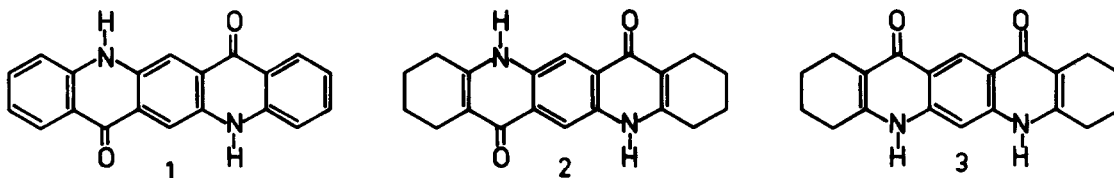


SYNTHESE VON OCTAHYDRO-DIBENZOPHENANTHROLIN-DIONEN UND EINES DODECAHYDRO-DICHIN[2,3-a;2',3'-c]ACRIDIN-TRIONS

Günter Ege und Christoph Freund

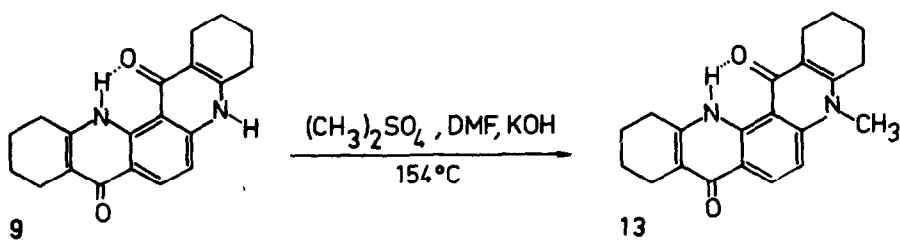
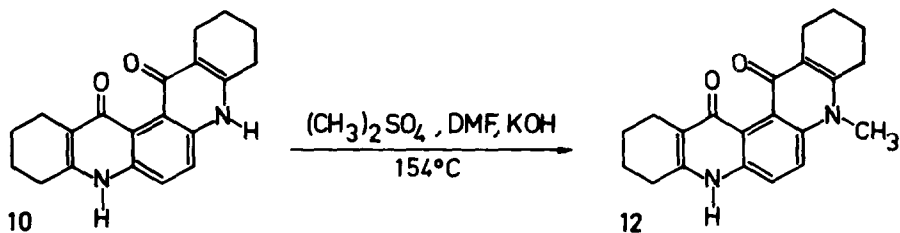
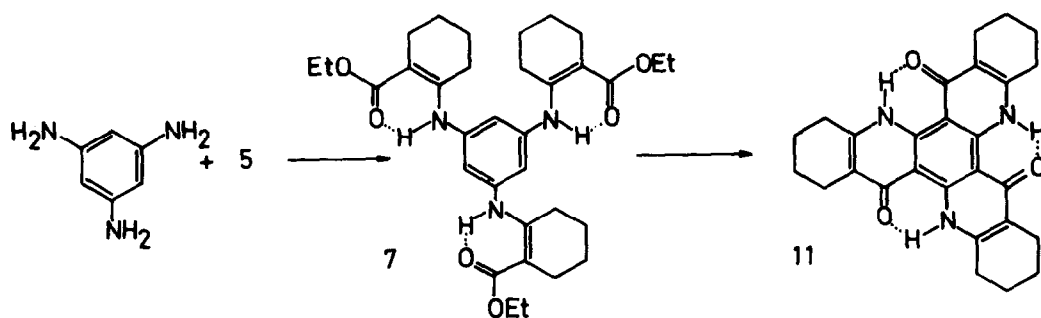
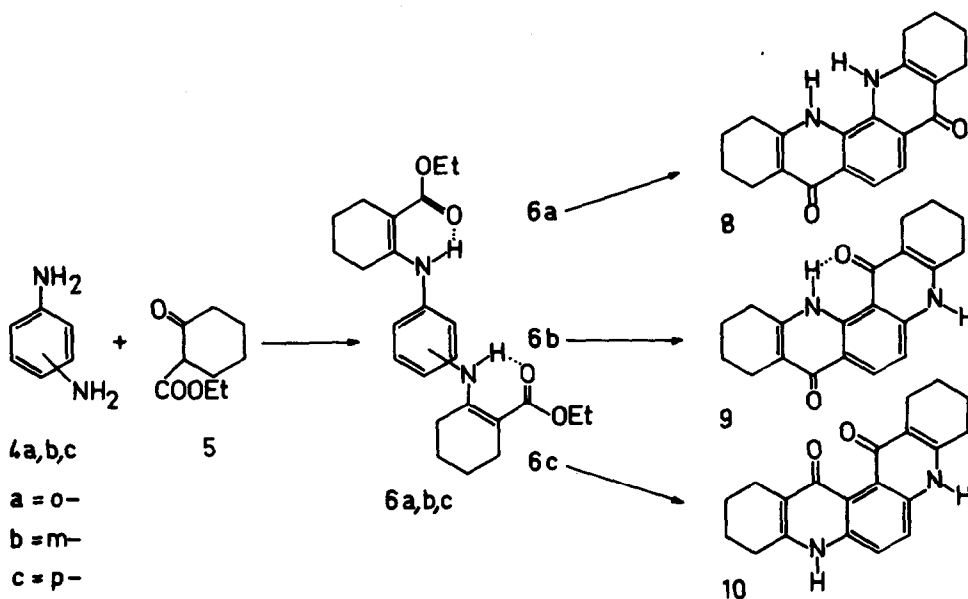
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

"Lin-trans-Chinacridon" 1 ist als Pigmentviolett 19 ein industriell hergestellter Pigmentfarbstoff. Eine mögliche Vorstufe dazu ist das hydrierte Chin[2,3-b]acridin-7,14-dion 2, das mit Luft unter Vakuum- und Pyrolysebedingungen in 1 übergeführt werden kann¹⁾. Auch das zu 2 isomere Chin[3,2-b]acridin-12,14-dion 3 kann auf diese Weise dehydriert werden¹⁾.



Wir stellten die zu 2 und 3 noch möglichen und bisher unbekanntenen drei Isomeren 8, 9, 10 sowie das Dodecahydro-dichin[2,3-a;2',3'-c]acridin-6,12,18-trion 11 aus neuen Vorstufen 6a-c bzw. 7 her.

Überträgt man die Kondensation von Anilin mit Ethyl-2-oxo-cyclohexancarboxylat 5²⁾ (20°C, 20 mbar, mehrere Tage über Phosphorpentoxid) auf die drei Phenylen-diamine 4a-c, so erhält man die entsprechenden Diethyl-2,2'-bis(phenylendiimino)cyclohexen-1-dicarboxylate 6a-c. Analog ergab die Kondensation von sym-Triaminobenzol mit 5 Triethyl-2,2',2''-tris(1,3,5-triiminophenyl)cyclohexen-1-tricarboxylat 7. Die Ester 6a-c und 7 zeigen im ¹H-NMR (CDCl₃) konzentrations-unabhängige NH-Signale, was auf intramolekulare Wasserstoffbrücken hindeutet.



Die Ester 6a-c und 7 lassen sich in siedendem Diphenylether mit Stickstoff als Schutzgas unter Abspaltung von Ethanol cyclisieren.

Von analogen Bis(phenylen)anthranilsäuren ist bekannt³⁾, daß bei ihrer Cyclisierung stets anguläre Produkte gebildet werden.

So cyclisieren die Ester 6a-c zu Octahydro-dibenzo[b,j][1,10]phenanthrolin-5,8-dion 8, Octahydro-dibenzo[b,j][1,7]phenanthrolin-8,14-dion 9 und Octahydro-dibenzo[b,j][4,7]phenanthrolin-13,14-dion 10, während 7 das Trion 11 ergibt. Daß bei der Cyclisierung von 6b das anguläre Phenanthrolin-dion 9 und nicht lineares 3 entsteht, läßt sich aus der o-Kopplung mit $^3J=7\text{Hz}$ der beiden benachbarten aromatischen Protonen und der Nichtäquivalenz der NH-Protonen mit $\delta=9.43$ und 10.7 ppm (in AsCl_3) ableiten. In Übereinstimmung hiermit erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum von 9 für die C-Atome der CO-Gruppen zwei getrennte Signale (Tabelle).

Die Bildung von 10 und nicht von 2 aus dem Ester 6c läßt sich aus den spektroskopischen Daten von 10 nicht folgern. Dies gelang jedoch am N-Monomethylderivat 12⁴⁾, das durch Methylieren von 10 mit Dimethylsulfat in DMF/KOH bei 150°C in einer der Methylierung von Acridon zu N-Methylacridon analogen Reaktion entsteht⁵⁾. In 12 sind die beiden aromatischen Protonen konstitutop⁶⁾, was im ^1H -NMR ein AB-System mit der Kopplungskonstanten $^3J=9.6$ Hz (aromatische ortho-Protonen) zur Folge hat.

Ebenso läßt sich 9 am nicht verbrückten N-Atom unter Bildung von 13⁴⁾ methylieren. Dagegen mißlang die Methylierung von 8 und 11; hierfür dürften sterische Gründe verantwortlich sein (vgl. 13).

Die Dione 8,9 und 10 sowie das Trion 11 sind farblose, hochschmelzende Verbindungen (Tabelle). Während die Dione 8-10 in Lösungsmitteln wie Chloroform oder Ethanol schwer löslich sind, ist das Trion 11 als perchelatisierte Spezies bereits in Chloroform löslich. Die Perchelatisierung in 11 findet in der konzentrationsunabhängigen Tieffeldverschiebung der NH-Protonen ($\delta=15.05$, CDCl_3) ihren Ausdruck.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für Chemikalien.

Tabelle

Ausb. %	Schmp. °C	Spektroskopische Daten (δ -Werte bezogen auf TMS)
<u>6a</u> 53	86-88 (Methanol)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.28 (t, 6H) 1.58 (m, 8H) 2.25 (m, 8H) 4.15 (q, 4H) 7.10 (s, 4H) 10.25 (s, 2NH).
<u>6b</u> 68	73-74 (Ethanol)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.28 (t, 6H) 1.60 (m, 8H) 2.33 (m, 8H) 4.17 (q, 4H) 6.66-7.36 (m, 4H) 10.69 (m, 2NH)
<u>6c</u> 77	166-169 (Methanol)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.28 (t, 6H) 1.60 (m, 8H) 2.33 (m, 8H) 4.18 (q, 4H) 6.99 (s, 4H) 10.67 (s, 2NH)
<u>7</u> 49	98-99 (Methanol)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.28 (t, 9H) 1.58 (m, 12H) 2.33 (m, 12H) 4.18 (q, 6H) 6.40 (s, 3H) 10.66 (s, 3NH)
<u>8</u> 82	400-403 a)	$^1\text{H-NMR}$ (AsCl_3) ^b : 1.90 (m, 8H) 2.73 (m, 4H) 3.07 (m, 4H) 8.23 (s, 2H) 11.40 (s, 2NH) $^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOH) ^c : 168.23 UV (H_2SO_4) ^d : 312 (4000), 281 (41700), 272 (25900)
<u>9</u> 92	340-343 a)	$^1\text{H-NMR}$ (AsCl_3) ^b : 1.95 (m, 8H) 2.70 (m, 2H) 2.97 (m, 4H) 3.23 (m, 2H) 7.97 (d, $^3\text{J}=7\text{Hz}$, 1H) 8.60 (d, $^3\text{J}=7\text{Hz}$, 1H) 9.43 (s, 1NH) 10.70 (s, 1NH) $^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOH) ^b : 173.54, 167.34 UV (H_2SO_4) ^d : 325 (13700), 312 (17700), 275 (89100)
<u>10</u> 100	346 a)	$^1\text{H-NMR}$ (AsCl_3) ^b : 1.90 (m, 8H) 2.74 (m, 4H) 3.03 (m, 4H) 8.23 (s, 2H) 11.60 (s, 2NH) $^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOH) ^c : 175.05 UV (H_2SO_4) ^d : 340 (7500) Schulter, 302 (11800), 252 (29800)
<u>11</u> 94	360 zers. (Pyridin)	$^1\text{H-NMR}$ (AsCl_3) ^b : 1.97 (m, 12H) 2.97 (m, 12H) 15.43 (s, 3NH) $^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOH) ^c : 174.29 UV (H_2SO_4) ^d : 372 (6000), 313 (15800), 277 (67000)
<u>12</u>	334-336 (DMF)	$^1\text{H-NMR}$ CF_3COOH : 2.08 (m, 8H) 3.10 (m, 8H) 4.33 (s, 3H) 7.12 (d, $^3\text{J}=9.6\text{Hz}$, 1H) 8.38 (d, $^3\text{J}=9.6\text{Hz}$, 1H) 14.37 (s, 1NH) $^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOH) ^c : 175.18, 173.17
<u>13</u>	318-320 (Methanol)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.83 (m, 8H) 2.65 (m, 4H) 2.75 (m, 4H) 3.68 (s, 3H) 7.12 (d, $^3\text{J}=9.5\text{Hz}$, 1H) 8.38 (d, $^3\text{J}=9.5\text{Hz}$, 1H) 14.37 (s, 1NH) $^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOH) ^c : 172.96, 167.13

a) Anilin, dann Propanol b) 90MHz Spektrum c) nur C von CO d) λ_{max} (ϵ)

Literaturverzeichnis

- 1) E.I. du Pont de Nemours and Co. (Erf. A.L. Nelson, US Pat. 2,133,071 (12. Mai 1964) C.A. 61, 7018G 1964).
- 2) B.K. Blount, W.H. Perkin jun. and S.G.P. Plant, J. Chem. Soc. 1929, 1975.
- 3) G.M. Badger und R. Pettit, J. Chem. Soc. 1952, 1874.
- 4) Eine Dimethylierung konnte unter den angegebenen Bedingungen nicht erreicht werden.
- 5) I.D. Postescu und D. Suci, J. prakt. Chem. 318, 515 (1976).
- 6) Zum Begriff "konstitutop" vgl. G. Ege, Naturwissenschaften 1971, 247.

(Received in Germany 5 July 1978; received in UK for publication 24 July 1978)