

Derivate des 1.3-Benzdioxols, 52 [1]

Darstellung und Reaktionen von 1.3-Dioxolo[4.5-b]phenazinen

Derivatives of 1,3-Benzdioxoles, 52 [1]

Preparation and Reactions of 1,3-Dioxolo[4,5-b]phenazines

Franz Dallacker* und Alfred Wagner

Abteilung Chemie für Mediziner der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Z. Naturforsch. **39b**, 936–949 (1984); eingegangen am 3. Februar 1984

o-Nitrohalogenbenzenes, *o*-Nitroanilines, Phenazines

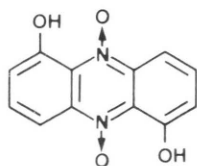
We describe the preparation of the 1,3-dioxolo[4,5-b]phenazines **4a–p** formed by ferric chloride oxidation of the corresponding 2,2'-diaminodiphenylamines. They are obtained by condensing the *o*-nitrohalogenbenzenes **1a–g** with *o*-nitroanilines **2a–i** and reduction of the resulting 2,2'-dinitrodiphenylamines **3a–p** with H₂/Pd.

Einleitung

Phenazine werden von Bakterien und Actinomyceten gebildet [2]. Sie und ihre Abkömmlinge sind gleichfalls durch Synthesen erhältlich [3]. Einige von ihnen zeigen antibakterielle, antivirale und Antitumor-Aktivität. Hollstein und Van Gemert wiesen

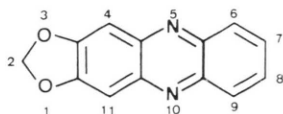
nach, daß Phenazine intercalierende Eigenschaften besitzen und somit in der Lage sind, die DNS-Synthese zu hemmen [4]. In dieser Wirkung erreicht Iodinin (I) annähernd die Wirkung des Actinomycins (II).

Diskussion und Ergebnisse

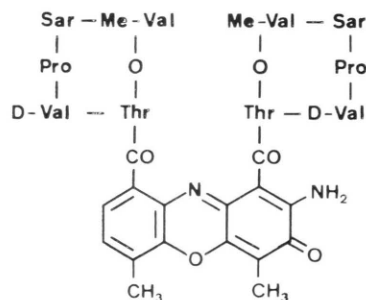


Schema 1.

Zur Untersuchung des Einflusses der 1,3-Dioxol-Gruppe auf die Chemie und die Pflanzen- sowie Tierphysiologie der Phenazine stellten wir verschiedenartig substituierte 1,3-Dioxolo[4,5-b]phenazine dar:



Schema 2.



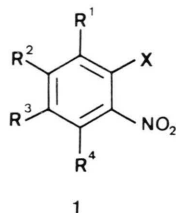
Da elektrophile Substitutionen am Phenazinsystem kaum möglich sind, müssen Substituenten bereits in die Edukte eingeführt werden. Wir gaben solchen Synthesemethoden den Vorrang, die isomerenfreie Phenazinderivate liefern. Hierbei kommt einer Variante der Ullmann-Reaktion eine besondere Bedeutung zu. Danach werden *o*-Nitrohalogenbenzole (**1**) mit *o*-Nitroanilinen (**2**) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferpulver umgesetzt.

o-Nitrohalogenbenzole

Von den *o*-Mononitrohalogenbenzolen zeigen die Chlorverbindungen die geringste und die durch Iod substituierten die höchste Reaktivität. Zur Substitu-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Dallacker.
0340–5087/84/0700–0936/\$ 01.00/0

tion der *o*-Nitroaniline **2a–i** verwendeten wir die *o*-Nitrohalogenbenzole **1a–g**.



Schema 3.

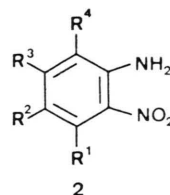
	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1a	I	H	H	H	H
b	Br	CO ₂ CH ₃	H	H	H
c	I	CO ₂ CH ₃	H	H	H
d	Br	H	O–CH ₂ –O	H	H
e	Br	H	O–CH ₂ –O	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
f	Br	CH ₃ O	O–CH ₂ –O	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
g	Br	CH ₃	O–CH ₂ –O	CH ₃	CH ₃

Der 2-Brom- (**1b**) und der 2-Iod-3-nitrobenzoesäureester (**1c**) wurden durch Abbau der 3-Nitrophthalsäure dargestellt [5] und durch methanol/Schwefelsäure verestert. 5-Brom-6-nitro-1.3-benzdioxol (**1d**) fiel als einziges Einwirkungsprodukt der Salpetersäure auf 5-Brom-1.3-benzdioxol [6] in guter Ausbeute an [7]. Durch Bromierung des bei der Vilsmeier-Formylierung anfallenden Aldehyd-Gemisches [8] resultierte eine Mischung von Bromaldehyden, aus der der 6-Brom-7-methoxy-1.3-benzdioxol-4-carbaldehyd isomerenfrei isolierbar war. Durch Oxidation mit Kaliumpermanganat fiel die leicht mit Methanol/Chlorwasserstoff veresterbare und durch Nitrierung zum Nitroester **1f** umsetzbare Carbonsäure an. Ähnlich verlief auch die Nitrierung des 5-Brom-4,7-dimethyl-1.3-benzdioxols [9]. **1g** entstand hierbei in 80-proz. Ausbeute.

o-Nitroaniline

Neben den käuflichen Verbindungen **2a–d** wurden **2e** und **2g** durch Nitrierung des 3,4-Dimethoxyacetanilids bzw. des 5-Acetamido-1.3-benzdioxols und anschließender säurekatalysierter Desacetylierung dargestellt [10]. Auf analoge Weise war auch der Ester **2f** darstellbar [11]. Durch Acetylierung des 5-Amino-1.3-benzdioxo-4-carbonsäureesters [12] und anschließender Nitrierung mit Kupfernitrat/Acetanhydrid entstand ausschließlich der 6-Nitro-5-acetamido-1.3-benzdioxol-4-carbonsäuremethyl-

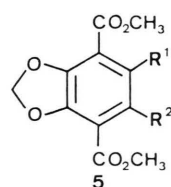
ester, der sich in 92-proz. Ausbeute zu **2h** desacetylieren ließ. **2h** ist eine besonders schwer lösliche Verbindung.



Schema 4.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
2a	H	H	H	H
b	H	CH ₃ O	H	H
c	H	CH ₃	H	H
d	H	H	H	CH ₃
e	H	CH ₃	CH ₃ O	H
f	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H
g	H	O–CH ₂ –O	H	H
h	H	O–CH ₂ –O	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
i	CO ₂ CH ₃	O–CH ₂ –O	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃

Überraschend verhielt sich der 1.3-Benzdioxol-4,7-dicarbonsäuredimethylester. Während normalerweise durch konz. Schwefelsäure eine Spaltung der 1.3-Dioxolfunktion eintritt, entstand hier bei der Einwirkung der Nitriersäure in 80-proz. Ausbeute der Nitroester **5a**. Die Einwirkung von Wasserstoff auf **5a** führte in Gegenwart von Pd/Kohle zum Aminoester **5b**, der zu **5c** acetylierbar und zu **5e** formylierbar war. Beide lassen sich zu **5d** bzw. **5f** nitrieren, jedoch ist, was für die weitere Phenazin-Darstellung wichtig ist, nur **5f** durch Säurekatalyse zu **2i** hydrolysierbar. Ansonsten zeigte der Dicarbonsäuredimethylester **5b** normale Eigenschaften. Er läßt sich z. B. diazotieren und sein Diazoniumsalz in den Iodester **5j** bzw. den Hydroxyester **5h** überführen. Auch ohne Schutz der OH-Funktion kann **5h** zu **5i** bromiert und zu **5j** nitriert werden.



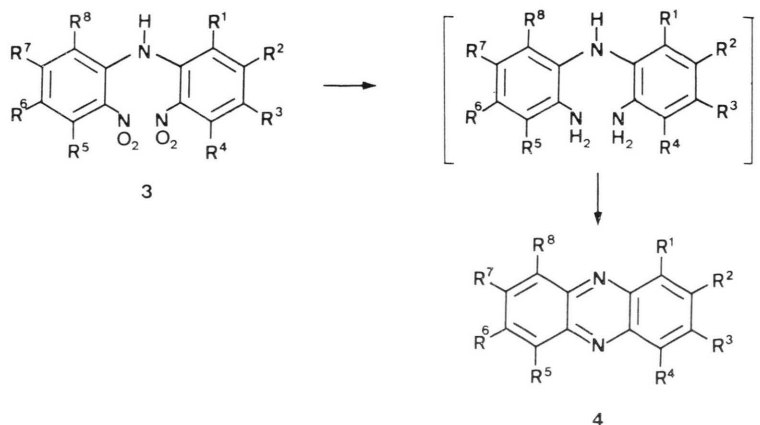
Schema 5.

	R ¹	R ²
5a	NO ₂	H
b	NH ₂	H
c	NHCOCH ₃	H
d	NHCOCH ₃	NO ₂
e	NHCHO	H
f	NHCHO	NO ₂
g	I	H
h	OH	H
i	OH	Br
j	OH	NO ₂

2,2'-Dinitrodiphenylamine

Zur Darstellung der Verbindungen **3a–p** erhitzen wir die *o*-Nitrohalogenbenzole **1a–g** mit den *o*-Nitroanilinen **2a–i** 15 min – längere Erhitzungszeiten führten zu starken Zersetzungen – in Nitrobenzol, dem wir katalytische Mengen Wasser zusetzen, verdünnten das abgekühlte Reaktionsgemisch

mit Ethanol und filtrierten ab. Die in 5- bis 60-proz. Ausbeuten anfallenden 2,2'-Dinitrodiphenylamine **3a–p** sind orange bis dunkelrot gefärbt. Sie sind in den bekannten Lösungsmitteln äußerst schwerlöslich. Nur in wenigen Fällen gelang unter Verwendung von Trifluoressigsäure die Anfertigung eines ^1H -NMR-Spektrums.



Schema 6.

	Komponenten	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸
a	1d+2a	H	O–CH ₂ –O	H	H	H	H	H	H
b	1d+2g	H	O–CH ₂ –O	H	H	H	O–CH ₂ –O	H	H
c	1d+2d	H	O–CH ₂ –O	H	H	H	H	H	CH ₃
d	1g+2a	CH ₃	O–CH ₂ –O	CH ₃	H	H	H	H	H
e	1g+2d	CH ₃	O–CH ₂ –O	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃
f	1e+2a	H	O–CH ₂ –O	CO ₂ CH ₃	H	H	H	H	H
g	1a+2h	H	O–CH ₂ –O	H	H	H	H	H	CO ₂ CH ₃
h	1c+2g	H	O–CH ₂ –O	H	H	H	H	H	CO ₂ CH ₃
i	1d+2f	H	O–CH ₂ –O	H	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H
j	1e+2c	H	O–CH ₂ –O	CO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	H	H
k	1e+2g	H	O–CH ₂ –O	CO ₂ CH ₃	H	H	O–CH ₂ –O	H	H
l	1e+2e	H	O–CH ₂ –O	CO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃ O	CH ₃ O	H
m	1f+2a	CO ₂ CH ₃	O–CH ₂ –O	CH ₃ O	H	H	H	H	H
n	1c+2h	CO ₂ CH ₃	O–CH ₂ –O	H	H	H	H	H	CO ₂ CH ₃
o	1e+2h	H	O–CH ₂ –O	CO ₂ CH ₃	H	H	O–CH ₂ –O	H	CO ₂ CH ₃
p	1a+2i	H	H	H	H	CO ₂ CH ₃	O–CH ₂ –O	H	CO ₂ CH ₃

Phenazine

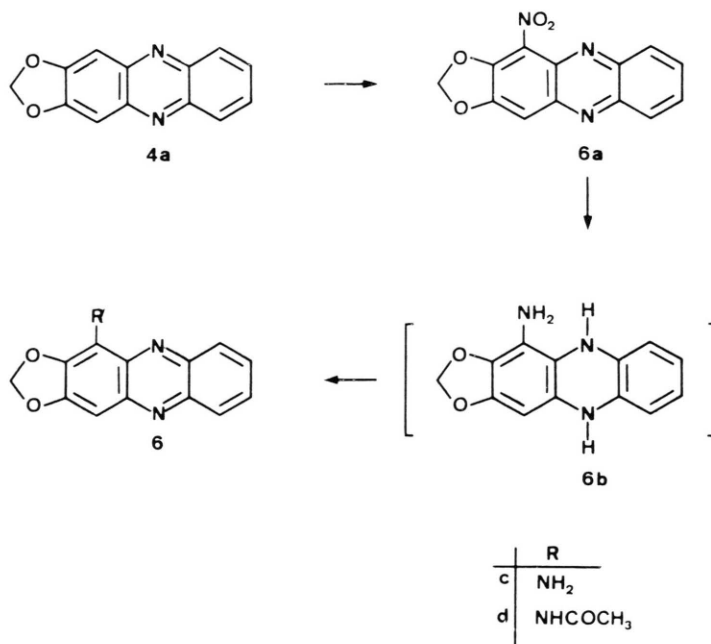
Durch Pd/Kohle katalysierte Reduktion wurden die 2,2'-Dinitrodiphenylamine **3a–p** in die 2,2'-Diaminodiphenylamine übergeführt. Ohne Isolierung wurden ihre Hydrochloride mit Eisen-(III)chlorid zu den Phenazinen **4a–p** oxydiert. Schon bei der Zugabe des Oxidationsmittels tritt Rotfärbung der Lösung ein, die nach kurzer Zeit in dunkelbraun übergeht,

wobei allmählich die Phenazinkristallisation beginnt. Im Gegensatz zu anderen Phenazinen kommt es bei der Darstellung der Dioxolophenazine zu starken Zersetzungserscheinungen, so daß nur Ausbeuten an Dioxolophenazinen um 50% erzielt wurden. Die Phenazine **4a–p** sind gut kristallisierende gelb bis tiefrot gefärbte Verbindungen, die sich in konz.

Schwefelsäure mit tiefroter Farbe lösen und nach Verdünnen mit Wasser unzersetzt (!) wieder ausfallen.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Phenazine wurden ihre ^1H -NMR-Spektren nur in Trifluoressigsäure angefertigt.

Die katalytische Reduktion von **6a** führte zu einem farblosen Dihydrophenazin **6b**, das durch Luft-sauerstoff schnell zum tiefroten Aminophenazin **6c** dehydriert wurde. Eine Nitrierung der Phenazincarbonsäureester erwies sich auch bei Modifizierungen der Bedingungen als undurchführbar.

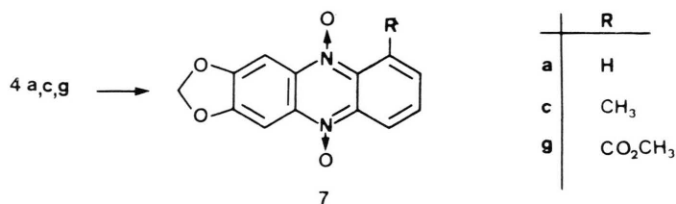


Schema 7.

Reaktionen an Phenazinen

Von den am 1.3-Dioxolophenazin **4a** durchgeführten elektrophilen Substitutionsversuchen führte nur die Nitrierung durch Kaliumnitrat/konz. Schwefelsäure [12] bei 30 °C zum Erfolg. In 49-proz. Ausbeute entstand das 4-Nitrophenazin **6a**.

In hohen Ausbeuten lassen sich einige Dioxolophenazine mit Peressigsäure in die entsprechenden N,N-Dioxide überführen.

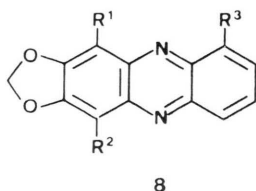


Schema 8.

7a wurde von Abu El-Haj [13] in 35-proz. Ausbeute durch Umsetzung des 5-Hydroxy-1,3-benzdioxols mit Benzofuroxan dargestellt. Daß die Phenazin-N,N-dioxidbildung nicht selbstverständlich ist, zeigten die Oxidationsversuche an den Dioxolophenazin-mono- (**4h**) und -dicarbonsäurediester **4n**, die nicht zu den gewünschten Produkten führten.

1,3-Dioxolophenazincarbonsäuren

Die Phenazincarbonsäureester **4h**, **4m** und **4n** waren nur unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen alkalikatalysiert zu den Carbonsäuren **8a–c** hydrolysierbar.



Schema 9.

8

	R ¹	R ²	R ³
a	CO ₂ H	H	H
b	CO ₂ H	CH ₃ O	H
c	CO ₂ H	H	CO ₂ H
d	COCl	H	COCl
e	CO ₂ C ₃ H ₇	H	CO ₂ C ₃ H ₇
f	CO ₂ C ₅ H ₁₁	H	CO ₂ C ₅ H ₁₁
g	H	H	CONHNH ₂
h	CONH ₂	CH ₃ O	H

Versuche, **8c** aus N,N-Dimethylformamid umzukristallisieren, führten zu einem stabilen gut analysierbaren 1:1-DMF-Addukt. **8c** ließ sich durch Thionylchlorid in das Dicarbonsäuredichlorid **8d** überführen, das durch Umsetzung mit Isopropanol bzw. Isoamylalkohol die Ester **8e** bzw. **8f** ergab. Diese Ester wurden zur Löslichkeitsverbesserung dargestellt.

Die Hydrazid- (**8g**) und Amid-Bildung (**8h**) verlief normal. Auch sie führten zu schwerlöslichen Verbindungen.

Zusammenfassend möchten wir feststellen, daß die 1,3-Dioxolophenazine zwar schwerer darstellbar sind, ihre chemischen Eigenschaften durch die 1,3-Dioxolgruppe nur wenig beeinflusst werden. Über die pharmakologischen Eigenschaften soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät nach Dr. Totolli der Firma Büchi, Flawil (Schweiz) bestimmt und sind nicht korrigiert.

Für die IR-Spektren stand ein Leitz-Spektrograph (III G) und ein Perkin-Elmer-Spektrograph (Nr. 377) zur Verfügung.

Die 60 MHz-¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Varian T 60- und die 90 MHz-¹H-NMR-Spektren auf einem Varian EM 390-Gerät aufgenommen. Die 90 MHz-Spektren sind mit einem Stern gekennzeichnet. Die chemische Verschiebung wird in der δ -Skala angegeben. Die Reinheitskontrolle erfolgte durch Dünnschichtchromatographie auf Fertigfolien Polygram^R SIL G/UV 254 der Firma Macherey-Nagel, Düren.

6-Brom-7-methoxy-5-nitro-1,3-benzdioxol-4-carbonsäuremethylester (**1f**)

Man versetzt eine heiße Lösung von 72 g (0,28 mol) 6-Brom-7-methoxy-1,3-benzdioxol-4-carbaldehyd und 800 ml Aceton mit 72 g KMnO₄, gelöst in 1000 ml siedendem Wasser, erhitzt 2 h unter Rückfluß, destilliert einen Teil des Acetons ab, saugt noch heiß ab, kocht den MnO₂-Rückstand mit 500 ml Wasser aus und läßt die vereinigten Filtrate erkalten. Man saugt ab, säuert mit verd. Salzsäure an und saugt ab.

Aus Essigsäure 57,8 g (76%) farblose Kristalle, Schmp.: 258–60 °C. – IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1682 cm⁻¹.

C₉H₇BrO₅ (275,06)

Ber. C 39,30 H 2,75.

Gef. C 39,05 H 2,86.

6-Brom-7-methoxy-1,3-benzdioxol-4-carbonsäuremethylester

20 g der voranstehenden Carbonsäure suspendiert man in 300 ml Methanol, leitet bei 60 °C bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein, erhitzt 1 h unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in Essigester auf, wäscht neutral und trocknet über MgSO₄.

20,2 g (96%) farblose Kristalle, Schmp.: 163 °C. – IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1720 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): 3,93 (s, 3, OCH₃), 4,16 (s, 3, CO₂CH₃), 6,12 (s, 2, 2H), 7,66 (s, 1, 5H).

C₁₀H₉BrO₅ (289,09)

Ber. C 41,55 H 3,14,

Gef. C 41,31 H 2,97.

1f: 14 g (48 mmol) obigen Esters werden bei 0 °C in 100 ml Salpetersäure (D = 1,42) eingetragen, 5 min bei 0 °C gerührt und auf Eis gegossen. Aus

Methanol/Eisessig (1:1) 10,8 g (67%) hellgelbe lichtempfindliche Kristalle. Zers.-P.: 199–200 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1723 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 4,02 u. 4,28 (2s, 6, CO_2CH_3 , OCH_3), 6,2,3 (s, 2, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}_7$ (344,09)

Ber. C 35,95 H 2,41 N 4,19,

Gef. C 36,24 H 2,47 N 3,96.

5-Brom-4,7-dimethyl-6-nitro-1,3-benzdioxol (**1g**)

11,5 g (50 mmol) 5-Brom-4,7-dimethyl-1,3-benzdioxol werden in 50 ml Eisessig gelöst und bei 0 °C zu 50 ml konz. Salpetersäure getropft. Nach beendeter Zugabe rührt man 5 min bei 0 °C und gießt auf Eis.

Aus Methanol 10,8 g (80%) gelbe Kristalle, Schmp.: 127 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C-NO}_2}$ 1535 u. 1385 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,17 u. 2,27 (2s, 6, $2 \times \text{CH}_3$), 6,06 (s, 2, 2H).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_4\text{Br}$ (274,07)

Ber. C 39,44 H 2,94 N 5,11,

Gef. C 39,65 H 2,88 N 4,98.

5-Amino-6-nitro-1,3-benzdioxol-4-carbonsäuremethylester (**2h**)

5-Acetamino-6-nitro-1,3-benzdioxol-4-carbonsäuremethylester: Zu einer Suspension von 10 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Acetanhydrid wird bei 15 °C eine Lösung von 10 g (42 mmol) 5-Acetamino-1,3-benzdioxol-4-carbonsäuremethylester in 300 ml Acetanhydrid getropft, 1 h bei Raumtemp. gerührt und auf Eis gegossen. Man neutralisiert mit NaHCO_3 , perforiert mit Essigester, wäscht 1× mit ges. NaSO_4 -Lösung, trocknet über MgSO_4 und destilliert ab.

Aus Ethanol 10,8 g (91%) gelbe Nadeln, Schmp.: 161 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3268, $\nu_{\text{C=O}}$ 1666 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,22 (s, 3, COCH_3), 3,95 (s, 3, CO_2CH_3), 6,21 (s, 2, 2H), 7,61 (s, 1, H), 9,77 (s, 1, NH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7$ (282,21)

Ber. C 46,82 H 3,57 N 9,93,

Gef. C 46,71 H 3,76 N 9,78.

2h: 10 g (35 mmol) des Acetaminoesters werden in 250 ml siedendem Methanol gelöst und langsam mit 250 ml konz. Salzsäure versetzt. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß, kühlt auf 0 °C ab, saugt ab, wäscht neutral und trocknet.

Aus Essigsäure 7,8 g (92%) orange gefärbte Blättchen, Schmp.: 213 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3425 und 3311 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1689 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 4,12 (s, 3, CO_2CH_3), 6,27 (s, 2, 2H), 7,83 (s, 1, 7H).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ (240,17)

Ber. C 45,01 H 3,36 N 11,66,

Gef. C 45,14 H 3,59 N 11,64.

5-Nitro-1,3-benzdioxol-4,7-dicarbonsäuredimethylester (**5a**)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Nitriersäure (20 ml rauch. HNO_3 + 20 ml konz. H_2SO_4) gibt man eine Suspension von 10 g (42 mmol) 1,3-Benzdioxol-4,7-dicarbonsäuredimethylester und 100 ml Eisessig so zu, daß die Innentemperatur 30 °C nicht übersteigt, rührt bei Raumtemp. bis der Kolbeninhalt in Lösung gegangen ist und gießt auf Eis/Wasser. Aus Ethanol 10,1 g (85%) hellbraune Blättchen, Schmp.: 147–149 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1730 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,95 (s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,32 (s, 2, 2H), 8,25 s, 1, 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_8$ (283,20)

Ber. C 46,65 H 3,20 N 4,95,

Gef. C 46,59 H 3,42 N 4,89.

5-Amino-1,3-benzdioxol-4,7-dicarbonsäuredimethylester (**5b**)

Unter N_2 gibt man in eine Lösung von 20 g (70 mmol) Nitroester **5a** und 500 ml Ethanol 2 g Pd/C (10%, Pd), leitet bei 60° H_2 ein (ca. 6 h), verdrängt den Wasserstoff durch kurzes Einleiten von N_2 und filtriert vom Katalysator ab. Man vereinigt das Filtrat mit dem ethanol. Extrakt des Katalysators, engt auf ca. 250 ml ein und stellt zur Kristallisation. 17,4 g (98%) gelbe Kristalle, Schmp.: 174 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3460 u. 3367 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1724 u. 1689 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,89 (s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 5,36 (s, 2, NH_3), 6,06 (s, 2, 2H), 6,65 (s, 1, 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_6$ (253,21)

Ber. C 52,18 H 4,38 N 5,53,

Gef. C 52,28 H 4,55 N 5,60.

5-Acetamino-1,3-benzdioxol-4,7-dicarbonsäuredimethylester (**5c**)

Man erhitzt ein Gemisch von 5 g (20 mmol) Aminoester **5b**, 20 ml Acetanhydrid und 1 ml Pyridin kurz zum Sieden, stellt zur Kristallisation und saugt scharf ab.

Aus Essigester 5,5 g (95%) zitronengelbe Kristalle, Schmp.: 245 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3279, $\nu_{\text{C=O}}$ 1724, 1680 u. 1550 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 2,47 (s, 3, NHCOCH_3), 4,11 (s, 6, CO_2CH_3), 6,3 (s, 2, 2H), 8,1 (s, 1, 6H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_7$ (295,25)

Ber. C 52,88 H 4,44 N 4,74,

Gef. C 52,64 H 4,49 N 4,84.

5-Acetamino-6-nitro-1,3-benzdioxol-4,7-dicarbon-säuredimethylester (5d)

8 g (30 mmol) **5c**, gelöst in 250 ml Acetanhydrid, versetzt man bei 0 °C portionsweise mit 8 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, rührt 2 h bei Raumtemp. und gießt auf Eis. Man neutralisiert mit NaHCO_3 , extrahiert mit Essigester, wäscht den Extrakt und trocknet über MgSO_4 . Aus Ethanol 3,9 g (42%) gelbe Nadeln, Schmp.: 219–221 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3278, $\nu_{\text{C=O}}$ 1736, 1658 u. 1497 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): 1,97 (s, 3, NHCOCH_3), 3,80 u. 3,85 (2 s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,40 (s, 2, 2H), 9,87 (s, 1, NH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_9$ (340,25)

Ber. C 45,89 H 3,55 N 8,23,

Gef. C 45,92 H 3,75 N 8,32.

5-Formamino-1,3-benzdioxol-4,7-dicarbonsäure-dimethylester (5e)

10 g (40 mmol) **5b**, 30 ml Ameisensäure und 1 ml Pyridin erhitzt man kurz zum Sieden und gießt nach 4 h Stehen bei Raumtemperatur auf Eis/Wasser. Aus Isopropanol 8,2 g (74%) gelbe Kristalle, Schmp. 214 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3300, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720, $\nu_{\text{CO-N}}$ 1683 und 1543 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 4,12 (s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,28 u. 6,32 (2 s, 2, 2H), 7,48–8,66 (m, 2, 6H, NHCHO).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_7$ (281,22)

Ber. C 51,25 H 3,94 N 4,98,

Gef. C 51,24 H 3,93 N 5,00.

5-Formamino-6-nitro-1,3-benzdioxol-4,7-dicarbon-säuredimethylester (5f)

Zu einer Nitriersäure, dargestellt aus 10 ml rauch. Salpetersäure und 10 ml konz. Schwefelsäure, tropft man bei 0 °C eine Essigsäure-Lösung von 7 g **5e**, rührt 2 h bei 0 °C und gießt in ca. 1 l Eis/Wasser. Man neutralisiert mit NaHCO_3 , extrahiert mit Essigester und wäscht den Extrakt neutral. Aus Ethanol 2,6 g (33%) gelbbraune Kristalle, Schmp. 165–167 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3226, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 u. 1690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): 3,82 u. 3,85 (2 s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,4 (s, 2, 2H), 8,15 (s, 1, CHO), 9,21 (s, 1, NH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,9 u. 3,93 (2 s, 2, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,28 (s, 2, 2H), 8,23 (d, 1, CHO), 8,8 (s, 1, NH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_9$ (326,22)

Ber. C 44,18 H 3,09 N 8,59,

Gef. C 44,12 H 3,09 N 8,56.

5-Amino-6-nitro-1,3-benzdioxol-4,7-dicarbonsäure-dimethylester (2i)

Eine Lösung von 5 g **5f** und 100 ml Methanol versetzt man mit 100 ml konz. Salzsäure, erhitzt 10 min

unter Rückfluß, stellt 12 h zur Kristallisation bei Raumtemp., saugt ab, wäscht neutral und kristallisiert aus Eisessig/Methanol (1:1) um. 3,6 g (78%) gelbe Kristalle, Schmp.: 180–182 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3400 u. 3275, $\nu_{\text{C=O}}$ 1730 u. 1690 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 4,08 (s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,23 (s, 2, 2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8$ (298,21)

Ber. C 44,31 H 3,38 N 9,39,

Gef. C 44,13 H 3,52 N 9,51.

5-Iod-1,3-benzdioxol-4,7-dicarbonsäuredimethylester (5g)

10 g (40 mmol) Aminoester **5b** und 50 ml Wasser werden unter Rühren und Kühlen tropfenweise mit 13 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Hierzu tropft man bei 0 °C eine Lösung von 3,4 g NaNO_2 , gelöst in 30 ml Wasser, beseitigt den Überschuß an HNO_2 durch Harnstoff, tropft die Diazoniumlösung in ein intensiv gerührtes siedendes Gemisch von 20 g KI und 200 ml Toluol. 5 min nach beendeter Zugabe kühlt man mit Eis-Kochsalz-Gemisch ab, versetzt mit 500 ml Ether, wäscht den ether. Extrakt mehrmals mit einer kalt gesätt. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung mit Wasser und trocknet über MgSO_4 . Aus Methanol 7,2 g (50%) rötliche Kristalle, Schmp.: 129 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1723 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): 3,82 u. 3,87 (2 s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,24 (s, 2, 2H), 7,67 (s, 1, 6H).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_6\text{I}$ (364,1)

Ber. C 36,29 H 2,49,

Gef. C 36,12 H 2,58.

5-Hydroxy-1,3-benzdioxol-4,7-dicarbonsäure-dimethylester (5h)

Man stellt, wie bei **5g** beschrieben, eine Diazoniumlösung aus 10 g (40 mmol) Aminoester **5b** her, tropft sie innerhalb von 5 min in eine siedend heiße Emulsion von 42 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 ml Wasser und 100 ml Toluol, kühlt ab, trennt die org. Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mehrmals mit Essigester. Man wäscht die vereinigten org. Extrakte mit Wasser neutral und trocknet über MgSO_4 . Aus Methanol 5,9 g (59%) gelbliche Kristalle, Schmp.: 179–181 °C. – IR (KBr): ν_{OH} 3154, $\nu_{\text{C=O}}$ 1721 u. 1678 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): 3,81 u. 3,83 (2 s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,15 (s, 2, 2H), 6,73 (s, 1, 6H), 9,98 (s, 1, OH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7$ (254,2)

Ber. C 51,97 H 3,96,

Gef. C 52,15 H 4,09.

5-Brom-6-hydroxy-1,3-benzodioxol-4,7-dicarbon-säuredimethylester (5i)

Man tropft zu einer siedenden Lösung von 2 g (8 mmol) Hydroxyester **5h** und 50 ml Chloroform 2 g Brom, gelöst in 30 ml Chloroform, erhitzt 3 h unter Rückfluß und destilliert das Lösungsmittel ab. Aus Ethanol 2,5 g (96%) leicht rotbraun gefärbte Kristalle, Schmp.: 156–157 °C. – IR (KBr): ν_{OH} 3106, $\nu_{\text{C=O}}$ 1736 u. 1678 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,97 u. 4,02 (2 s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,11 (s, 2, 2H), 11,15 (s, 1, OH).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_7\text{Br}$ (333,1)

Ber. C 39,66 H 2,72,

Gef. C 39,65 H 2,63.

5-Hydroxy-6-nitro-1,3-benzodioxol-4,7-dicarbon-säuredimethylester (5j)

Man tropft bei 10 °C zu 20 ml rauch. Salpetersäure eine Suspension von 1,5 g (6 mmol) **5h** und 30 ml Eisessig, rührt 15 min und gießt auf Eis/Wasser. Den Essigester-Extrakt wäscht man neutral und trocknet über MgSO_4 . Aus Ethanol 1,2 g (68%) orange gefärbte Kristalle, Schmp.: 146–148 °C. – IR (KBr): ν_{OH} 3445, $\nu_{\text{C=O}}$ 1730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,96 (s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,33 (s, 2, 2H), 8,26 (s, 1, OH).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_9$ (299,2)

Ber. C 44,16 H 3,03 N 4,71,

Gef. C 44,01 H 2,94 N 5,01.

N-(2'-Nitrophenyl)-5-amino-6-nitro-1,3-benzodioxol (3a)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diphenylamine: Ein Gemisch von 10 g (80 mmol) 2-Nitroanilin (**2a**), 5 g (40 mmol) 5-Brom-6-nitro-1,3-benzodioxol, 20 g (K_2CO_3), 2 g Cu-Pulver und 20 ml Nitrobenzol wird unter starkem Rühren 15 min auf 210 °C (Temp. des vorgeheizten Ölbad) erhitzt, abgekühlt, mit 50 ml Ethanol versetzt und im Eisbad zur Kristallisation gestellt. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Ethanol nach und rührt den Rückstand in 200 ml 2 N Salzsäure. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, Ethanol und Ether und gibt das kupferhaltige Rohprodukt in eine Soxhlethülse. Man extrahiert in der Siedehitze mit Essigester, engt den Extrakt bis zur beginnenden Kristallisation ein und kristallisiert, wenn nicht anders angegeben, aus Eisessig um. 5,3 g (43%) orange gefärbte Nadeln, Schmp.: 185–186 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3311 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 6,22 (s, 2, 2H), 7,10–8,25 (m, 6, Ar-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6$ (303,23)

Ber. C 51,49 H 2,99 N 13,86,

Gef. C 51,43 H 2,85 N 13,90.

N,N-Bis-(6-nitro-1,3-benzodioxol-5-yl)amin (3b)

Ansatz: 3,65 g (0,02 mol) 5-Amino-6-nitro-1,3-benzodioxol (**2g**), 5 g (0,02 mol) 5-Brom-6-nitro-1,3-benzodioxol (**1d**), 10 g K_2CO_3 , 1 g Cu-Pulver und 10 ml Nitrobenzol. Reaktionszeit: 15 min 1,8 g (26%) rotbraune Kristalle, Schmp. 259 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3378 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 6,32 (s, 4, 2H), 7,00 (s, 2, 4H), 7,77 (s, 2, 7H).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_8$ (347,24)

Ber. C 48,43 H 2,61 H 12,10,

Gef. C 48,50 H 2,46 H 11,99.

N-(2'-Methyl-6'-nitrophenyl)-5-amino-6-nitro-1,3-benzodioxol (3c)

Ansatz: 4,5 g (0,03 mol) **2d**, 7,5 g (0,03 mol) **1d**, 20 g K_2CO_3 , 12 ml Nitrobenzol und 2 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 15 min. 4,8 g (51%) orange gefärbte Kristalle, Schmp. 199–200 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3310 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6$ (317,26)

Ber. C 53,0 H 3,49 N 13,24,

Gef. C 52,77 H 3,36 N 13,17.

N-(2'-Nitrophenyl)-5-amino-4,7-dimethyl-6-nitro-1,3-benzodioxol (3d)

Ansatz: 1,25 g (0,02 mol) **2a**, 2,7 g (0,01 mol) **1g**, 5 g K_2CO_3 , 5 ml Nitrobenzol und 0,5 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 15 min. 0,8 g (25%) gelbe Kristalle, Schmp.: 201–202 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3318 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$ (331,29)

Ber. C 54,38 H 3,96 N 12,68,

Gef. C 54,27 H 3,99 N 12,72.

N-(2'-Methyl-6'-nitrophenyl)-5-amino-4,7-dimethyl-6-nitro-1,3-benzodioxol (3e)

Ansatz: 3 g (0,02 mol) **2d**, 5 g (0,018 mol) **1g**, 5 g K_2CO_3 , 10 ml Nitrobenzol und 1 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 30 min. 1,2 g (19%) orange gefärbte Kristalle, Schmp.: 188–189 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3320 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ (345,31)

Ber. C 55,65 H 4,38 N 12,17,

Gef. C 55,56 H 4,59 N 12,05.

N-(2'-Nitrophenyl)-6-amino-4-carbomethoxy-5-nitro-1,3-benzodioxol (3f)

Ansatz: 2,8 g (0,023 mol) **2a**, 7,2 g (0,023 mol) **1e**, 6 g K_2CO_3 , 10 ml Nitrobenzol und 2 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 15 min. 2,9 g (35%) gelbbraune

Kristalle, Schmp.: 212 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3290, $\nu_{\text{C=O}}$ 1738 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_8$ (361,27)

Ber. C 49,87 H 3,07 N 11,63,
Gef. C 49,80 H 3,42 N 11,51.

N-(2'-Nitrophenyl)-5-amino-4-carbomethoxy-6-nitro-1,3-benzdioxol (**3g**)

Ansatz: 4 g (0,016 mol) **2h**, 4 g (0,016 mol) 2-Iod-nitrobenzol, 5 g K_2CO_3 , 8 ml Nitrobenzol und 1 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 15 min.

Aus Essigsäure erhält man ein Gemisch **3g** und unumgesetzter Ausgangsverbindung. Durch Sublimation erhält man bei 160 °C im Hochvakuum 0,7 g Edukt **2h** und als Rückstand 1,2 g Rohprodukt, das erneut aus Eisessig umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 1 g (20%, berechnet auf umgesetztes **2h**) braune Kristalle, Schmp. 204–205 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3310, $\nu_{\text{C=O}}$ 1730 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_8$ (361,27)

Ber. C 49,87 H 3,07 N 11,63,
Gef. C 49,62 H 3,18 N 11,76.

N-(2'-Carbomethoxy-6'-nitrophenyl)-5-amino-6-nitro-1,3-benzdioxol (**3h**)

Ansatz: 3,6 g (0,02 mol) **2g**, 6,2 g (0,02 mol) **1c**, 10 g K_2CO_3 , 15 ml Nitrobenzol und 1 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 15 min. 2,8 g (39%) braune Nadeln, Schmp. 185 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3250, $\nu_{\text{C=O}}$ 1710 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_8$ (361,27)

Ber. C 49,87 H 3,07 N 11,63,
Gef. C 50,01 H 3,25 N 11,49.

N-(4'-Carboethoxy-2'-nitrophenyl)-5-amino-6-nitro-1,3-benzdioxol (**3i**)

Ansatz: 2,1 g (0,01 mol) **2f**, 2,5 g (0,01 mol) **1d**, 5 g K_2CO_3 , 10 ml Nitrobenzol und 1 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 15 min. 1,6 g (42%) gelbe Kristalle (Essigester), Schmp.: 173 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3240, $\nu_{\text{C=O}}$ 1710 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_8$ (375,29)

Ber. C 51,21 H 3,49 N 11,20,
Gef. C 51,42 H 3,67 N 11,25.

N-(4'-Methyl-2'-nitrophenyl)-6-amino-4-carbomethoxy-5-nitro-1,3-benzdioxol (**3j**)

Ansatz: 15 g (0,1 mol) **2e**, 15 g (0,05 mol) **1e**, 30 g K_2CO_3 , 25 ml Nitrobenzol, 3 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 15 min. 4,2 g (23%) rotbraune Kristalle,

Schmp.: 225 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3310, $\nu_{\text{C=O}}$ 1723 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_8$ (375,29)

Ber. C 51,21 H 3,49 N 11,10,
Gef. C 51,07 H 3,46 N 11,02.

N-(6'-Nitro-1'.3'-benzdioxol-5'-yl)-6-amino-carbomethoxy-5-nitro-1,3-benzdioxol (**3k**)

Ansatz: 5,4 g (0,03 mol) **2g**, 9 g (0,03 mol) **1e**, 15 g K_2CO_3 , 12 ml Nitrobenzol und 2 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 15 min. 2,9 g (24%) dunkelrote, glänzende Blättchen, Schmp.: 249–250 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3240, $\nu_{\text{C=O}}$ 1747 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_{10}$ (405,28)

Ber. C 47,42 H 2,74 N 10,37,
Gef. C 47,25 H 2,94 N 10,50.

N-(4',5'-Dimethoxy-2'-nitrophenyl)-6-amino-4-carbomethoxy-5-nitro-1,3-benzdioxol (**3l**)

Ansatz: 6,8 g (0,034 mol) **2e**, 10,3 g (0,034 mol) **1e**, 15 g K_2CO_3 , 20 ml Nitrobenzol und 2 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 15 min. 4,6 g (32%) dunkelrote Kristalle, Schmp. 207–209 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3250, $\nu_{\text{C=O}}$ 1733 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_{10}$ (421,33)

Ber. C 48,46 H 3,59 N 9,97,
Gef. C 48,61 H 3,61 N 9,87.

N-(2'-Nitrophenyl)-6-amino-4-carbomethoxy-7-methoxy-5-nitro-1,3-benzdioxol (**3m**)

Ansatz: 6 g (0,048 mol) **2a**, 6 g (0,018 mol) **1f**, 9 g K_2CO_3 , 10 ml Nitrobenzol und 2 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 15 min. 2,3 g (33%) gelbgrüne Kristalle, Schmp. 211–215 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3327, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_9$ (391,29)

Ber. C 49,11 H 3,35 N 10,74,
Gef. C 48,99 H 3,11 N 10,51.

N-(2'-Carbomethoxy-6'-nitrophenyl)-5-amino-4-carbomethoxy-6-nitro-1,3-benzdioxol (**3n**)

Ansatz: 4,8 g (0,02 mol) **2h**, 8 g (0,02 mol) **1c**, 10 g K_2CO_3 , 15 ml Nitrobenzol und 2 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 35 min. 2,3 g (16%) rotbraune Kristalle, Schmp.: 210–212 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3300, $\nu_{\text{C=O}}$ 1730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 3,61 u. 3,89 (2s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,18 (s, 2, 2H), 6,99–9,49 (m, 4, Ar-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_{10}$ (419,31)

Ber. C 48,69 H 3,13 N 10,02,
Gef. C 48,89 H 3,39 N 10,11.

N-(4'-Carbomethoxy-5'-nitro-1'-3'-benzdioxol-6'-yl)-5-amino-4-carbomethoxy-6-nitro-1,3-benzdioxol (**3o**)

Ansatz: 2,0 g (0,008 mol) **2h**, 2,5 g (0,008 mol) **1e**, 2 g K₂CO₃, 5 ml Nitrobenzol und 1 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 45 min. 0,6 g (15%) orange gefärbte Kristalle, Schmp.: 240 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3424, $\nu_{\text{C=O}}$ 1727 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 3,63 u. 3,85 (2s, 6, 2×CO₂CH₃), 6,23 u. 6,36 (2s, 4, 2×2H), 6,67 (s, 1, Ar–H), 7,83 (s, 1, Ar–H), 9,9 (s, 1, NH).

C₁₈H₁₃N₃O₁₂ (463,31)

Ber. C 46,66 H 2,83 N 9,07,
Gef. C 46,45 H 2,75 N 8,91.

N-(2'-Nitrophenyl)-5-amino-4,7-dicarbomethoxy-6-nitro-1,3-benzdioxol (**3p**)

Ansatz: 1,5 g (0,004 mol) **2i**, 3 g (0,012 mol) **1a**, 5 g K₂CO₃, 5 ml Nitrobenzol und 1 g Cu-Pulver. Reaktionszeit: 15 min. 1,2 g (57%) gelbbraune Kristalle, Schmp.: 188–189 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3330, $\nu_{\text{C=O}}$ 1734 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 3,68 u. 4,03 (2s, 6, 2×CO₂CH₃), 6,33 (s, 2, 2H), 6,77–8,37 (m, 4, Ar–H).

C₁₇H₁₃N₃O₁₀ (419,31)

Ber. C 48,69 H 3,12 N 10,02,
Gef. C 48,92 H 3,29 N 10,14.

1,3-Dioxolo-[4.5-*b*]-phenazin (**4a**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 10 g (32 mmol) Diphenylamin **3a** in 500 ml Essigester gibt man unter N₂ 2 g Pd/C (10% Pd) und hydriert 6 h bei 60 °C. Der Katalysator wird unter N₂ abgesaugt und das Lösungsmittel abrotiert. Man löst das Amin in 200 ml 1 N Salzsäure und versetzt mit 25 ml 60-proz. FeCl₃-Lösung. Nach 12 h extrahiert man mehrmals mit Essigester, vereinigt die Extrakte, wäscht neutral und trocknet über MgSO₄. Man kristallisiert aus Ethanol um.

4,3 g (58%) beige gefärbte Nadeln, Schmp.: 251 °C (Lit. [14]: Schmp.: 220 °C). – IR (KBr): $\nu_{\text{C=N,C=C}}$ 1640 u. 1606 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 6,51 (s, 2, 2H), 7,74 (s, 2, 4H, 11H), 8,05–8,20 (m, 4, 6H, 7H, 8H, 9H). ¹H-NMR⁺ (CDCl₃): 6,21 (s, 2, 2H), 7,39 (s, 2, 4H, 11H), 7,67–8,20 (m, 4, 6H, 7H, 8H, 9H).

C₁₃H₈N₂O₂ (224,21)

Ber. C 69,64 H 3,60 N 12,49,
Gef. C 69,72 H 3,48 N 12,26.

Bis-1,3-dioxolo[4.5-*b*:4.5-*i*]phenazin (**4b**)

Ansatz: 3,5 g (10 mmol) Diphenylamin **3b**, 1,2 g (43%) braune Kristalle aus Essigsäure, Schmp.:

293 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=C}}$ 1600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 6,47 (s, 4, 2H, 8H), 7,69 (s, 4, 4H, 6H, 10H, 12H).

C₁₄H₈N₂O₄ (268,23)

Ber. C 62,69 H 3,01 N 10,44,
Gef. C 62,66 H 2,85 N 10,74.

6-Methyl-1,3-dioxolo[4.5-*b*]-phenazin (**4c**)

Ansatz: 5 g (15 mmol) **3c**, 2,3 g (63%) gelbbraune Kristalle aus Ethanol, Schmp.: 183–185 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=C}}$ 1618 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 3,05 (s, 3, CH₃), 6,52 (s, 2, 2H), 7,66–8,27 (m, 5, Ar–H).

C₁₄H₁₀N₂O₂ (238,25)

Ber. C 70,58 H 4,23 N 11,76,
Gef. C 70,48 H 4,29 N 11,86.

4,11-Dimethyl-1,3-dioxolo[4.5-*b*]phenazin (**4d**)

Ansatz: 1,9 g (6 mmol) **3d**. Aus Ethanol 0,8 g (55%) gelbe Kristalle, Schmp.: 201–202 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=N,C=C}}$ 1647 u. 1500 cm⁻¹. ¹H-NMR (TFA): 2,80 (s, 6, 2×CH₃), 6,47 (s, 2, 2H), 8,0–8,5 (m, 4, Ar–H).

C₁₅H₁₂N₂O₂ (252,27)

Ber. C 71,42 H 4,79 N 11,10,
Gef. C 71,48 H 4,96 N 11,05.

4,6,11-Trimethyl-1,3-dioxolo[4.5-*b*]phenazin (**4e**)

Ansatz: 1,1 g (3 mmol) **3e**. Aus Ethanol 0,4 g (47%) gelbe Kristalle, Schmp.: 163 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$ 1645 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 2,72, 2,83 u. 3,05 (3 s, 9, 3×CH₃), 6,42 (s, 2, 2H), 7,83–8,13 (m, 3, Ar–H).

C₁₆H₁₄N₂O₂ (266,3)

Ber. C 72,16 H 5,30 N 10,52,
Gef. C 72,15 H 5,40 N 10,34.

1,3-Dioxolo[4.5-*b*]-phenazin-4-carbonsäuremethyl-ester (**4f/4g**)

Ansatz: 10 g (27 mmol) **3f**. Ausbeute: 2,5 g (40%).

Ansatz: 2 g (5,5 mmol) **3g**. Ausbeute: 0,5 g (32%). Beige glänzende Nadeln, Schmp.: 207–208 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=N,C=C}}$ 1650 u. 1614, $\nu_{\text{C=O}}$ 1733 cm⁻¹. ¹H-NMR (TFA): 4,28 (s, 3, CO₂CH₃), 6,68 (s, 2, 2H), 7,98 (s, 1, 11H), 8,16–8,73 (m, 4, 6H, 7H, 8H, 9H).

C₁₅H₁₀N₂O₄ (282,25)

Ber. C 63,83 H 3,57 N 9,93,
Gef. C 64,28 H 3,79 N 10,20.

1,3-Dioxolo[4.5-*b*]phenazin-6-carbonsäuremethylester (4h)

Ansatz: 2 g (5,5 mmol) **3h**, 0,6 g (38%) gelbliche Kristalle, Schmp.: 228 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1733 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 4,3 (s, 3, CO_2CH_3), 6,87 (s, 2, 2H), 7,87 u. 7,93 (2 s, 2, 4H, 11H), 8,03–9,4 (m, 3, 7H, 8H, 9H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ (282,25)

Ber. C 63,83 H 3,57 N 9,92,

Gef. C 63,69 H 3,73 N 9,78.

1,3-Dioxolo[4.5-*b*]phenazin-7-carbonsäuremethylester (4i)

Ansatz: 2,3 g (6 mmol) **3i**, 1,6 g (88%) gelbe Kristalle, Schmp.: 226–227 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=C}}$ 1612, $\nu_{\text{C=O}}$ 1700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 1,63 (t, 3, CH_2CH_3 , $J = 7$ Hz), 4,72 (q, 2, CH_2CH_3 , $J = 7$ Hz), 6,6 (s, 2, 2H), 7,72 u. 8,16 (2 s, 2, 4H, 11H), 8,33–9,30 (m, 3, 6H, 8H, 9H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (296,28)

Ber. C 64,86 H 4,08 N 9,46,

Gef. C 64,67 H 4,05 N 9,50.

7-Methyl-1,3-dioxolo[4.5-*b*]phenazin-4-carbonsäuremethylester (4j)

Ansatz: 1 g (2,6 mmol) **3j**, 0,35 g (44%) rotbraune Nadeln, Schmp.: 205–207 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1706 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 2,86 (s, 3, CH_3), 4,26 (s, 3, CO_2CH_3), 6,66 (s, 2, 2H), 7,98 (s, 1, 11H), 8,02–8,63 (m, 3, 6H, 8H, 9H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (296,28)

Ber. C 64,86 H 4,08 N 9,45,

Gef. C 64,96 H 4,45 N 9,53.

Bis-1,3-dioxolo[4.5-*b*]phenazin-4-carbonsäuremethylester (4k)

Ansatz: 1 g (2,5 mmol) **3k**, 0,25 g (31%) gelbe Kristalle, Schmp.: 282 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 4,26 (s, 3, CO_2CH_3), 6,48 u. 6,6 (2 s, 4, 2H, 8H), 7,76 (s, 2, 6H, 10H), 7,9 (s, 1, 12H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ (326,27)

Ber. C 58,90 H 3,09 N 8,59,

Gef. C 58,66 H 2,90 N 8,68.

7,8-Dimethyl-1,3-dioxolo[4.5-*b*]phenazin-4-carbonsäuremethylester (4l)

Ansatz: 2 g (4,7 mmol) **3l**, 0,5 g (31%) gelbbraune Kristalle, Schmp.: 227 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1709 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 4,31 u. 4,37 (2 s, 9,

$2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,65 (s, 2, 2H), 7,95 u. 8,03 (2 s, 3, 6H, 9H, 11H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ (342,31)

Ber. C 59,65 H 4,12 N 8,18,

Gef. C 59,56 H 4,17 N 8,21.

11-Methoxy-1,3-dioxolo[4.5-*b*]phenazin-4-carbonsäuremethylester (4m)

Ansatz: 2 g (5 mmol) **3m**, 1,2 g (75%) gelbe Kristalle, Schmp.: 174–175 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1718 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 4,22 u. 4,60 (2 s, 6, OCH_3 , CO_2CH_3), 6,63 (s, 2, 2H), 8,02–8,73 (m, 4, Ar-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ (312,28)

Ber. C 61,54 H 3,87 N 8,97,

Gef. C 61,51 H 3,99 N 8,77.

1,3-Dioxolo[4.5-*b*]phenazin-4,6-dicarbon-säuredimethylester (4n)

Ansatz: 4 g (9,5 mmol) **3n**, 1,8 g (56%) gelbe Kristalle, Schmp.: 193–194 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1736 u. 1706 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,03 u. 4,06 (2 s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,26 (s, 2, 2H), 7,36 (s, 1, 11H), 7,56–8,32 (m, 3, 7H, 8H, 9H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ (340,29)

Ber. C 60,0 H 3,55 N 8,23,

Gef. C 59,73 H 3,67 N 8,33.

Bis-1,3-dioxolo[4.5-*b*:4.5-*i*]phenazin-4,10-dicarbon-säuredimethylester (4o)

Ansatz: 0,7 g (1,5 mmol) **3o**, 0,45 g (78%) gelbe Kristalle, Schmp.: 335 °C u. Zers. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 4,25 (s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,60 (s, 4, 2H, 8H), 7,87 (s, 2, 6H, 12H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$ (384,3)

Ber. C 56,26 H 3,15 N 7,29,

Gef. C 55,95 H 3,39 N 7,35.

1,3-Dioxolo[4.5-*b*]phenazin-4,11-dicarbon-säuredimethylester (4p)

Ansatz: 2 g (4,7 mmol) **3p**, 0,7 g (43%) gelbe Blättchen, Schmp.: 217 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1731 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (TFA): 4,29 (s, 6, $2 \times \text{CO}_2\text{CH}_3$), 6,78 (s, 2, 2H), 8,2–8,65 (m, 4, Ar-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ (340,29)

Ber. C 60,0 H 3,55 N 8,23,

Gef. C 60,25 H 3,54 N 8,38.

4-Nitro-1,3-dioxolo[4.5-b]phenazin (6a)

4,3 g (19 mmol) Dioxolphenazin **4a** werden in 50 ml konz. Schwefelsäure gelöst und mit 4 g KNO₃ versetzt. Man rührt 2 h bei 30 °C und gießt auf Eis/Wasser. Aus Eisessig 2,5 g (49%) gelbbraune Kristalle, Schmp.: 265 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C-NO}_2}$ 1520 u. 1300 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 6,8 (s, 2, 2H), 8,02 (s, 1, 11H), 8,13–8,73 (m, 4, 6H, 7H, 8H, 9H).

C₁₃H₇N₃O₄ (269,22)

Ber. C 57,99 H 2,62 N 15,61,

Gef. C 57,84 H 2,71 N 15,68.

N,N-5,10-Diacetyl-5,10-dihydro-1,3-dioxolo[4.5-b]phenazin

1 g (4,4 mmol) Phenazin **6a** wird in 100 ml Acetanhydrid gelöst, unter N₂ mit Pd/C (10% Pd) versetzt und 1 h hydriert. Es wird unter N₂ abgesaugt, das Anhydrid mit Wasser zersetzt, mit NaHCO₃ neutralisiert und mit Essigester extrahiert. Aus Ethanol 1,1 g (79%) farblose Kristalle, Schmp.: 192 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1675 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): 2,32 (s, 6, 2×CO₂CH₃), 5,93 u. 5,97 (2 s, 2, 2H), 6,97 (s, 2, 4H, 11H), 7,1–7,6 (m, 4, 6H, 7H, 8H, 9H).

C₁₇H₁₄N₂O₄ (310,31)

Ber. C 65,8 H 4,55 N 9,03,

Gef. C 65,69 H 4,61 N 9,28.

4-Amino-1,3-dioxolo[4.5-b]phenazin (6c)

2 g (7,4 mmol) **6a** werden in 300 ml Methanol gelöst, unter N₂ mit 1 g Pd/C (10% Pd) versetzt und 6 h bei 60° hydriert. Nach Absaugen unter N₂ wird einrotiert und aus Methanol umkristallisiert. 1,4 g (79%) dunkelrote Kristalle, Schmp.: 182 °C. – IR (KBr): ν_{NH_2} 3460 u. 3310 cm⁻¹. – ¹H-NMR⁺ (CDCl₃): 4,8 (s, 2, NH₂), 6,07 (s, 2, 2H), 6,92 (s, 1, 11H), 7,56–8,16 (m, 4, 6H, 7H, 8H, 9H).

Acetamino-1,3-dioxolo[4.5-b]phenazin (6d)

200 mg (0,8 mmol) **6c**, 5 ml Acetanhydrid und 1 Tropfen Pyridin werden kurz zum Sieden erhitzt und zur Kristallisation gestellt. Aus Ethanol 230 mg (98%) gelbe Kristalle, Schmp.: 258 °C. – IR (KBr): ν_{NH} 3260, $\nu_{\text{C=O}}$ 1663 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 2,61 (s, 3, CH₃), 6,57 (s, 2, 2H), 7,6 (s, 1, 11H), 8,0–8,7 (m, 4, 6H, 7H, 8H, 9H).

C₁₅H₁₁N₃O₃ (281,27)

Ber. C 64,05 H 3,94 N 14,94,

Gef. C 64,1 H 3,99 N 15,02.

1,3-Dioxolo[4.5-b]phenazin-5,10-dioxid (7a)

1,5 g (6,7 mmol) Phenazin **4a** werden in 100 ml Essigsäure gelöst, mit 15 ml 30-proz. H₂O₂ versetzt

und 16 h auf 55 °C erwärmt. Man gießt in 400 ml Wasser, saugt ab, trocknet und kristallisiert aus Eisessig/Methanol (2:1) um. 1,2 g (70%) orange Nadeln, Schmp.: 204 °C (u. Zers.). – (Lit. [13]: Schmp. 199–200 °C). – IR (KBr): $\nu_{\text{C=C}}$ 1640 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 6,47 (s, 2, 2H), 8,0–8,86 (m, 6, Ar–H).

C₁₃H₈N₂O₄ (256,21)

Ber. C 60,94 H 3,15 N 10,93,

Gef. C 61,17 H 3,23 N 10,94.

6-Methyl-1,3-dioxolo[4.5-b]phenazin-5,10-dioxid (7c)

Aus 2 g (8,4 mmol) **4c** wie bei **7a** beschrieben. 1,6 g (70%) hellgelbe Kristalle (Ethanol), Schmp.: 201 °C. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=C}}$ 1610 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 2,94 (s, 3, CH₃), 6,47 (s, 2, 2H), 7,6–8,8 (m, 5, Ar–H).

C₁₄H₁₀N₂O₄ (270,25)

Ber. C 62,22 H 3,73 N 10,36,

Gef. C 62,54 H 4,03 N 10,11.

1,3-Dioxolo[4.5-b]phenazin-6-carbonsäuremethyl-ester-5,10-dioxid (7g)

Wie bei **7a** beschrieben aus **2g** (7 mmol) 4 h. Aus Ethanol 1,5 g (67%) orange gefärbte Kristalle, Schmp. 217–219 °C (u. Zers.). – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1732 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 4,55 (s, 3, CO₂CH₃), 6,52 (s, 2, 2H), 7,76–9,22 (m, 5, Ar–H).

C₁₅H₁₀N₂O₆ (314,26)

Ber. C 57,33 H 3,21 N 8,91,

Gef. C 57,13 H 3,6 N 9,10.

1,3-Dioxolo[4.5-b]phenazin-4-carbonsäure (8a)

Man erhitzt 300 mg (1 mmol) **4f/4g**, 70 mg NaOH, 100 ml Wasser und 50 ml Ethanol 1 h unter Rückfluß, säuert in der Hitze mit 1 N Salzsäure an und stellt zur Kristallisation. Aus DMF 200 mg (70%) gelbe Nadeln, Schmp.: 287–293 °C u. Zers. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1712 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 6,78 (s, 2, 2H), 8,02 (s, 1, 11H), 8,13–8,66 (m, 4, 6H, 7H, 8H, 9H).

C₁₄H₈N₂O₄ (268,22)

Ber. C 62,69 H 3,01 N 10,44,

Gef. C 62,62 H 3,14 N 10,17.

11-Methoxy-1,3-dioxolo[4.5-b]phenazin-4-carbonsäure (8b)

Aus 300 mg (1 mmol) Ester **4m** wie bei **8a** beschrieben. Aus DMF 200 mg (70%) gelbe Kristalle, Schmp.: 280 °C u. Zers. – IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$

1702 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 4,65 (s, 3, OCH₃), 6,68 (s, 2, 2H), 8,03–8,76 (m, 4, Ar–H).

C₁₅H₁₀N₂O₅ (298,25)

Ber. C 60,41 H 3,38 N 9,39,

Gef. C 60,56 H 3,46 N 9,24.

1,3-Dioxolo[4,5-*b*]phenazin-4,6-dicarbonsäure (8c)

Aus 1,5 g (4,4 mmol) **4n** wie bei **8a** beschrieben. 1,3 g (94%) orange gefärbtes Pulver. Schmp.: 275–279 °C u. Zers. – IR (KBr): ν_{C=O} 1710 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 6,77 (s, 2, 2H), 8,02 (s, 1, 11H), 8,17–9,33 (m, 3, 7H, 8H, 9H).

DMF-Addukt:

Aus DMF 1,4 g (87%) gelbe Kristalle, Schmp.: 283–290 °C u. Zers. – IR (KBr): ν_{C=O} 1704 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 3,23 u. 3,36 (2s, 6, 2×CH₃), 6,73 (s, 2, 2H), 7,96 (s, 1, 11H), 8,16–9,29 (m, 4, 7H, 8H, 9H, CHO).

C₁₈H₁₅N₃O₇ (385,33)

Ber. C 56,11 H 3,92 N 10,9,

Gef. C 56,05 H 4,09 N 10,81.

1,3-Dioxolo[4,5-*b*]phenazin-4,6-dicarbonsäuredichlorid (8)

Man erhitzt 500 mg (1,6 mmol) Säure **8c**, 6 ml Thionylchlorid und 1 ml DMF 1 h unter Rückfluß, zieht das überschüss. Thionylchlorid unter vermind. Druck ab und nimmt den Rückstand in absol. Pyridin auf.

1,3-Dioxolo[4,5-*b*]phenazin-4,6-dicarbonsäurediisopropylester (8e)

Unter Feuchtigkeitsausschluß versetzt man die Pyridinlösung von **8d** mit 5 ml absol. Isopropanol, erhitzt kurz zum Sieden und kristallisiert den Rückstand aus Isopropanol um. 300 mg (50%) gelbe Kristalle, Schmp.: 161–162 °C. – IR (KBr): ν_{C=O} 1697 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 1,6 (d, 12, 4×CH₃), 5,66 (m, 2, 2×CH), 6,66 (s, 2, 2H), 7,93–9,23 (m, 4, Ar–H).

C₂₁H₂₀N₂O₆ (396,40)

Ber. C 63,63 H 5,09 N 7,07,

Gef. C 63,58 H 4,94 N 7,15.

1,3-Dioxolo[4,5-*b*]phenazin-4,6-dicarbonsäurediisomylester (8f)

Darstellung wie bei **8e** beschrieben aus 1 ml absol. Isoamylalkohol. Aus *n*-Hexan 200 mg (8%) braune Kristalle, Schmp.: 96 °C. – IR (KBr): ν_{C=O} 1740 u. 1705 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 0,86–2,2 (m, 18, 2×CH₂–CH(CH₃)₂), 4,46–5,0 (m, 4, 2×COCH₂–), 6,73 (s, 2, 2H), 7,96 (s, 1, 11H), 8,13–9,23 (m, 3, 7H, 8H, 9H).

C₂₅H₂₈N₂O₆ (452,51)

Ber. C 66,36 H 6,24 N 6,19,

Gef. C 66,41 H 6,53 N 6,30.

1,3-Dioxolo[4,5-*b*]phenazin-6-carbonsäurehydrazid (8g)

Man erhitzt 1 g (3,5 mmol) Ester **4h**, 50 ml Isopropanol und 2 ml Hydrazinhydrat 6 h unter Rückfluß, kühlt ab, filtriert und kristallisiert aus Isopropanol um. 0,9 g (90%) gelbe Nadeln, Schmp.: 240 °C u. Zers. – IR (KBr): ν_{NH} 3340 u. 3205, ν_{C=O} 1672 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 6,57 (s, 2, 2H), 7,72 u. 7,90 (2s, 2, 4, 11H), 8,16–9,27 (m, 3, 7H, 8H, 9H).

C₁₄H₁₀N₄O₃ (282,26)

Ber. C 59,57 H 3,57 N 19,85,

Gef. C 59,89 H 3,89 N 19,98.

11-Methoxy-1,3-dioxolo[4,5-*b*]phenazin-4-carbonsäureamid (8h)

Man leitet in einer Lösung von 700 mg (2,2 mmol) Ester **4m** und Methanol bis zur Sättigung NH₃-Gas ein, rührt 5 d bei Raumtemp. saugt ab und kristallisiert aus Eisessig/Ethanol (1:2) um. 0,5 g (75%) braunes Pulver, Schmp.: 280 °C u. Zers. – IR (KBr): ν_{NH} 3390, ν_{C=O} 1650 cm⁻¹. – ¹H-NMR (TFA): 4,65 (s, 3, OCH₃), 6,7 (s, 2, 2H), 8,0–8,8 (m, 4, Ar–H).

C₁₅H₁₁N₃O₄ (297,27)

Ber. C 60,61 H 3,73 N 14,13,

Gef. C 60,53 H 3,84 N 13,84.

[1] 51. Mitteil.: F. Dallacker und L. Tumbrink, Z. Naturforsch. **39b**, 925 (1984).

[2] J. Becker, Antibiotics in Kirk-Ottmer „Encyclopedia of Chemical Technology“, 3. Aufl., Bd. 3, 1–20, J. Wiley and Sons, New York 1978.

[3] A. Römer und M. Sammet, Z. Naturforsch. **38b**, 866 (1983); G. A. Swan und D. G. I. Felton, Phenazines in: A. Weissberger: The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Interscience Publishers, Inc. New York 1957.

- [4] U. Hollstein und R. J. Van Gemert (Jr.), *Biochemistry* **10**, 497 (1971); E. Harpers, *Nucleinsäuren*, G. Thieme-Verlag, 2. Aufl., Stuttgart 1975.
- [5] P. J. Culhane, *Org. Synth. Col. Vol. I*, 125 (1956); F. C. Whitmore, P. J. Culhane und H. T. Neher, *Org. Synth. Coll. Vol. I*, 56 (1956).
- [6] G. H. Coleman und W. F. Talbot, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, 592 (1943).
- [7] T. G. Jones und R. Robinson, *Soc.* **111**, 918 (1917).
- [8] F. Dallacker, *Chem. Ber.* **102**, 2663 (1969).
- [9] Y. Fujita, *J. Chem. Soc. Jp.* **63**, 1599 (1942); *C. A.* **41**, 3583 (1947).
- [10] E. Mameli, *Gazz. Chim. Ital.* **39II**, 182 (1913); T. G. Jones und R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **111**, 915 (1917); L. Vermeulen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **48**, 970 (1929).
- [11] A. Einhorn und E. Uhlfelder, *Liebigs Ann. Chem.* **689**, 158 (1909).
- [12] H. Otomasu, *Pharm. Bul. Jp.* **2**, 283 (1954); *C. A.* **50**, 1033 (1956); S. B. Serebryanyi, *Ukraine Khim. Ch.* **22**, 504 (1956); *C. A.* **51**, 4383 (1957); A. Gray u. F. G. Holliman, *Tetrahedron* **18**, 1095 (1962).
- [13] M. J. Abu El-Haj, B. W. Doming, J. D. Johnston, M. J. Haddadain, C. H. Issidorides, *J. Org. Chem.* **37**, 589 (1972); J. D. Johnston, M. J. Abu El-Haj, *Dtsch. Pat. Offenlegungsschrift* Nr. 1927473 (1970); *C. A.* **72**, P 79100a (1970); K. Ley, F. Seng, *Synthesis* **1975**, 415 und K. Ley, F. Seng, U. Eholzer und R. Schubart, *Angew. Chem.* **81**, 569 (1969).
- [14] J. Desmarchelier, R. I. Krieger, P. W. Lee und T. R. Fukuto, *J. Econ. Entomol.* **66**, 631 (1973); *C. A.* **79**, 88277k (1973).