

Phenazine, 3. Mitt.:

N-(o-Aminophenyl)-benzo[*a*]phenazin-5-amin, das vermeintliche „Dihydronaphthodiphenazin“ *Kehrmanns*, und seine Derivate

Von

R. Ott, P. Kajtna und R. Lachnit

Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Graz, Österreich

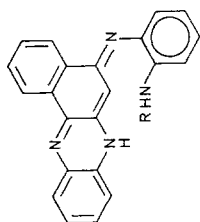
(Eingegangen am 11. Dezember 1975)

*Phenazines III: N-(o-Aminophenyl)-benzo[*a*]phenazin-5-amine, the Supposed “Dihydronaphthodiphenazine” of Kehrmann, and its Derivatives*

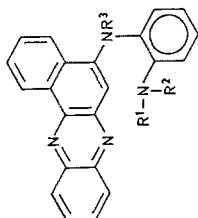
The “dihydronaphthodiphenazine” of *Kehrmann*, which is according to *Badger* and *Pettit* reported to be “14-o-aminophenyl-13,14-dihydro-5,8,13,14-tetraaza-6,7-benzopentaphene”, is N-(o-aminophenyl)-benzo[*a*]phenazin-5-amine. This was proved by chemical and spectroscopic investigations. The structures of the derivatives prepared by *Badger* and *Pettit* are also corrected and the acetylation processes are cleared up.

Wie berichtet¹, entsteht bei der Umsetzung von 1,4-Naphthochinon, seines 2-Hydroxy-, 2-Methoxy- und 2-(2-Methoxyanilino)-derivats mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung neben Benzo[*a*]phenazin-5-ol (**1 a**) u. a. eine in NaOH unlösliche, gelbe Verbindung; deren Struktur ist zur Klärung des Mechanismus der Reaktion von Interesse.

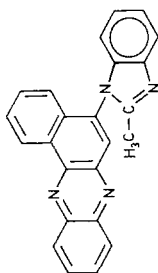
Nach Elementaranalyse, Elektronenspektrum, R_f -Wert und allen übrigen Eigenschaften ist sie identisch mit einer gelben Substanz, die *Kehrmann*² aus 6-Chlor-benzo[*a*]phenazin-5-ol (**1 b**) und o-Phenylendiamin in geschmolzenem Naphthalin, neben Fluorindin, erhielt und auf Grund dieser Synthese für „Dihydronaphthodiphenazin“ (5,16-Dihydrobenzo[*a*]chinoxalino[2,3-*c*]phenazin, **2**) gehalten hatte. Nach *Badger* und *Pettit*³ soll — wie ihre Arbeiten über mehrkernige, heterocyclische Systeme ergaben — eine Dihydroverbindung dieser Struktur nicht beständig und die *Kehrmanns*che Substanz auf Grund ihrer eingehenden Untersuchung „14-o-Aminophenyl-13,14-dihydro-5,8,13,14-tetraaza-6,7-benzopentaphen“ (16-o-Aminophenyl-5,16-dihydrobenzo[*a*]-



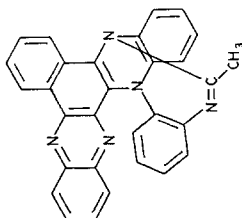
IV : R=H
 IV a : R=SO₂C₆H₄CH₃
 IV b : R=COCH₃



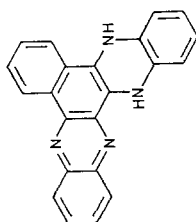
4 : R¹=R²=R³=H
 4 a : R¹=SO₂C₆H₄CH₃, R²=R³=H :
 4 b : R¹=COCH₃, R²=R³=H
 4 c : R¹=R²=COCH₃, R³=H
 4 d : R¹=R²=R³=COCH₃



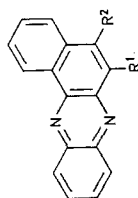
6



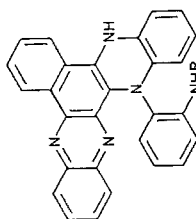
5



2



1 : R¹=R²=H
 1 a : R¹=H, R²=OH
 1 b : R¹=Cl, R²=OH
 1 c : R¹=H, R²=OCOCCH₃



3 : R=H
 3 a : R=SO₂C₆H₄CH₃
 3 b : R=COCH₃

chinoxalino[2,3-*c*]phenazin, **3**) sein. Die Bildung einer Verbindung mit der Struktur **3** unter den milden Bedingungen unserer Umsetzungen (Wasserbadtemperatur, Essigsäurelösung) schien uns noch weniger wahrscheinlich als bei der Reaktion von *Kehrmann*², für die *Badger* und *Pettit* auch einen Mechanismus³ angeben; zwar könnte sie analog über das entstandene Benzo[*a*]phenazin-5-ol (**1 a**) erfolgen: die Verbindung wird jedoch auch bei längerem Erhitzen von **1 a** mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig bei Wasserbadtemperatur nicht gebildet, wohl aber in der Schmelze der beiden Komponenten bei 280°; demnach kann **1 a** nicht Zwischenprodukt bei den eingangs genannten Umsetzungen sein. Die Elementaranalysen gestatten nicht, zwischen Formel **2** (C₂₂H₁₄N₄) und **3** (C₂₈H₁₉N₅) zu entscheiden* (um so mehr als die Werte infolge der Schwerverbrennbarkeit der Substanz ziemlich streuen) und die Analysenwerte der von *Badger* und *Pettit* zum Strukturbeweis hergestellten Derivate entsprechen nur unter Annahme von 1 mol Kristallwasser bzw. 1½ und 2 mol Kristallalkohol.

All dies war Anlaß, uns eingehender mit dieser Verbindung zu beschäftigen. Unsere Untersuchungen zeigen, daß sie N-(2-Aminophenyl)-benzo[*a*]phenazin-5-amin (**4**) ist; demnach kommen auch allen ihren von *Badger* und *Pettit*³ hergestellten Abkömmlingen andere Summen- und Strukturformeln zu (statt **3 a**, **3 b** und **5** nunmehr **4 a**, **4 b** und **6**): das Massenspektrum von **4** ergab ein Molekulargewicht von 336 (somit Summenformel C₂₂H₁₆N₄, auf welche auch alle bisherigen Elementaranalysenwerte am besten stimmen). Das IR-Spektrum bestätigt die Anwesenheit der NH- und NH₂-Gruppe. Bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure im Bombenrohr entsteht **1 a** und daneben **1 b**, bei der Zinkstaubdestillation Benzo[*a*]phenazin (**1**). Das Elektronenspektrum zeigt in Bandenlage und Extinktion Ähnlichkeit mit jenem von **1 a**; die von *Badger* und *Pettit*³ bei dieser Verbindung, ihrem Acetyl- und Sulfonylderivat beobachtete Rotverschiebung der langwelligen Bande in Lösungsmitteln mit höherer Dielektrizitätskonstante steht im Einklang mit der Möglichkeit tautomerer Formen (**IV** bzw. **IV a**, **IV b**) dieser Struktur. Ebenso ist die von *Badger* und *Pettit* durchgeführte Oxidation mit Wasserstoffperoxid, die Benzo[*a*]chinoxalino[2,3-*c*]phenazin gibt, sowie die Alkalilöslichkeit des Tosylderivats, damit vereinbar.

Die Entstehung von **4** in der Schmelze von **1 a** und *o*-Phenylendiamin ist demnach eine einfache Kondensation unter Wasserabspaltung; hingegen muß bei der *Kehrmanns*chen Synthese aus **1 b** auch ein Austausch des Chloratoms durch ein Wasserstoffatom stattfinden,

* *Badger* und *Pettit*³ behaupten aber, daß die Wiederholung der Analysen zeigte, daß Formel **2** nicht zutrifft.

was bei der gleichzeitigen Bildung von Benzochinoxalinophenazin und Fluorindin, wobei Wasserstoff entstehen muß, durchaus möglich erscheint*.

Die von den genannten Autoren erhaltenen Analysenwerte der Derivate stimmen auf die neuen Summenformeln nunmehr ohne Kristallwasser bzw. -alkohol, ausgenommen beim Acetylderivat. Wir haben daher die Acetylierungen von *Badger* und *Pettit*³ nachgearbeitet und stellten dabei fest, daß entgegen deren Angaben bei Anwendung von Acetylchlorid in Pyridin dieselbe Verbindung (*DC*, Elektronenspektrum) entsteht wie bei kurzem Kochen (5 Min.) in Acetanhydrid. Ihre Analysenwerte stimmen bei entsprechender Trocknung mit der Summenformel von **4 b** (ohne Kristallalkohol) überein. Das aus Acetanhydrid ausfallende Reaktionsprodukt ist jedoch weniger rein und enthält lt. *DC* in geringer Menge drei weitere Substanzen. Bei zunehmender Reaktionsdauer werden diese auf Kosten von **4 b** in vermehrtem Maße gebildet: nach 1—2 Stdn. findet man in der Reaktionslösung nur mehr die drei anderen Substanzen in etwa gleicher Menge. Durch fraktionierte Kristallisation bzw. präparative *DC* konnten sie getrennt werden; wie die weiteren Untersuchungen und spektroskopischen Befunde ergaben, sind dies das Diacetyl- und das Triacetylderivat **4 c** bzw. **4 d** sowie das 5-(2-Methyl-1-benzo[*d*]imidazolyl)-benzo[*a*]phenazin (**6**). Letzteres ist nach Analyse und Eigenschaften identisch mit der von *Badger* und *Pettit*³ bei der Acetylierung mit Acetanhydrid erhaltenen, aus Pyridin umkristallisierten Verbindung, der sie die Struktur **5** zuordneten. Umkristallisieren (auch mit ½stdg. Kochen) aus Pyridin verwandelt **4 b** jedoch nicht in **6**. Wohl aber kristallisiert **6** nach 8stdg. Acetylieren direkt aus der Reaktionslösung, die daneben aber noch **4 d** enthält. Einfacher und reiner wird **6** jedoch durch Schmelzen von **4 b** erhalten**. Die Einwirkung von siedendem Acetanhydrid auf **4** verläuft demnach weitgehend analog der auf o-Phenylendiamin und seine N-Substitutionsprodukte⁶, wobei jedoch hier auch das Triacetylderivat erhalten wurde.

Die Struktur dieser Verbindungen, insbesondere die Stellung der Acetylgruppen im Diacetylderivat, geht vor allem aus den Elektronenspektren hervor: Während die längstwellige Bande bei **4** und **4 b** ähnlich wie bei **1 a** breit ist und bei etwa 450 nm liegt, zeigt sie bei **4 c**, **d**

* Einen ähnlichen Fall, den Ersatz eines Chloratoms durch ein Wasserstoffatom haben *VanAllan* und Mitarb.⁴ bei der Umsetzung des 2,3-Dichlornaphthochinons mit p-Nitroanilin beobachtet.

** Wie thermogravimetrische Untersuchungen zeigten, wird knapp nach dem Schmp. 1 Mol H₂O abgespalten. Dies entspricht der Benzimidazolsynthese aus Monoacetyl-o-phenylendiamin und seinen N-Substitutionsprodukten^{5 a}.

Tabelle 1. *Elektronenspektren: Absorptionsmaxima λ in nm (log ϵ)*

4	A	242 (4,58)	270 (4,50)	311 (4,42)	322 (4,41)	447 (4,05)
	B	233 (4,60)	271 (4,45)	316 (4,43)		464 (4,06)
4 b	A	232 (4,60)	270 (4,56)		323 (4,40)	451 (4,11)
	B	233 (4,56)	270 (4,47)		326 (4,38)	468 (4,09)
1 c	C	223 (4,62)	278 (4,68)		358 s (3,84)	404 (4,09)
4 c	A	226 (4,72)	282 (4,58)		363 s (3,82)	402 (4,09)
	B	225 (4,67)	284 (4,58)		368 s (3,81)	405 (4,09)
4 d	A	225 (4,71)	284 (4,59)		366 s (3,83)	406 (4,10)
	B	223 (4,63)	285 (4,59)		368 s (3,82)	407 (4,11)
6	A	226 (4,69)	279 (4,68)		358 s (3,83)	399 (4,13)
	B	223 (4,71)	280 (4,71)		364 s (3,87)	401 (4,16)

A = Dioxan, B = Dioxan/Wasser 1 : 1, C = Methanol; s = Schulter.

und **6** wie bei 5-Acetoxyphenazin (**1 c**) (wegen des Fehlens der Tautomerie) Feinstruktur, liegt um 400 nm und wird in Lösungsmitteln mit höherer Dielektrizitätskonstante nicht nach längeren Wellen verschoben (Tab. 1).

Wie erwähnt, geht **4 b** beim Umkristallisieren aus Pyridin nicht in **6** über, es wird daraus aber in einer anderen Kristallform erhalten: Diese Kristalle enthalten, wie spektrophotometrische, quantitative gaschromatographische und thermogravimetrische Untersuchungen ergaben, etwas mehr als $\frac{1}{2}$ mol Pyridin/mol **4 b**. Sie unterscheiden sich kaum im Schmp. (auch bei raschem Aufheizen, z. B. Fus-o-mat 100°/min), deutlich aber durch das Festkörper-IR-Spektrum im NH- und CO-Bereich*, nicht jedoch in Lösung, ebenso nicht in den Banden des Elektronenspektrums, sondern nur in deren Intensität. Bemerkenswert erscheinen der unstöchiometrische, aber konstante Gehalt an Pyridin und die Festigkeit, mit der dieses gebunden wird: Nach Erhitzen bis 80° bei 0,01 Torr über P₂O₅ durch 3 Tage bleibt der Pyridingehalt unverändert, erst bei 120—130° und 0,001 Torr fällt er ab; bei 1 Atm. wird Pyridin erst zwischen 170—200° unter Energieaufnahme abgegeben. Alle diese Befunde sprechen für eine Einschlußverbindung, wie solche auch mit unstöchiometrischen Verhältnissen bekannt sind⁸. Ebenso deuten die bei den anderen genannten Verbindungen beobachteten Kristallisate mit schwer entfernbaren Lösungsmittelmolekülen (siehe auch **4 c**) darauf hin, daß diese Gruppe von Verbindungen zur Bildung von Einschlußverbindungen neigt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: *Kofler*-Mikroheiztisch (unkorr.), falls nichts anderes angegeben. Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgel Merck, Schicht 0,4 (präparativ 1 mm), 2 Stdn. bei 120°, Laufmittel: Benzol/Chloroform/Methanol (50 : 50 : 10). Identifizierung der Flecken: 1. durch Farbe bei Tageslicht; 2. Fluoreszenz unter der Analysenquarzlampe (UV); 3. Farbe nach Besprühen mit konz. H₂SO₄ (S). — Elektronenspektren: Perkin-Elmer-UV-VIS-Spektrophotometer 402; IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Gitterspektrophotometer 225; KBr-Preßlinge, Banden in cm⁻¹; Dr. A. *Fuchsgruber*** — Massenspektren (MS): Massenspektrometer AEI MS 20; Doz. Dr. H. *Sterk*, Inst. f. Org. Chemie, Univ. Graz**. — Thermograv. Analysen (TG/DTG/DTA): Mettler Thermoanalyser 2; Temp. Anstieg 4°/min, N₂-Atmosph., Referenz Al₂O₃; Dr. E. *Baumgartner* und Dr. F. *Birkner*, Inst. f. Anorg. und Anal. Chem, Univ. Graz**. — Gaschromatographische Untersuchungen (GC): Perkin-Elmer F 21 bzw. Modell 900, Dr. W. *Lindner***.

* Vgl. Schmelzverhalten und IR-Spektren bei Polymorphie⁷.

** Für die Messung der Spektren bzw. die Durchführung und Auswertung der Analysen danken wir den genannten Herren.

N-(*o*-Aminophenyl)-benzo[*a*]phenazin-5-amin (**4**)

1. Aus 1,4-Naphthochinon (0,1 Mol) und *o*-Phenylendiamin (0,1 Mol) nach *Ott*⁹.

Der unverküpfbare bzw. bei den Ansätzen in verd. Essigsäure der laugenunlösliche, gelbbraune Rückstand* wurde a) durch Extraktion, b) durch Säulenchromatographie gereinigt:

a) Der Rückstand wurde mehrfach mit 2*N*-HCl ausgekocht; zur Entfernung von Spuren **1 a** wurde die rote Lösung mit Äther ausgeschüttelt, mit NaOH alkalisch gemacht und dann **4** mit Äther extrahiert.

b) Aus der Lösung des Rückstandes in sied. Benzol (1,62 g in 400 ml) schieden sich nach mehrtäg. Stehen 0,3 g reines **4** ab. Die Mutterlauge wurde auf eine Al₂O₃-Säule (40 × 550 Merck, bas., Akt.-Stufe IV) gebracht und die Zonen mit Benzol durchgewaschen. Aus der gelben Hauptzone weitere 0,64 g **4**.

Aus Chlorbenzol orangegelbe Nadelchen, Schmp. 263—266°; aus Aceton gelbe Nadeln, Schmp. 270° [Lit.: 263° (Alkohol/Benzol)², 272° (CHCl₃)³]. *R_f* 0,65, orangegelb, UV: dunkelgelb, *S*: grün.

C₂₂H₁₆N₄ (336,4). Ber. C 78,55, H 4,79, N 16,66.

Gef. C 78,27, 78,79, 78,55, 78,23, H 4,70, 4,69, 4,98, 4,86, N 15,67, 15,73, 16,39.

MG = 336 (massenspektroskopisch).

4 ist mäßig löslich in heißem Äther, Aceton (gelbe Nadeln), in Benzol (goldgelbe Plättchen), leicht löslich in Chlorbenzol (orangegelbe Nadeln). Unter Salzbildung in heißer, verd. HCl schwer, in Eisessig leicht mit roter Farbe löslich, Alkalien fällen die Base wieder aus. Beim Kuppeln der diazot. HCl-Lösung tritt Rotfärbung auf. Mit Phenanthrenchinon tritt in Eisessig keine Kondensation ein.

IR: 3435, 3383, 3304, 3200 (NH, NH₂); 3048 (aromat. CH); 1585 (NH₂), ab 1635 Phenazingerüst¹¹.

2. Aus **1 a** und *o*-Phenylendiamin.

0,24 g **1 a** und 0,21 g *o*-Phenylendiamin werden bis zum Entstehen einer dunkelroten Schmelze auf 280° erhitzt. Das Reaktionsprodukt besteht aus **4**, Fluorindin, 2,3-Diaminophenazin und wenig nichtumgesetztem **1 a**. Durch Extrahieren mit sied. Benzol erhält man **4** in goldbraunen Plättchen (Ausb. 0,10 g, 30% d. Th.).

Hydrolyse von 4

4 wurde mit 25proz. HCl im Bombenrohr 14 Stdn. auf 280° erhitzt. Mit NaOH stark alkalisch gemacht, kristallisierte das Na-Salz von **1 a** aus. Neutralisieren des Filtrates mit Essigsäure ergab dunkelrote Flocken eines Gemisches von **1 a** und **1 b**.

* Von diesem Rückstand wurde früher⁹ auf Grund seiner Eigenschaften (Lösungsfarbe in konz. H₂SO₄, Eisessig und heißer verd. HCl, Wiederfällbarkeit durch Lauge, teilweise Sublimieren bei vorsichtigem Erhitzen) sowie in Analogie zur Entstehung bei der Umsetzung von 2-Methoxy-*p*-benzochinon¹⁰ und *p*-Benzochinon⁹ mit *o*-Phenylendiamin angenommen, daß es sich um 2,3-Diaminophenazin handelt. Erst *DC*-Untersuchungen¹ zeigten, daß dieser Rückstand das in allen genannten Eigenschaften dem 2,3-Diaminophenazin gleichende **4** ist.

Zinkstaubdestillation von 4

Beim Erhitzen von 1 Teil **4** mit 15 Teilen Zn-Staub entstand ein gelbrotes Destillat, bestehend aus **1** und etwas unverändertem **4**.

Dihydrochlorid von 4

$C_{22}H_{16}N_4 \cdot 2 HCl$ (nicht $C_{28}H_{19}N_5 \cdot 2 HCl \cdot H_2O^3$)

Ber. C 64,56, H 4,43. Gef.* C 64,9, H 4,65.

p-Toluolsulfonylderivat 4 a

$C_{29}H_{22}N_4O_2S \cdot C_2H_5OH$ (nicht $C_{35}H_{25}N_5O_2S \cdot 2 C_2H_5OH^3$)

Ber. C 69,38, H 5,26, N 10,45. Gef.* C 69,8, H 5,3, N 10,2.

$C_{29}H_{22}N_4O_2S$ (nicht $C_{35}H_{25}N_5O_2S \cdot C_2H_5OH^3$)

Ber. C 71,00, H 4,52, N 11,42. Gef.* C 70,8, H 4,7, N 11,25.

*Acetylierung von 4**a) Mit Acetylchlorid (vgl. ³)*

Die Lösung von 0,5 g **4** in 300 ml $CHCl_3$ wird mit 2 g CH_3COCl und 5 ml Pyridin 30 Min. zum Sieden erhitzt. Versetzen mit 40 ml Wasser + 10 ml 2N-HCl und Verdampfen des $CHCl_3$ ergeben 0,56 g reines **4 b** (100%).

b) Mit Acetanhydrid (vgl. ³)

Kurzes (3 Min.) Kochen von 0,5 g **4** in 10 ml Ac_2O : hellgelbe Nadeln von **4 b** (65%), daneben geringe Mengen **4 c**, **4 d** und **6**.

Bei 2stdg. Kochen kristallisierten nach 3täg. Stehen 0,15 g hellgelbe Plättchen von **6**. Die Mutterlauge enthielt neben wenig **6** und **4 b** noch **4 c** und **4 d** und schied auf Zusatz von 10 ml Wasser nach 4täg. Stehen 0,14 g hellgelbe Kristalle ab (**4 c**, verunreinigt mit **6**).

Ein weiterer Ansatz wurde mittels präparativer DC aufgetrennt; Zone $R_f = 0,70$ eluiert mit $CHCl_3/Benzol$ 9 : 1 ergab 0,19 g (28%) **4 d**.

Wird 8 Stdn. zum Sieden erhitzt, kristallisiert **6** beim Erkalten aus; aus der Mutterlauge nach Stehenlassen **4 d** mit **6** verunreinigt.

N-(o-Acetamidophenyl)-benzo[a]phenazin-5-amin (4 b)

Aus Alkohol feine, gelbe Nadelchen, Schmp. (stark abhängig von Temperatursteigerung): 250—252° (Temperatursteigerung 4°/min) (Lit.³ 250—252°), 254,5 bis 254,9° (Fus-o-mat, 10°/min). R_f : 0,44, gelb, UV: orange, S: grün.

$C_{24}H_{18}N_4O \cdot C_2H_5OH$ (nicht $C_{30}H_{21}N_5O \cdot 1\frac{1}{2} C_2H_5OH^3$)

Ber. C 73,56, H 5,70, N 13,20. Gef.* C 73,8, H 5,3, N 13,0.

Getrocknet bei 95°/0,2 Torr über P_2O_5 , 4 Tage.

$C_{24}H_{18}N_4O$ (378,4). Ber. C 76,17, H 4,79, N 14,81.

Gef. C 76,37, H 4,85, N 14,72.

IR (KBr): 3390, 3275 (NH); 3055 (aromat. CH); 2920, 2850 (CH_3); 1668 (CO); ab 1624 Phenazingerüst¹¹. (CCl_4): 3435, 3310 (NH); 3060 (aromat. CH).

* Analysenwerte von *Badger* und *Pettit*³.

Aus Pyridin dunkelgelbe, rhombische Plättchen, Schmp. 250—252° (4°/min) nach Umwandlung der Plättchen in Nadeln zwischen 210—216°; 256,7° (Fus-o-mat 10°/min) mit Kristallumwandlung 204—210°.

Trocknung: sowohl bei Zimmertemp. wie bei 80°, 0,01 Torr, über P₂O₅/Paraffin mehrere Tage.

C₂₄H₁₈N₄O · ½ C₅H₅N (418,0). Ber. C 76,15, H 4,94, N 15,08.
Gef. C 75,84, 75,99, H 5,02, 5,08,
N 15,30, 15,30.

MG 378 (massenspektroskopisch).

IR (KBr): 3335, 3265 (NH); 3055 (aromat. CH); 2920, 2850 (CH₃); 1642 (CO); ab 1624 Phenazingerüst¹¹. (CCl₄): 3435, 3310 (NH); 3060 (aromat. CH).

GC: 2 m Stahlsäule, 15% Tween 80 bzw. 15% Ucon Oil auf Chromosorb W-AW-DMCS; quantit. Auswertung: innerer Standard Cyclohexanon bzw. Diäthylketon; 0,59 ± 0,024 mol Pyridin/mol **4 b**.

TG/DTG/DTA: **4 b** aus Alkohol: zwischen 250° und 260° Gewichtsverlust 19,2 mg (1,06 mmol H₂O)/mmol **4 b** unter Energieaufnahme.

4 b aus Pyridin: zwischen 170° und 200° Gewichtsverlust 44,2 mg (0,56 mmol Pyridin)/mmol **4 b** und zwischen 250°—260° 19,1 mg (1,06 mmol H₂O)/mmol **4 b**, beides unter Energieaufnahme. Identifizierung des entweichenden Pyridins IR-spektroskopisch in nachgeschalteter Gaszelle*.

N-(*o*-Acetamidophenyl)-5-benzo[*a*]phenazinylacetamid (**4 c**)

a) Reinigung durch Umkristallisieren aus Essigsäure, hellgelbe Plättchen, Schmp. 156°. *R_f* 0,50, hellgelb, UV: dunkelblau, *S*: braunrot.

C₂₆H₂₀N₄O₂ · CH₃COOH. Ber. C 69,91, H 5,04, N 11,65.
Gef. C 69,51, H 5,07, N 11,62.

IR: 3342 (NH); 3057 (aromat. CH); 2920, 2850 (CH₃); 2600 (OH), 1708 (CO) (Essigsäure); 1683, 1658 (CO).

GC: 2 m Stahlsäule, BAS auf Chromosorb W-AW-DMCS. Essigsäure qualitativ nachgewiesen.

b) Herauslösen von **4 c** mit Alkohol und Absaugen von **6**. Aus Äthanol/H₂O feine gelbe Nadeln, Schmp. 156°; lösl. Äthanol, CHCl₃; konz. H₂SO₄ löst mit roter Farbe.

C₂₆H₂₀N₄O₂. Ber. C 74,27; H 4,79, N 13,32.
Gef. C 74,21, H 5,18, N 12,86.

IR: 3320 (NH); 3057 (aromat. CH); 2920, 2845 (CH₃); 1695, 1662 (CO).

N-Benzo[*a*]phenazin-5-yl-*N*-(*o*-diacetylaminophenyl)acetamid (**4 d**)

Aus Dioxan/Wasser hellgelbe Plättchen, Schmp. 266°, lösl. in Dioxan, CHCl₃, schwer in Äthanol; konz. H₂SO₄ löst rot, dann gelb. *R_f* 0,70, hellgelb, UV: hellblau, *S*: braunrot.

C₂₈H₂₂N₄O₃. Ber. C 72,72, H 4,79, N 12,11. CH₃CO 27,92.
Gef. C 72,20, H 4,96, N 11,79. CH₃CO 27,53.

IR: 3070, 3055, 3035 (aromat. CH); 2930, 2850 (CH₃); 1715, 1708, 1690 (CO).

* Beschreibung der Apparatur bei *Birkner*¹².

5-(2-Methyl-1-benzof[b]imidazolyl)-benzo[a]phenazin (6)

a) Durch längeres Erhitzen von **4** in sied. Ac_2O . Reinigung durch Umkristallisation aus Ac_2O oder Dioxan/Wasser (hellgelbe Plättchen).

b) Aus der Schmelze von **4 b**.

4 b wird 3 Min. auf Schmelztemp. erhitzt und der pulv. Schmelzrückstand bei 0,2 Torr und 200° sublimiert (Nädelchen), Ausb. 42%, Schmp. 261° (Lit. ³ 266°); sublimiert ab 195° ; löslich in Äthanol, $CHCl_3$, Eisessig; konz. H_2SO_4 löst rot. R_f 0,63, hellgelb, UV: hellblau, S: braunrot.

$C_{24}H_{16}N_4$ (nicht $C_{30}H_{19}N_5^3$). Ber. C 79,98, H 4,47, N 15,55.

Gef.* C 79,9, H 4,2, N 15,1.

C 79,99, H 4,64, N 15,42.

IR: 3055, 3035 (aromat. CH); 2920, 2850 (CH_3).

Literatur

- ¹ R. Ott und R. Lachnit, Mh. Chem. **104**, 15 (1973).
- ² F. Kehrman, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2390 (1923).
- ³ G. M. Badger und R. Pettit, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1877.
- ⁴ J. A. VanAllan, G. A. Reynolds und R. E. Adel, J. Org. Chem. **28**, 524 (1963), Fußnote (4); J. A. VanAllan und G. A. Reynolds, J. Org. Chem. **28**, 1019 (1963).
- ⁵ R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, Vol. 5. a) S. 274, b) S. 278. New York: Wiley.
- ⁶ M. A. Phillips, J. chem. Soc. [London] **1928**, 172, 2393; **1929**, 2820; **1930**, 1409, vgl. auch ^{5b}.
- ⁷ M. Kuhnert-Brandstätter und R. Ulmer, Sci. pharm. **41**, 203 (1973); M. Kuhnert-Brandstätter und E. Junger, Spektrochim. Acta **23 A**, 1453 (1967).
- ⁸ D. E. Palin und H. M. Powell, J. chem. Soc. [London] **1948**, 815; vgl. auch Einschlußverbindungen mit Pyridin: W. Baker, R. F. Curtis und J. F. W. McOmie, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1774.
- ⁹ R. Ott, Mh. Chem. **90**, 827 (1959).
- ¹⁰ H. Hillemann, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 34 (1938).
- ¹¹ J. F. Corbett, Spektrochim. Acta **20**, 1665 (1964).
- ¹² F. Birkner, Diss. Univ. Graz 1975.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. R. Ott
 Institut für Pharmazeutische Chemie
 Universität Graz
 Universitätsplatz 1
 A-8010 Graz
 Österreich