwefelsäure: schmutzig violett; Küpenfarbe: schmutzig gelbbraun, Ausfärbung auf Baumwolle (Heissfärber): braun mit schlechter Licht- und Chlorechtheit.

2.3.2. Isolierung höher kondensierter Nebenprodukte (**11**). Das gesiebte Material eines obigen Ansatzes wurde unter Rühren mit 1 l Nitrobenzol 2 Std. ausgekocht, dann wurde heiss filtriert. Aus dem Filtrat schied sich beim Abkühlen ein teilweise kristallines orangebraunes Produkt (1,4 g nach Waschen mit Alkohol und Trocknen) ab. Das Ungelöste wurde unter jeweiliger Verwendung der Extraktionsmutterlauge noch 4mal in der gleichen Weise behandelt, wobei total weitere 0,7 g rotbrauner Substanz erhalten wurden; zurück blieb ein schwarzbrauner Rückstand (5,9 g gewaschen und getrocknet, Schwefelsäurefarbe: schmutzig blaugrau). Das vereinigte Material aus den Nitrobenzolextrakten wurde im Heissextraktionsapparat 25 Std. mit 200 ml *o*-Dichlorbenzol behandelt. Aus dem Extrakt schieden sich beim Abkühlen 1,4 g (mit Alkohol gewaschen und getrocknet) rotbraunes Kristallinat ab, das vorwiegend aus **2** bestand (200 mg lieferten bei der Sublimation gemäss 2.2. 149 mg **2**). Der orangebraune Rückstand der Dichlorbenzolextraktion (350 mg gewaschen, trocken) wurde in der Leukoform an einer Cellulosesäule wie folgt chromatographiert:

Säule aus 150 g Cellulosepulver *Whatman* Standardgrade, Säulendurchmesser 4,3 cm, Höhe 40 cm, aufgebaut mit Eluiergemisch 1. Die 350 mg Material wurden mit 0,5 ml einer 10-proz. Natriumdinaphtylmethansulfonat-Lösung verpastet und bei 80° in 50 ml dest. Wasser mit 5 ml 30-proz. Natronlauge und 1 g Natriumdithionit verküpt. Die warme Lösung wurde durch eine 7 cm hohe Quarzpulverschicht auf die Säule gegeben; mit der gleichen Menge einer entsprechenden Blindküpe wurde warm nachgespült. Eluiert wurde mit folgenden drei Gemischen, die pro l dest. Wasser je 12 ml 30-proz. Natronlauge und 2 g Natriumdithionit enthielten, mit folgenden Zusätzen: Nr. 1: *nil*; Nr. 2: 80 ml Pyridin; Nr. 3: 100 ml Pyridin. Die Eluate wurden mit einem Luftstrom reoxydiert, bei 60–70° digeriert und absetzen gelassen, dann wurden die geringen voluminösen Niederschläge abfiltriert, gewaschen und getrocknet (Resultate s. Tab. 2).

Das Material aus Fraktion 5 wurde fein gesiebt in 500 ml 1-Chlornaphtalin 10 Min. gekocht und heiss filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich beim Stehen feine rote Nadelchen ab; nach Abnutschen, Waschen mit Benzol und Petroläther und Trocknen bei 100°/0,05 Torr 48 Std. über

Tabelle 2. Säulenchromatographie der Nebenprodukte von 2

Fraktion Nr.	Eluiergemisch		mg	Farbe			Bemerkungen
	Nr.	1		verküpt	reoxydiert	trocken in H ₂ SO ₄ konz.	
1	1	0,4	206	orange	braungelbe Flocken	bordeaux	2 , Sublimationswert 70% verworfen
2	1	6	–	bis farblos	–	–	verworfen
3	2	1	–	bis blassgrün	–	–	verworfen
4	2	2	29	olivgrün	rotbraune Flocken	graublau	
5	2	12	41	olivgrün	rotbraune Flocken	graublau	
6	3	2,5	17	braunoliv	braune Flocken	dunkelblau	

Phosphorpentoxid: 20 mg, Smp. > 360°; Farbe in konz. H₂SO₄: graublau, beim Stehen (Luftfeuchtigkeit) blaugrün; IR. (KBr) identisch mit IR. von **11** MS.: M[⊕] 820 und M[⊕] 410 (**11**), daneben geringe Verunreinigungen bei m/e 834–836, 803–806, 790, 427 (**2**).

C₅₆H₂₄N₂O₆ Ber. C 81,94 H 2,95 N 3,41%
(820,8) Gef. „ 78,54; 79,91; 79,51⁷⁾ „ 3,07; 2,95; 2,83⁷⁾ „ 3,50; 3,29; 2,82⁷⁾%

Das IR. (KBr) des braunen Materials aus Frakt. 6 gleicht im kurzwelligen Bereich bis ca. 8,5 μ noch stark dem Spektrum von **11**: NH-Bande bei 2,93 μ deutlich schwächer, gesplattene CO-Bande bei 5,99 und 6,08 μ. Der langwellige Teil des Spektrums dagegen ist leerer und weist schwächere breitere Banden auf (höher kondensiertes Material?).

3. Analogiereaktionen in Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelzen der Zusammensetzung des 2:1-Komplexes. – 3.1. *Umsetzung von 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure.* In eine Schmelze von 93,5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 113 ml abs. Pyridin wurden 33,7 g (0,1 Mol) 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure-Na-Salz (96,6-proz.) bei 165–170° eingetragen und 4 Std. bei dieser Temperatur verrührt. Papierchromatogramme (Whatman Nr.1/Propanol-Wasser 70:30, aufsteigend) von entnommenen Proben zeigten über die ganze Versuchsdauer keine Bildung von 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl-3,3'-disulfonsäure [7]. Die bordeauxbraune Schmelze wurde mit 50 ml Pyridin verdünnt, in 2 l Eis-Wasser ausgetragen, mit konz. Salzsäure kongosauer gestellt, 30 Min. verrührt, und der Niederschlag abgenutscht und neutral gewaschen. Der feuchte Rückstand wurde mit 2 l Wasser ausgekocht (Entfernung von Ausgangsmaterial) und abgenutscht. Aus dem Rückstand wurden durch siebenmaliges Auskochen mit je 2 l Wasser in 7 Portionen total 4,2 g (trocken, ca. 11%) orangerotes kristallines 1-Amino-4-pyridinio-anthrachinon-2-sulfonat (**3**) herausgelöst und anhand seines IR.-Spektrums (Nujol) (übereinstimmend mit dem Spektrum von authentischem Material [8]) und durch Abbau zu 1,4-Diaminoanthrachinon [8] identifiziert.

3.2. *Umsetzung von 2.* In eine Schmelze von 13,3 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 16 ml abs. Pyridin wurden bei 165–170° 4,3 g (10 mMol) **2** eingetragen und 75 Std. verrührt. Die Aufarbeitung, analog der Isolierung der Pyridiniumperchlorate **5** und **6** (s. 2.2.2.), führte unter Hinterlassung eines geringen braunen Rückstandes zu einer dunkelolivebraunen Lösung, aus der ein olivbraunes Perchlorat (2,2 g nach einmaliger Umfällung, trocken) isoliert wurde, Smp. > 360° (Verpuffung), das 9,8% Chlor enthielt. Eine C, H, N-Analyse war infolge der grossen Volumenzunahme (Verkohlung) bei der Verpuffung der Substanz nicht möglich.

Alkalische Behandlung einer Lösung des Perchlorates führte zur Abscheidung unlöslicher dunkelbrauner Flocken, welche Baumwolle aus brauner Küpe schmutzigbraun anfärbten.

4. 4,4'-Di-(1-anthrachinonyl-amino)-1,1'-dianthrachinonyl (8). – 4.1. *Darstellung der α-Modifikation.* Ein Gemisch von 75 g Naphtalin, 18 g (40,5 mMol) 4,4'-Diamino-1,1'-dianthrachinonyl [7], 20 g (82,5 mMol) 1-Chloranthrachinon, 17 g wasserfreiem Kaliumcarbonat, 200 mg Kupfer(I)-chlorid und 200 mg Kupferpulver wurde 20 Std. unter Rückfluss und Rühren gekocht.

7) Resultate unabhängig wiederholter Präparationen.

Hierauf wurde mit 75 ml Chlorbenzol verdünnt, bei 100–110° kurz nachgerührt, auf vorgewärmter Nutsche abgenutscht und mit 200 ml warmem Chlorbenzol (100°) gewaschen. Der bordeauxrote kristalline Rückstand wurde mittels Wasserdampf vom noch anhaftenden Lösungsmittel befreit, erneut abgenutscht, mit heissem Wasser gründlich gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet: 29,7 g (85,6%) bordeauxrotes Kristallmehl (rhombische Plättchen), Smp. > 360°; Farbe in konz. Schwefelsäure: blass gelbgrün; im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel HF₂₅₄/Chloroform) roter Fleck neben geringer Verunreinigung mit kleinerem Rf-Wert. Röntgen-Pulverdiagramm, IR.: α -Modifikation von **8** (vgl. Tabellen 3 und 4).

4.2. Kristallisationsverhalten von **8** (β, γ, δ -Modifikationen). 1 g des obigen **8 α** wurde zweimal aus *o*-Dichlorbenzol (400 bzw. 250 ml) umkristallisiert, mit Benzol gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet: 780 mg rote säbelförmige Nadelchen. DC.: prakt. einheitlich. Zur Analyse gelangte eine Probe nach 48-stdg. Trocknung bei 100°/0,05 Torr über Phosphorpentoxid. Röntgen-Pulverdiagramm, IR. (vgl. Tab. 3 und 4): β -Modifikation.

$C_{56}H_{28}N_2O_8$	Ber.	C 78,50	H 3,29	N 3,27	O 14,94%	Mol.-Gew. 856,8
8β	Gef.	„ 77,97	„ 3,58	„ 3,53%	„	856 (massenspekt.)
8β (andere Darst.)	„	„ 77,79	„ 3,35	„ 3,10	„ 15,29%	
8δ	„	„ 78,40	„ 3,25	„ 3,44%		

Bei einem von zahlreichen Versuchen wurden nach einmaliger Kristallisation von 500 mg **8 α** aus 200 ml *o*-Dichlorbenzol und Trocknen bei 100°, 364 mg rechteckiger, roter, extrem hygroskopischer Plättchen erhalten, die an der Luft unter Gewichtszunahme (ca. 25 mg in 4 Std.) rasch und reversibel in ein bordeauxfarbenes Kristallpulver übergingen. Eine Analyse der getrockneten Substanz war zufolge ihrer extremen Hygroskopizität nicht durchzuführen, dagegen erwies sich das an der Luft gehaltene Material als das Tetrahydrat **9** der γ -Modifikation von **8** (Röntgen-Pulverdiagramm, IR., s. Tab. 3 und 4).

$C_{56}H_{28}N_2O_8 \cdot 4H_2O$	Ber.	C 72,41	H 3,91	N 3,02	Krist.-H ₂ O 7,75%
(928,9)	Gef.	„ 72,27	„ 3,87	„ 2,83	„*) 7,3%

*) Gewichtsabnahme nach einer Trocknung bei 150°.

4.3. Umwandlungen der verschiedenen Modifikationen von **8**. – 4.3.1. $\beta, \delta \rightarrow \gamma$: 200 mg **8 β** wurden in 20 ml Xylol über Nacht unter Rückfluss gekocht, warm abgenutscht mit warmem Benzol und anschliessend gründlich mit kaltem Alkohol gewaschen. Das beim Trocknen erhaltene rote Produkt ging an der Luft unter Gewichtszunahme von 17 mg in 206 mg des bordeauxroten Tetrahydrats **9** von **8 γ** (Röntgen-Pulverdiagramm, IR.) über.

$C_{56}H_{28}N_2O_8 \cdot 4H_2O$	Ber.	C 72,41	H 3,91	N 3,02	O 20,67%
(928,9)	Gef.	„ 72,30	„ 3,80	„ 3,14	„ 20,21%

Bei einem analogen Versuch erhielt man aus **8 δ** ein rotes Monohydrat von **8 γ** (Röntgen-Pulverdiagramm).

$C_{56}H_{28}N_2O_8 \cdot H_2O$ (874,9)	Ber.	C 76,88	H 3,46	N 3,20%	Gef. C 76,89	H 3,50	N 3,59%
---	------	---------	--------	---------	--------------	--------	---------

Dagegen blieb **8 α** bei entsprechender Behandlung unverändert.

4.3.2. $\beta, \delta \rightarrow \alpha$: Bei zweistündigem Kochen unter Rückfluss von 300 mg **8 β** in 10 ml *o*-Dichlorbenzol trat unter Farbvertiefung und scheinbarer Lösung Rekristallisation in rhombischen Plättchen (transparentere Kristallform!) ein. Es wurde bei 100° filtriert, mit warmem Dichlorbenzol und Benzol gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet: 255 mg schwach hygroskopisches bordeauxfarbenes Kristallmehl. Zur Analyse 48 Std. bei 100°/0,05 Torr über Phosphorpentoxid getrocknet. Röntgen-Pulverdiagramm, IR. (vgl. Tab. 3 und 4): α -Modifikation.

$C_{56}H_{28}N_2O_8$ (856,8)	Ber.	C 78,50	H 3,29	N 3,27%	Gef. C 77,86	H 3,33	N 3,28%
------------------------------	------	---------	--------	---------	--------------	--------	---------

Ein entsprechendes Verhalten zeigte auch **8 δ** .

4.3.3. $\alpha \rightarrow (\beta), \gamma, \delta$: 150 mg **8 α** , wie vorstehend erhalten, wurden aus 60 ml *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert. Dabei wurde in zwei Versuchen kristallwasserfreies **8 δ** (Röntgen-Pulverdiagramm, IR.) erhalten.

$C_{56}H_{28}N_2O_8$ (856,8)	Ber.	C 78,50	H 3,29	N 3,27%
	Gef.	„ 78,37; 78,75	„ 3,35; 3,32	„ 3,53; 3,38%

In einem weiteren Versuch resultierte ein hygroskopisches Gemisch aus $8\gamma + 8\delta$ (Röntgen-Pulverdiagramm); 8β wurde in der beschränkten Anzahl der in dieser Richtung ausgeführten Versuche nicht beobachtet.

Die charakteristischen, in den Röntgen-Pulverdiagrammen der 4 Modifikationen von **8** beobachteten d -Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Einige typische Unterschiede der IR.-Spektren, welche im kurzwelligen Bereich ausser dem deutlich erkennbaren Hydratwasser weitgehend identisch sind (z. B. 8δ : keine freie NH-Bande, gespaltene CO-Bande bei 5,96 und 6,07 μ) sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 3. Röntgen-Pulverdiagramme der vier Modifikationen von **8**
Netzebenenstände d (in Å) und relative Intensitäten (s = stark, m = mittel)

α		β		γ		δ	
d	rel. Int.	d	rel. Int.	d	rel. Int.	d	rel. Int.
9,10	s	11,01	m	11,88	s	16,98	$m-s$
7,79	m	7,69	s	10,30	s	10,81	$m-s$
7,59	$m-s$	6,33	m	7,46	s	8,56	s
7,37	$m-s$	4,45	$m-s$	6,83	m	8,18	m
7,19	m	4,30	$m-s$	5,48	m	8,00	m
4,73	m	4,25	m	5,14	m	5,76	$m-s$
4,13	m	4,12	$m-s$	4,49	m	4,86	m
4,04	s	3,88	m	4,32	m	4,67	m
3,79	m	3,79	m	4,15	m	4,30	$m-s$
3,61	$m-s$	3,70	s	4,04	m	4,17	$m-s$
3,52	m	3,53	m	3,75	$m-s$	3,72	s
3,42	s	3,45	m	3,56	m	3,68	$m-s$
3,15	m	3,30	m	3,36	s	3,49	m
				3,26	m	3,35	m
				3,17	$m-s$	3,31	m
				2,99	m	3,12	m
						2,97	m
+ 15 schwache Linien		+ 13 schwache Linien		+ 6 schwache Linien		+ 9 schwache Linien	

Tabelle 4. IR.-Spektren (Nujol) der vier Modifikationen von **8**
typische Banden im Bereich von 12–14 μ (s = stark, m = mittel, w = schwach)

α		12,44 (m)	13,28 ($w-m$), 13,76 (m), 13,98 (m)
β		12,14 (m), 12,43 (m), 12,57 (m)	13,84 (s)
γ^8	12,04 (m)	12,38 (m)	13,76 (s)
δ	12,05 (w), 12,12 (w),	12,42 ($w-m$), 12,52 (w)	13,76 (s)

5. Carbazolierung von 8. – 5.1. *Isolierung von 11.* In eine Schmelze von 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid in 35 ml abs. Pyridin wurden bei 90–100° 4,3 g (5 mMol) rohes 8α eingetragen und anschliessend 30 Min. bei Rückflusstemperatur verrührt, wobei die zuerst bordeauxbraune

⁸) Tetrahydrat **9**.

Schmelze olivbraun wurde. Aufarbeitung wie bei der Herstellung von **2** (s. 2.1.) ergab 4,2 g bordeauxbraunes Pulver. Schwefelsäurefarbe: bordeauxstichig schwarz. Küpenfarbe: gelbbraun, färbt Baumwolle als Warmfärber in satten, braunroten Tönen von mässiger Licht- und Chlor-echtheit.

Chromatographie (s. Tab. 5): 500 mg Substanz wurden nach der für die Isolierung der Nebenprodukte aus den Carbazolierungsversuchen von **1** unter 2.3.2. angegebenen Methode (gleiche Säule usw.) chromatographiert.

Tabelle 5. Säulenchromatographie der Carbazolierungsprodukte von **8**

Fraktion Nr.	Eluiergemisch mg			Farbe			Bemerkungen
	Nr.	1		verküpt	reoxydiert	trocken in H ₂ SO ₄ konz.	
1	1	0,3	200	orange	braunorange Flocken	violettgrau	10 , s. unten
2	1	5,5	–	braungelb	blassgelb	–	verworfen
3	2	2,5	81	olivgrün	braunrote Flocken	graublau	
4	2	9,5	79	olivgrün	braunrote Flocken	graublau	
5	3	1,5	22	olivgrün	braunrote Flocken	graublau	

Auf der Säule verbleibt eine braune Zone, oxydiert graubraun.

Das Material aus Fraktion 3 wurde gesiebt, in 2 l Nitrobenzol 30 Min. unter Rückfluss gekocht und heiss filtriert. Die aus dem Filtrat sich abscheidenden roten Nadelchen wurden mit Alkohol gründlich gewaschen und bei 100°/0,05 Torr 48 Std. über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausbeute 13 mg **11** IR. (KBr): identisch mit demjenigen des aus den Nebenprodukten der Carbazolierung von **1** isolierten **11**.

5.2. 3,3'-Bis-1,2;7,8-diphthaloylcarbazolyl (**10**). Entsprechend den Angaben unter 5.1. wurden 4,3 g (5 mMol) rohes **8** in einer Pyridin-Aluminiumchlorid-Schmelze umgesetzt, wobei möglichst rasch auf Rückflusstemperatur gebracht und nur 15 Min. nachgerührt wurde. Das Gemisch wurde dann sofort in ein Gemisch von 100 ml 30-proz. Natronlauge und 1 l Eis-Wasser ausgetragen und vor der Dampfdestillation unter Durchblasen von Luft reoxydiert. Im weiteren wurde wie oben aufgearbeitet: 4,25 g rotbraunes Pulver. – 2 g Rohprodukt wurden wie oben chromatographiert (200 g Cellulosepulver, Aufziehen mit tot. 80 ml Blindküpe und ausserdem Nachspülen mit 200 ml warmem Eluiergemisch 1, wobei nur die sich sauber abtrennende erste Fraktion (0,8 l Eluiergemisch 1) aufgefangen und aufgearbeitet wurde (1,4 g braunes Pulver). Das erhaltene Produkt wurde in 100 ml konz. Schwefelsäure gelöst; zu der tief bordeauxfarbenen Lösung wurden unter Rühren aus einer Bürette 12,5 ml Wasser getropft. Dabei schieden sich braunorange kristallinische Aggregate ab, welche abgenutscht (G4) und mit 88-proz. Schwefelsäure bis zum hellen Ablauf gewaschen wurden. Der gut abgesaugte Rückstand wurde in der gleichen Weise erneut aus Schwefelsäure umkristallisiert, mit Wasser gründlich gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet: 734 mg (36,5%) oranges Pulver (**10**), färbt Baumwolle aus oranger Küpe stumpf goldorange an. Zur Analyse wurden 50 mg davon in 50 ml Nitrobenzol (worin es praktisch unlöslich ist) 15 Min. unter Rückfluss gekocht und anschliessend 24 Std. bei 160–170° verrührt. Das in verwachsenen, faserigen, orangen Nadelchen rekrystallisierte Produkt wurde abgenutscht, mit Nitrobenzol und Alkohol gewaschen und bei 100°/0,05 Torr 30 Std. über Phosphorpentoxid getrocknet: 41 mg leuchtend oranges Pulver, Smp. > 360°; Farbe in konz. Schwefelsäure: bordeaux. IR. (Nujol) vgl. theoret. Teil.

C₅₆H₂₄N₂O₈ (852,8) Ber. C 78,87 H 2,84 N 3,28% Gef. C 78,45 H 2,96 N 3,51%

5.3. Helianthronderivat **11**. Ein Carbazolierungsansatz von **8**, wie unter 5.1. beschrieben, wurde 1 Std. bei Rückflusstemperatur gehalten und dann aufgearbeitet (4,4 g). 4 g gesiebtes Rohprodukt

wurden in 300 ml konz. Schwefelsäure gelöst und durch Zutropfen von 61 ml Wasser wieder gefällt. Das abgeschiedene Gemisch feiner gelbbrauner und grüner Nadelchen wurde abgetrennt, zweimal mit 50 ml 90-proz. Schwefelsäure gewaschen und erneut analog umkristallisiert (200 ml konz. Schwefelsäure, 16 ml Wasser, Waschen mit 90-proz. Säure). Das abgeschiedene, braune, feinkristalline Material wurde neutral gewaschen und getrocknet (1,47 g; weitere Krist. s. unten). Das Filtrat der zweiten Kristallisation wurde unter Rühren tropfenweise bis zum Erreichen einer Säurekonzentration von 87,5% mit Wasser versetzt, wobei sich einheitliche grüne Nadelchen abschieden. Diese wurden abgetrennt, mit 85-proz. Schwefelsäure und dann mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen und getrocknet. Ausbeute 895 mg (24%) dunkelbraunrote verfilzte Kristalle (färbt Baumwolle aus olivgrüner Küpe stumpf rot). 100 mg davon wurden mit 500 ml 1-Chlor-naphtalin 15 Min. ausgekocht und heiss filtriert (45 mg braunroter Rückstand). Aus dem Filtrat schied sich beim Abkühlen wollige rote Nadelchen ab (29 mg nach Waschen mit heissem Benzol und 48-stdg. Trocknung bei 100°/0,05 Torr über Phosphorpentoxid). Smp. > 360°; Farbe in konz. Schwefelsäure: graublau, an der Luft in blaugrün übergehend; IR. (KBr) identisch mit dem Spektrum des aus den Nebenprodukten der Carbazolierung von **1** nach 2.3.2. isolierten roten Materials. IR. (Nujol): lässt im Bereich der CO-Streckschwingungen 3 Banden erkennen (mittlere Bande schwach): 5,96, 6,01, 6,06 μ ; MS: M^{\oplus} 820, $M^{\oplus\oplus}$ 410 (**11**), daneben Verunreinigungen bei m/e 884 (Dihydroxy-**10** ?), 803–806, 758, 756, 632, 506, 504.

$C_{56}H_{24}N_2O_6$ (820,8) Ber. C 81,94 H 2,95 N 3,41% Gef. C 81,17 H 3,02 N 3,26%

5.4. *Braune Substanz 12*. Das braune Material (1,47 g) aus der zweiten, unter 5.3. beschriebenen Kristallisation wurde in der gleichen Weise aus Schwefelsäure umkristallisiert und ergab 506 mg braunschwarzes mikrokristallines Produkt. 75 mg davon wurden, fein gesiebt, in 150 ml Nitrobenzol 65 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei fortschreitende Rekrystallisation zu feinen braunen Nadelchen eintrat. Diese wurden bei 80° von der stark gefärbten Mutterlauge abgetrennt, mit warmem Nitrobenzol und Alkohol gewaschen und 48 Std. bei 100°/0,05 Torr über Phosphor-pentoxid getrocknet: 21 mg, ockerbraun, Smp. > 360°; Farbe in konz. Schwefelsäure: violett; IR. (KBr): NH-Bande bei 2,93 μ (*m*), gespaltene CO-Bande bei 6,01 und 6,12 μ (*s*). Das Spektrum unterscheidet sich deutlich von denjenigen von **10** und **11** und zeigt u. a. bei 6,99 eine starke Bande, welche bei **10** und **11** fehlt (–OH bzw. C–O-Deformationsschwingung?).

$C_{56}H_{24}N_2O_9$ (868,8) Ber. C 77,41 H 2,78 N 3,23% Gef. C 77,11 H 2,86 N 3,67%

5.5. *Überführung von 10 in 11*. 100 mg zweimal kristallisiertes **10** in 25 ml 90-proz. Schwefel-säure (bordeaux Suspension) wurden unter Rühren mit 0,2 g eines gut abgenutzten feuchten Kupferpulvers [12] versetzt und 4,5 Std. bei Raumtemperatur verrührt, wobei die Farbe rasch über flaschengrün nach grünstichig blau umschlug. Hierauf wurde durch Glaspapier (*Whatman*) vom Kupfer abfiltriert, mit 90-proz. Schwefelsäure nachgewaschen, in 300 ml Wasser ausgetragen (dunkelrote Suspension), bei 60° digeriert und abgenutzt. Beim Neutralwaschen des Rückstandes erfolgte gegen Ende starkes Aufquellen und Anlösen des Materials (Sulfogruppen?). Es wurde darum in 250 ml 2-proz. Natriumcarbonatlösung aufgenommen und bei 80° unter Zugabe von Natriumdithionit (2 g in 2 Portionen) 1 Std. verrührt, abgenutzt, neutralgewaschen (kein An-lösen mehr) und getrocknet (82 mg). Dieses Material enthielt jedoch immer noch Schwefel (*Lassaig-ne*-Aufschluss, Hepar-Reaktion) und war in 1-Chlornaphtalin kaum löslich. Es wurde darum mit etwas 10-proz. Natriumdinaphtylmethansulfonat-Lösung fein zerrieben und in 100 ml Wasser und 2 ml 30-proz. Natronlauge mit 1,6 g Natriumdithionit während 30 Min. bei 60° verküpt. Die olivgrüne Lösung wurde filtriert und der beträchtliche Rückstand nochmals in der gleichen Weise behandelt. Aus den vereinigten Filtraten schied sich bei der Reoxydation geringe Mengen roter Flocken ab, welche abgetrennt, gewaschen, getrocknet und aus 150 ml 1-Chlornaphtalin umkristal-lisiert wurden: 5 mg **11** in feinen roten Nadelchen (nach übl. Aufarbeitung und 48 Std. Trocknen bei 100°/0,05 Torr über Phosphorpentoxid). Farbe in konz. Schwefelsäure: blau, an der Luft in blaugrün übergehend; IR. (KBr): identisch mit Spektren des Helianthronderivats **11** von 5.3. und des roten Nebenproduktes der Carbazolierung von **1** (s. 2.3.2.).

Den Herren Dr. *H. Hürzeler* (Massenspektren), Dr. *R. Müller* (Röntgen-Pulverdiagramme), Dr. *W. Padowetz* (Mikrolabor) und PD Dr. *R. F. Zürcher* (IR.-Spektren) danke ich für ihre wertvolle Mitarbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 4. Mitteilung: *A. K. Wick*, *Helv.* 57, 85 (1968).
 [2] *A. K. Wick*, *Chimia* 22 Suppl., «Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie», S. 156 (1968).
 [3] *W. Mieg*, IG.-Farben, DRP. 451495, *Friedl.* 76, 1345.
 [4] *W. Bradley & C. R. Thitchener*, *J. chem. Soc.* 1953, 1085.
 [5] Vgl. z. B. DRP. bzw. DBP. Nr. 628124, 630703, 638217, 844777, 959578, 960029, 964976, 975600, 1093931, 1105083, 1232296 und 1239792.
 [6] *J. W. Wilson & I. J. Worrall*, *Inorg. nucl. Chemistry Letters* 3, 57 (1967).
 [7] *A. K. Wick*, *Helv.* 49, 1748 (1966).
 [8] *A. K. Wick*, *Helv.* 50, 377 (1967).
 [9] *J. Arient, J. Knížek, J. Marhan & V. Slavík*, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 33, 3280 (1968).
 [10] *R. Scholl & J. Mansfeld*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 43, 1734 (1910).
 [11] *FIAT* Final Report Nr. 1313 II, S. 137 (Washington DC 1948).
 [12] *R. Q. Brewster & T. Groening*, *Org. Synth., Coll. Vol. II*, 446.

95. Über Pterinchemie

31. Mitteilung [1]

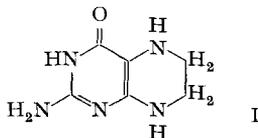
Hydroxylierung von Tryptophan mittels Tetrahydropterin
unter physiologischen Bedingungen¹⁾von **M. Viscontini** und **G. Mattern**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(17. IV. 70)

Zusammenfassung. Die experimentelle Arbeit der 21., vorläufigen Mitteilung [3] wird beschrieben. Dort wurde gezeigt, dass Tryptophan an der Luft in wässriger Lösung mittels Tetrahydropterin und Eisen(II) als Sauerstoffaktivator unter physiologischen Bedingungen hydroxyliert wird, wobei 5-Hydroxytryptophan, Melanine, Kynurenin, 3-Hydroxykynurenin, Xanthommatin u. a. isoliert werden können.

Tryptophan nimmt in der Biochemie eine zentrale Stelle ein wegen seiner enzymatischen Umwandlung zu 5-Hydroxytryptophan, β -Indolessigsäure und Kynurenin, drei Schlüsselprodukte des pflanzlichen und tierischen Stoffwechsels. Nachdem wir gezeigt hatten, dass die Tetrahydropterine als Katalysatormodell der enzymatischen Hydroxylierung von Phenylalanin verwendet werden können [4], lag es nahe zu prüfen, ob das Tryptophan ebenfalls mittels Tetrahydropterin (I) unter physiologi-



schen Bedingungen hydroxyliert werden kann. Eine solche Hydroxylierung findet tatsächlich statt, und die ersten Ergebnisse dieser Versuche wurden in der 21. Publi-

¹⁾ Auszug aus der Dissertation *Mattern* [2].