

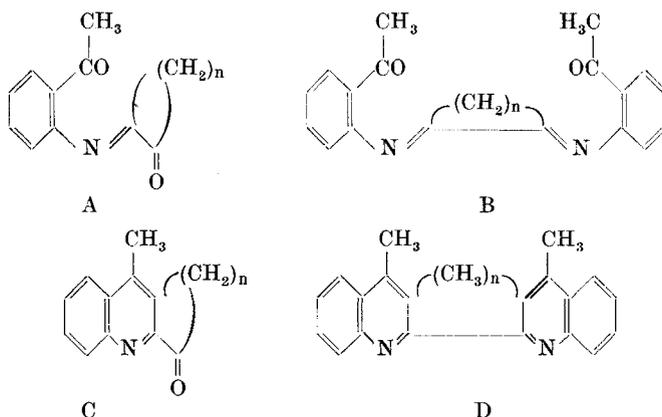
Heterocyclen aus Aminoketonen. II

Reaktionen mit alicyclischen 1,2-Dionen^{1) 2)}Von GERHARD KEMPTER und WERNER STOSS³⁾**Inhaltsübersicht**

Alicyclische 1,2-Diketone des Fünf-, Sechs- und Siebenringes reagieren mit *o*-Aminoacetophenon ohne Katalysator zu Derivaten des Aza-indanons, des Diaza-fluorens, des 1,10-Phenanthrolins sowie des 3,3'-Trimethylen-dipyridyls.

Die Kondensation aromatischer *o*-Amino-ketone mit Carbonylverbindungen, die eine benachbarte aktive Methylengruppe enthalten, kann alkalisch oder neutral^{4) 5)}, sauer⁶⁾ sowie durch thermische Behandlung²⁾ erfolgen.

Bei der Umsetzung von Cyclopentandion-1,2, Cyclohexandion-1,2 und Cycloheptandion-1,2 mit *o*-Aminoacetophenon erwarteten wir die folgenden Reaktionsprodukte:



¹⁾ Vorläufige Mitteilung erfolgte in *Z. Chem.* **3**, 61 (1963).

²⁾ 1. Mitt.: W. TREIBS u. G. KEMPTER, *Chem. Ber.* **92**, 601 (1959).

³⁾ Teil der Dissertation W. STOSS, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1963.

⁴⁾ P. FRIEDLÄNDER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **15**, 2572 (1882).

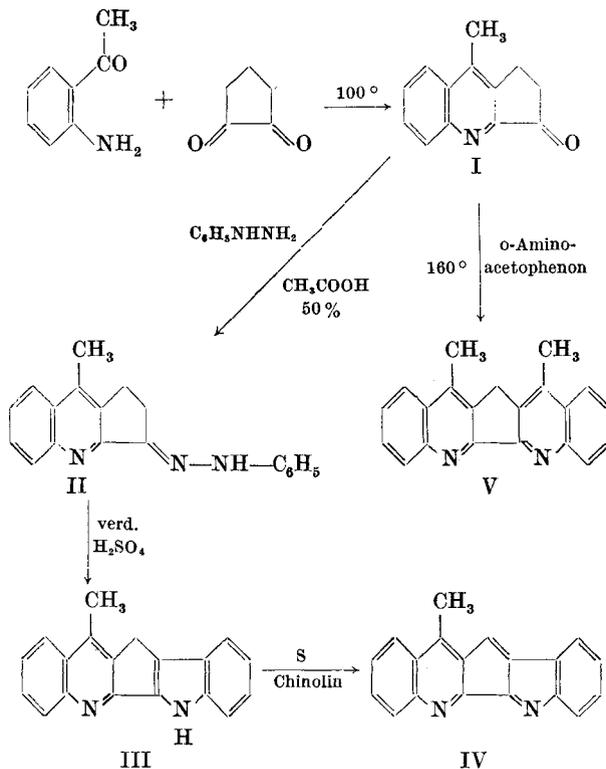
⁵⁾ W. BORSCHKE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 2203 (1908).

⁶⁾ G. R. CLEMO u. D. G. I. FELTON, *J. chem. Soc. (London)* **1952**, 1658.

In Abhängigkeit von den gewählten Kondensationstemperaturen und dem Molverhältnis der Reaktionspartner entstanden Vertreter des Typs A, C bzw. D. Der Typ B konnte von uns in keinem Falle realisiert werden.

Cyclopentandion-1,2 kondensierte bei 100° ohne Katalysator und Lösungsmittel mit o-Amino-acetophenon zu 4-Methyl-5,6-benz-7-aza-indanon-1 (I, Typ C, n = 2). I bildete mit Phenylhydrazin in 50proz. Essigsäure das Phenylhydrazon (II), das mit verdünnter Schwefelsäure in das 5',6'-Benz-7'-methyl-4'-aza-indeno- [3',2':2,3]-indol⁷⁾ (III) überführt werden konnte. Die anschließende Dehydrierung von (III) zum intensiv rotviolettten Azpentalen (IV)⁸⁾ konnte nur in siedendem Chinolin durchgeführt werden. Die Isolierung von (IV) in Substanz gelang wegen der ähnlichen Basizität des Lösungsmittels bisher nicht. Dehydrierungsversuche mit Schwefel in Naphthalin, mit Chloranil sowie katalytisch mit Pd schlugen fehl.

Wurde (I) mit einem weiteren Mol o-Amino-acetophenon bei einer Temperatur von 160° umgesetzt, so entstand das 2,3,6,7-Dibenz-1,8-dimethyl-4,5-diaza-fluoren (V, Typ D, n = 1).

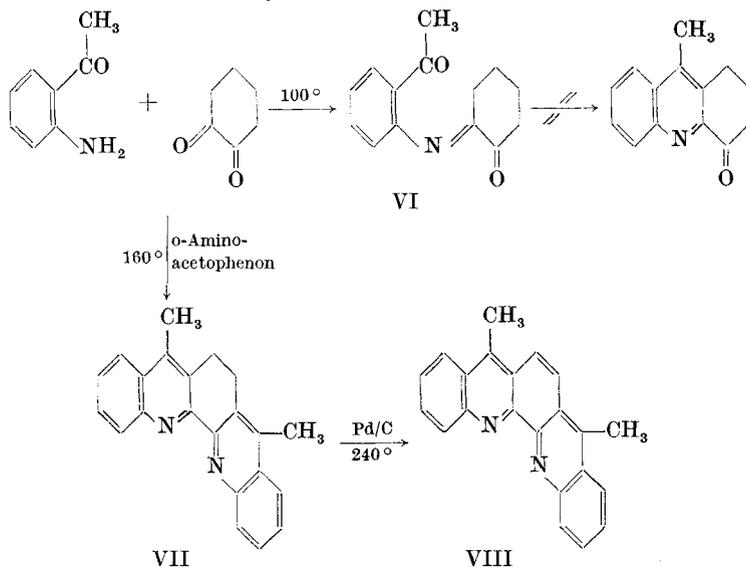


⁷⁾ N. M. BEYTS u. S. G. P. PLANT, J. chem. Soc. (London) **1939**, 1534.

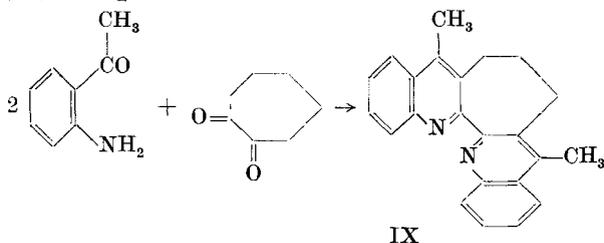
⁸⁾ G. KEMPTER, M. SCHWALBA, W. STOSS u. K. WALTER, J. prakt. Chem. (4) **18**, 39 (1962); Z. Chem. **2**, 252 (1962).

Cyclohexandion-1,2 ergab mit der äquimolaren Menge o-Amino-acetophenon bei 100° die SCHIFFSche Base 2-Acetyl-2'-oxo-cyclohexyliden-anilin (VI, Typ A, n = 4). Diese ging auch bei Anwendung von höheren Temperaturen (160—200°) oder Xylol/Piperidin als Schleppmittel nicht in 5-Methyl-6,7-benz-8-azatetralon-1 (Typ C, n = 3) über. Bei 160° bildete sich aus Cyclohexandion-1,2 und zwei Molen o-Amino-acetophenon unter zweiseitiger FRIEDLÄNDER-Kondensation das 4,7-Dimethyl-2,3,8,9-dibenz-5,6-dihydrophenanthrolin-1,10 (VII, Typ D, n = 2), das mit Cu(II)-acetat einen stabilen, intensiv violett gefärbten Komplex ergab.

Bei der Dehydrierung von (VII) mit Pd/Tierkohle in Cetan bei 240° erhielten wir das 4,7-Dimethyl-2,3,8,9-dibenz-phenanthrolin-1,10 (VIII).



Cycloheptandion-1,2 reagierte unter verschiedenen Bedingungen stets mit 2 Molen o-Amino-acetophenon zum 3,3'-Trimethylen-2,2'-dilepidyl⁹⁾ (IX, Typ D, n = 3), das im schwach sauren Milieu einen intensiv rot gefärbten Cu(II)-Komplex bildete.



⁹⁾ Bezeichnung des Ringsystems analog: R. HUISGEN u. J. UGLI, Liebigs Ann. Chem. **610**, 57 (1957).

Die IR-Spektren, die von den Herren Dr. R. BORS DORF und Dr. M. SCHOLZ im Institut für Organische Chemie angefertigt wurden, bestätigten die von uns angenommenen Strukturen. Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit weiterer 1,2- sowie 1,3- und 1,4-Diketone sind im Gange.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch Boetius M bestimmt (korrigierte Werte).

4-Methyl-5,6-benz-7-aza-indanon-1 (I)

6,75 g o-Amino-acetophenon werden zusammen mit 5,2 g frisch destilliertem Cyclopentandion-1,2 2—3 Stunden bei 100° gehalten. Nach dem Erkalten wird der schwarzbraune Kristallbrei abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man goldgelbe Spieße.

Ausbeute: 9,05 g (92%), Schmp.: 128°

Analyse: C₁₃H₁₁NO (197,2) ber.: C 79,18; H 5,62; N 7,10;
gef.: C 78,67; H 6,05; N 6,59.

Das IR-Spektrum läßt nur eine Fünfring-Ketobande bei 1725 K erkennen. Mit FeCl₃ gibt das Keton keine Enolreaktion. 2,4-Dinitrophenylhydrazon: rote Nadeln aus o-Xylol.

Schmp.: 235—237° (Z).

Analyse: C₁₉H₁₅N₅O₄ (377,4) ber.: N 18,56;
gef.: N 19,16.

4-Methyl-5,6-benz-7-aza-indanon-1-phenyl-hydrazon (II)

2,5 g Phenylhydrazin werden in 20 ml 50proz. Essigsäure gelöst. Dazu gibt man 4 g des Ketons, gelöst in 10 ml warmem Alkohol. Die Lösung wird 30 Minuten auf 60° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in gelben Nadeln ab.

Ausbeute: 4,9 g (85%) Schmp.: 145° (aus Äthanol)

5',6'-Benz-7'-methyl-4'-aza-indeno-[3',2':2,3]-indol (III)

3 g (II) werden in 45 ml H₂SO₄/H₂O im Verhältnis 1:9 30 Minuten am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen unterwirft man das ausgeschiedene schwarze Reaktionsprodukt der mehrfachen fraktionierten Sublimation im Vakuum. Bei 230—240° und 6 mm scheidet sich ein weißes Pulver ab, das nach Umkristallisation aus Äthanol in weißen Blättchen erhalten wird.

Ausbeute: 0,8 g (30%) Schmp.: 232°

Analyse: C₁₉H₁₄N₂ (270,3) ber.: C 84,43; H 5,22; N 10,36;
gef.: C 83,98; H 5,24; N 9,76.

Das IR-Spektrum zeigt eine NH-Bande bei 3210 K.

5',6'-Benz-7'-methyl-4'-aza-dibenz-azpentalen (IV)

2 g Indol (III) werden in 50 g Chinolin gelöst und zusammen mit 0,6 g Schwefelblüte 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird in Äther aufgenommen und mit 2n HCl

ausgeschüttelt, um das Chinolin zu entfernen. Da aber sowohl das Indol als auch das Azpentalen das Chinolingerüst enthalten, gehen beide mit in die salzsaure Lösung, so daß eine Trennung auf diesem Wege nicht möglich ist.

2,3,6,7-Dibenz-1,8-dimethyl-4,5-diaza-fluoren (V)

2 g (I) und 1,2 g o-Amino-acetophenon werden 4 Stunden im Metallbad auf 160°—170° erhitzt. Der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält graue Nadeln.

Ausbeute: 2,4 g (80%) Schmp.: 307,5—308° (Z)

Analyse: $C_{21}H_{16}N_2$ (296,4) ber.: C 85,10; H 5,44; N 9,45;
gef.: C 84,94; H 5,54; N 9,34.

2-Acetyl-2'-oxo-cyclohexylden-anilin (VI)

2,6 g o-Amino-acetophenon und 2,2 g Cyclohexandion-1,2 werden 5 Stunden bei 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit wenig Methanol. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der aus Methanol oder Cyclohexan umkristallisiert werden kann.

Ausbeute: 3,1 g (70%) Schmp.: 95° (aus Cyclohexan)

Analyse: $C_{14}H_{15}NO_2$ (229,3) ber.: C 73,33; H 6,59; N 6,11;
gef.: C 73,40; H 6,23; N 6,17.

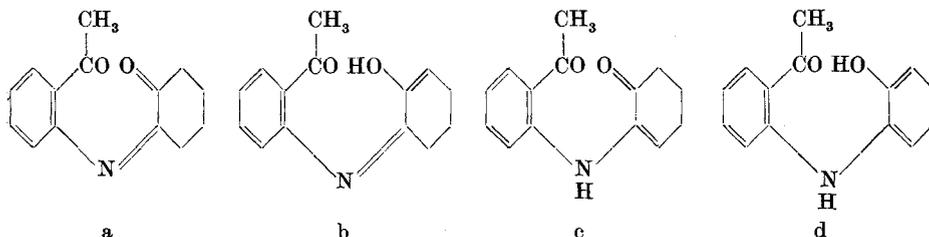
Bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon: rote Nadeln

Schmp.: 221° (aus o-Xylol)

Analyse: $C_{26}H_{23}N_9O_8$ (589,5) ber.: N 21,39;
gef.: N 21,02.

Das IR-Spektrum weist bei 1695 K eine starke Carbonylbande auf.

Da das Cyclohexandion-1,2 zu einem erheblichen Teil als Enol vorliegt, könnte es mit o-Amino-acetophenon sowohl als Keton als auch als Enol reagieren, so daß folgende Reaktionsprodukte denkbar wären:



Die Formeln b, c und d scheiden aber aus, weil im IR-Spektrum weder NH- noch OH-Banden gefunden werden. Außerdem gibt die erhaltene Substanz keine Enolreaktion mit $FeCl_3$, und es findet auch keine Bromaddition statt.

4,7-Dimethyl-2,3,8,9-dibenz-5,6-dihydro-phenanthrolin-1,10 (VII)

5,4 g o-Amino-acetophenon werden mit 2,2 g Cyclohexandion-1,2 8 Stunden im Metallbad auf 160° erhitzt. Die braune sirupöse Masse wird mit wenig Methanol versetzt und gerührt. Der sich bildende Niederschlag wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Weiße Nadeln.

Ausbeute: 4,6 g (75%) Schmp.: 271° (Z)

Analyse: $C_{22}H_{18}N_2$ (310,4) ber.: C 85,13; H 5,85; N 9,03;
gef.: C 85,01; H 5,94; N 8,72.

Das Hydrochlorid erhält man durch Zugabe von mit HCl-Gas gesättigtem Alkohol zu einer heißen Lösung von (VII) und anschließendem Abkühlen in Form von gelbgrünen, verfilzten Nadeln.

Schmp.: 265—266° (aus Äthanol).

Erhitzt man die alkoholische Lösung von (VII) und Cu-II-acetat kurze Zeit zum Sieden, so färbt sich die Lösung tiefviolett. Der Cu-Komplex ist alkohollöslich.

4,7-Dimethyl-2,3,8,9-dibenz-phenanthrolin-1,10 (VIII)

300 mg (VII) und 1 g 10proz. Palladium/Tierkohle werden in 20 ml Cetan 3 Stunden auf 240° erhitzt. Der Katalysator wird dann heiß abfiltriert. Das beim Abkühlen ausfallende gelbe Pulver kristallisiert man nochmals aus Ligroin um.

Ausbeute: 180 mg (60%) Schmp.: 119—121°

Analyse: $C_{22}H_{16}N_2$ (308,4) ber.: C 85,68; H 5,23; N 9,08;
gef.: C 86,04; H 5,34; N 9,32.

3,3'-Trimethylen-2,2'-dilepidyl (IX)

2,7 g o-Amino-acetophenon und 1,2 g Cycloheptandion-1,2 werden 15 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. (Wird die Kondensation bei 160° vorgenommen, genügen schon 2—3 Stunden.) Nach Versetzen mit wenig Methanol erhält man ein weißes Pulver, das aus Äthanol in weißen Blättchen kristallisiert.

Ausbeute: 1,9 g (60%) Schmp.: 317° (Z)

Analyse: $C_{23}H_{20}N_2$ (324,4) ber.: C 85,16; H 6,21; N 8,64;
gef.: C 85,32; H 6,13; N 9,25.

Erhitzt man die alkoholische Lösung von (IX) mit Cu-II-acetat unter Zusatz von wenig HCl kurze Zeit, so fällt ein tiefroter Kupferkomplex aus.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn R. MARTIN ausgeführt.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Februar 1963.