

Äthinierungsreaktionen, 25. Mitt.¹:

Äthinierung von 5,10-Dioxo-5,10-dihydro-benzo[*g*]chinolin
(„1-Azaanthrachinon“)

Von

W. Ried und R. Neumann²

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 5. September 1966)

5,10-Dioxo-5,10-dihydro-benzo[*g*]chinolin bildet mit Alkaliacetyliiden Mono- und Di-Anlagerungsprodukte, mit monosubstituierten Acetylderivaten werden nur Mono-Anlagerungsprodukte in 10-Stellung erhalten.

Ried und Mitarb. untersuchten die Umsetzung von Anthrachinon und substituierten Anthrachinonen mit Acetylen und seinen monosubstituierten Derivaten³⁻⁶. Dabei konnten sowohl Mono- als auch Di-Anlagerungsprodukte dargestellt werden. Um den Einfluß des N-Atoms im „Azaanthrachinon“ (2) auf den Äthinierungsverlauf zu studieren, wurde das nach der Methode von Köberle und Plötz⁷⁻⁹ dargestellte (2) mit den Natrium- bzw. Lithiumsalzen des Acetylens und monosubstituierter Acetylderivate umgesetzt. Wir beobachteten mit Natrium- bzw. Lithiumacetylid in flüssigem Ammoniak bei kurzer Reaktionszeit (etwa 30 Min.) Monoanlagerung zum 5-Äthinyl-5-hydroxy-10-oxo-5,10-dihydro-benzo[*g*]chinolin (1 a), bei langer Reaktionszeit (15—24 Stdn.) trat An-

¹ 24. Mitt.: W. Ried und St. Piesch, Mh. Chem. **97**, 57 (1966).

² R. Neumann, Teil der Staatsexamensarbeit, Univ. Frankfurt/M., 1966.

³ W. Ried und H. J. Schmidt, Chem. Ber. **90**, 2553 (1957).

⁴ W. Ried und A. Urschel, Chem. Ber. **91**, 2459 (1958).

⁵ W. Ried und H. Lukas, Chem. Ber. **93**, 589 (1960).

⁶ W. Ried, W. Donner und W. Schlegelmilch, Chem. Ber. **94**, 1051 (1961).

⁷ Friedländer, Fortschr. Teerfarb. **22**, 1124 (1933); D. R. Pat. 613628 (Chem. Zbl. **1935**, II, 2447) (I. G. Farbenindustrie AG., Erf. K. Köberle und E. Plötz).

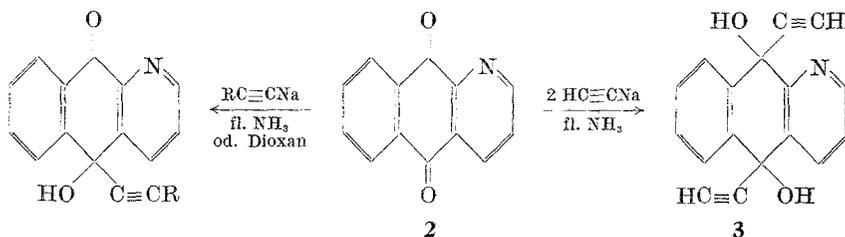
⁸ F. H. Gerhard und C. S. Hamilton, J. Amer. chem. Soc. **66**, 479 (1944).

⁹ G. R. Clemo und G. W. Driver, J. chem. Soc. [London] **1945**, 829.

Tabelle 1. Erhaltene Benzol[*g*]chinolin-derivate

-10-oxo-5,10-dihydro- benzol[<i>g</i>]chinolin	Eigenschaften	Schmp., °C (Ausb., % d. Th.)	Darstellungs- methode	Summenformel	Analysen		
					C	H	N
5-Hydroxy-5-äthynyl- (1a)	gelbliche Nadeln (Benzol/Petroläther)	175° (64)	a	C ₁₃ H ₉ NO ₂	Ber. 76,58, Gef. 77,08,	3,86, 4,07,	5,95, 5,73.
5-Hydroxy-5-phenyl- äthynyl- (1b)	lange, farblose Nadeln, die beim Liegen grün werden (Dioxan/Wasser)	188° (45)	a, b	C ₂₁ H ₁₃ NO ₂	Ber. 81,01, Gef. 81,20,	4,21, 4,20,	4,50, 4,63.
5-Hydroxy-5-[dimethyl- aminopropynyl]- (1c)	beigefarbene, verfilzte Nadeln (Wasser/Methanol 10:1)	144—145° (19)	a	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	Ber. 73,95, Gef. 74,50,	5,52, 5,70,	9,58, 9,30.
5-Hydroxy-5-[methoxy- propynyl]- (1d)	farblose, verfilzte Nadeln, die sich beim Liegen schwach grün färben (Toluol)	198—199° (16)	a	C ₁₇ H ₁₃ NO ₃	Ber. 73,11, Gef. 73,04,	4,69, 4,50,	5,02, 5,10.
Di-Addukt							
5,10-Dihydroxy-5,10- diäthynyl-5,10-dihydro- benzol[<i>g</i>]chinolin (3)	gelbliche Nadeln (Benzol, kalt umgelöst) > 50° Zersetzung	211° (17)	a	C ₁₇ H ₁₁ NO ₂	Ber. 78,17, Gef. 78,55,	4,24, 4,36,	5,36, 5,34.

lagerung im molaren Verhältnis 2:1 zum 5,10-Diäthynyl-5,10-dihydroxy-5,10-dihydro-benzo[*g*]chinolin (**3**) ein. Die monosubstituierten Acetylen-derivate (Phenylacetylen, Dimethylaminopropyn und Methoxypropyn) ergaben unter den gleichen Reaktionsbedingungen und auch beim Äthinieren in Dioxan bei 100° nur Monoanlagerungsprodukte (**1 b — d**).



- 1 a:** R = H
b: R = C₆H₅
c: R = CH₂N(CH₃)₂
d: R = CH₂OCH₃

Das Acetylid-Anion R — C ≡ C[⊖] soll nach theoretischen Überlegungen aufgrund von Mesomerieeffekten (das N-Atom im 5,10-Dioxo-5,10-dihydro-benzo[*g*]chinolin verhält sich wie ein Substituent, der einen + E-Effekt ausübt) in die 5-Stellung des Chinons eintreten⁵. Für die Bildung von Monoaddukten bei *substituierten* Acetylen-derivaten gibt es zwei Gründe: Beim Arbeiten in flüssigem Ammoniak ist einmal die Löslichkeit der sich bildenden Alkalisalze zu gering, um noch eine weitere Äthinierung zuzulassen, zum anderen reicht die Nucleophilie der substituierten Alkyne nicht aus, die durch Mesomerieeffekte blockierte Carbonylgruppe der 10-Stellung anzugreifen. So bleibt die Äthinierung mit monosubstituierten Acetylen-derivaten auch beim Arbeiten in Dioxan bei 100° auf der Stufe der Monoaddukte stehen.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit; R. Neumann dankt besonders für ein gewährtes Stipendium.

Experimenteller Teil

Darstellung der Äthinierungsprodukte

Methode a:

Unter Rühren wird aus 0,05 g-Atom Li bzw. Na in 300 ml flüss. NH₃ bei — 35 bis — 40° unter der katalyt. Wirkung von 100—150 mg kristallwasserhaltigem Eisen(III)-nitrat das Lithium- bzw. Natriumamid hergestellt. Ist die Blaufärbung verschwunden, gibt man die Lösung von 0,025 Mol des monosubstituierten Alkyns in wenig absol. Tetrahydrofuran hinzu, rührt noch ca. 1 Stde. und trägt dann portionsweise 0,02 Mol festes 5,10-Dioxo-5,10-dihydro-benzo[*g*]chinolin (**2**) ein. Die erhaltene Suspension wird bis zu 24 Stdn. gerührt (bei einer Badtemp. von — 35 bis — 40°). Im Anschluß neutralisiert man

mit 0,1 Mol festem NH_4Cl und verdampft das Ammoniak. Der Rückstand wird mit Benzol extrahiert, das Benzol im Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt aus dem in der Tab. 1 angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Beim Äthinieren mit Acetylen leitet man solange in die Lösung des Alkali-metalls in fl. NH_3 Acetylgas ein, bis die blaue Lösungsfarbe verschwunden ist.

Methode b

In 50 ml absol. Dioxan trägt man 0,04 Mol Lithiumamid ein, tropft 0,04 Mol des substituierten Alkyns hinzu und kocht solange unter Feuchtigkeitsaus-schluß und Rückfluß, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Nach Zugabe von 0,02 Mol 5,10-Dioxo-5,10-dihydro-benzo[*g*]chinolin (2) (aufgeschlämmt in 50 ml absol. Dioxan) erwärmt man 15 Stdn. auf 100° , zieht das Lösungs-mittel i. Vak. ab und versetzt den Rückstand mit 200 ml Wasser. Nach Ab-saugen wäscht man den Rückstand neutral und kristallisiert aus dem in der Tab. angegebenen Lösungsmittel um.