

Umsetzung von 2-substituierten p-Naphthochinonen mit o-Phenylendiamin: Phenazine II

(Untersuchungen über Chinone, 4. Mitt.)

Von

R. Ott* und **R. Lachnit**

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz,
Österreich

(Eingegangen am 23. Juni 1971; endgültige Fassung: 10. Mai 1972)

Reaction of 2-substituted p-Naphthoquinones with o-Phenylenediamine: Phenazines II. Studies on Quinones, IV

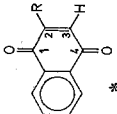
The reaction of 2-substituted p-naphthoquinones with o-phenylenediamine proceeds either with elimination of the substituent and formation of benzo[a]phenazin-5-ol (path A) or by addition and oxidation to 6-substituted benzo[a]phenazin-5-ols (path B). The relationship between reaction path and electronic effect of the substituent, expressed by the redox potential of the quinones, and other factors which influence the reaction are indicated, and reaction mechanisms are discussed.

2-substituiertep-Naphthochinone setzen sich mit o-Phenylendiamin entweder unter Eliminierung des Substituenten zu Benzo[a]phenazin-5-ol (Weg A) oder unter Addition und Oxydation zu 6-substituierten Benzo[a]phenazin-5-olen (Weg B) um. Ein Zusammenhang zwischen Reaktionsweg und elektronischer Wirkung der Substituenten (ausgedrückt durch das Redoxpotential der Chinone) sowie weitere die Reaktion beeinflussende Faktoren werden aufgezeigt, Mechanismen für den Ablauf der Reaktion diskutiert.

p-Chinone mit mindestens einer chinoiden Äthylenbindung setzen sich mit o-Diaminen zu Hydroxyphenazinen um. Diese Reaktion, die von Ott zuerst an einem Mehrkernchinon beobachtet¹, bald danach als solche erkannt² und deren allgemeine Anwendbarkeit später an einer Reihe von Beispielen erwiesen wurde³, verläuft ebenso leicht und glatt wie die schon lange bekannte Phenazinsbildung bei o-Chinonen⁴ und o-Hydroxy-p-chinonen⁵. In den ersten beiden Mitteilungen^{2, 3} dieser Reihe wurde auch der Reaktionsablauf erörtert (vgl. Reaktionsschema, Weg B₁ und Weg B₂).

* Herrn Univ.-Prof. Dr. M. Pailer zum 60. Geburtstag gewidmet.

Tabelle 1. Umsetzung von 2-substituierten 1,4-Naphthochinonen mit o-Phenylendiamin

 $R = *$	E_{00}^{alk} mV ^a	Mol Chi: non: Di- amin	Ausbeute an Benzo[<i>a</i>]phenazin-5-olen Reaktion unter Substitution von R von H % 22				2,3-Di- amino- phena- zin (30)	
			<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
—NHCH ₃ (4)	232	1:1 1:2	3 7	0			+	0
—NH ₂ (5)	274	1:1	92	0			+	0
—NHC ₆ H ₅ (6)	286	1:1 1:2	1 7	0			+	0
—NHC ₆ H ₄ OCH ₃ (o) (7)		1:1	0b, 1c ₁ , 5c ₃				+	+
—NHC ₆ H ₄ OH(o) (8)		1:2	3c ₃ , 5c ₄				+	+
—NHC ₆ H ₂ OH(o)Cl ₂ (m) (9)		1:2	95b, b ₁ 11b					
—N(CH ₃)C ₆ H ₅ (10)		1:1	0b, 8c ₁				+	
—N(CH ₃)C ₆ H ₄ OH(o) (11)		1:2	20c ₃ , 38c ₄				+	
—N(CH ₃) ₂ (12)	303	1:1	95b	0			+	0
—OCH ₃ (13)	353	1:1 1:2,5	39 94	+			+	0
—OH (3)	356	1:1 1:1	92 88d	47			0	0
—CH ₃ (14)	408	1:1 1:2 1:3,3 2:1	0 (~23%) _{e₁} 0 (x%) _{e₂} 0 (34%) _e 0 (x%) _{e₂}	0	15% 23 18% 23 16% 23 23% 23	+ 23	+	+

—NHCOCH ₃ (15)	417	1:1 1:2 1:4 2:1 1:1 2:1	++ ++ ++ ++ ++ ++	0	33% 24 48% 24 >40% 24 ^f 98% 24 51% 25 53% 25	+ 24 + + 25 + 0 0	+
—C ₆ H ₅ (16)	452	1:1 2:1	++ ++				
—OCOCH ₃ (17)	475	1:1	> 83	25	58% 22 54% 22 ^g 68% 26 61% 26 ^h 75% 26 53% 27 98% 27	2% 22 0 0 ^g + 0 ^h 0 0	+
—H (2)	484	1:1					
—Cl (18)	508	1:1 1:1 1:1 2:1 1:1 2:1 1:1	++ ++ ++ ++ ++ ++ ++				
—COCH ₃ (19)		1:1 2:1	0 0	0	73% 27 94% 27 86% 28 ⁱ	0 0 0 ⁱ	0
—SO ₃ ⁻ (20)	553	1:1		+			
—SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ (21)	605	2:1 1:1 1:2 2:1	++ ++ ++ 0	+	>55% 29 >64% 29 97% 29	0 0 0	0

E = Umsetzung in Eisessig; A = Umsetzung in Alkohol; ++ = wenig; + = sehr wenig; > = es wurde nur das Kristallisat berücksichtigt und die Mutterlauge nicht aufgearbeitet.

^a Redoxpotentiale nach L. F. Fieser und M. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. 57, 491 (1935). — ^b Resultate von *Butenandt* und Mitarb. ^{8b}. — ^c In 90proz. Essigsäure. — ^c Ansatz nach *Butenandt* und Mitarb. ^{8b}, eigene Resultate. — ^c Wie ^c, jedoch 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. — ^c Analog ^c. — ^d In verd. Essigsäure, Ansatz nach *Kehrmann* ^{5b}. — ^e Resultate von *Immer* und Mitarb. ²⁶; Summe der Reaktionsprodukte A (14%), B (10%), C (10%), bei denen zunächst nach den Angaben der Autoren 1 am C-2 addiert wird, die aber dann nicht unter Substitution von R, sondern unter Umlagerung weiterreagieren. — ^e Wie ^e, jedoch eigene Werte ohne vollständige Auftrennung der Substanzen. — ^e Nicht bestimmt. — ^f Resultat von *Gallo* und Mitarb. ⁶. — ^g In verd. Essigsäure, Ansatz wie früher³. — ^h In 2 n Essigsäure. — ⁱ In Wasser.

* Siehe auch die Tabelle im Exper. Teil.

Inzwischen haben *Gallo* und Mitarb.⁶ diese Reaktion zur Synthese des antibakteriell hochwirksamen „Rifazins“ aus Rifamycin S sowie O angewendet, und *Beecken* und *Musso*⁷ berichteten über methylsubstituierte o-Hydroxy-p-quinone, die sich wie 3-Hydroxy-toluchinon nicht im Sinne der *Kehrmannschen* Hydroxyphenazinsynthese⁵ durch Kondensation (Weg A), sondern nach dem oben genannten Reaktionsweg (B) durch 1,4-Addition und Oxydation umsetzen. Ob bzw. in welchem Ausmaß bei den Hydroxychinonen die Reaktion nach Weg A oder B verläuft, bestimmt nach *Beecken* und *Musso*⁷ die durch die Methylgruppen bedingte sterische Hinderung jener Positionen, an denen die Base angreift.

Seinerzeit³ wurde schon darauf hingewiesen, daß die Redoxpotentiale des Ausgangsquinons, sowie der Zwischen- und Endprodukte, und auch das verwendete Lösungsmittel die Reaktion in bezug auf Ausbeute und die Bildung von Nebenprodukten beeinflussen.

Wir haben nun eine Reihe von p-Chinonen mit verschiedenartigen Substituenten untersucht und zunächst, der geringeren Zahl der reaktiven Stellen wegen, 2-substituierte 1,4-Naphthochinone mit o-Phenylendiamin (1) umgesetzt. Über substituierte Benzochinone wird demnächst berichtet.

Eine Übersicht über die eingesetzten Chinone (2—21) und ihre jeweiligen Reaktionsprodukte gibt Tab. 1*^{*}; demnach lassen sich drei Gruppen unterscheiden:

Gruppe 1: Solche, die unter Eliminierung des Substituenten in 2-Stellung und Ringschluß reagieren und Benzo[a]phenazin-5-ol (22) ergeben. Zu diesen gehören: 3, 5, 8, 11, 12, 13, 17 (Weg A).

Gruppe 2: Solche, die unter 1,4-Addition, Oxydation und Ringschluß 6-substituierte Benzo[a]phenazin-5-ole bilden: 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21 (Weg B).

Gruppe 3: Solche, die (nach Weg A) nur in geringem Ausmaß eine Umsetzung eingehen: 4, 6, 7, 9, 10.

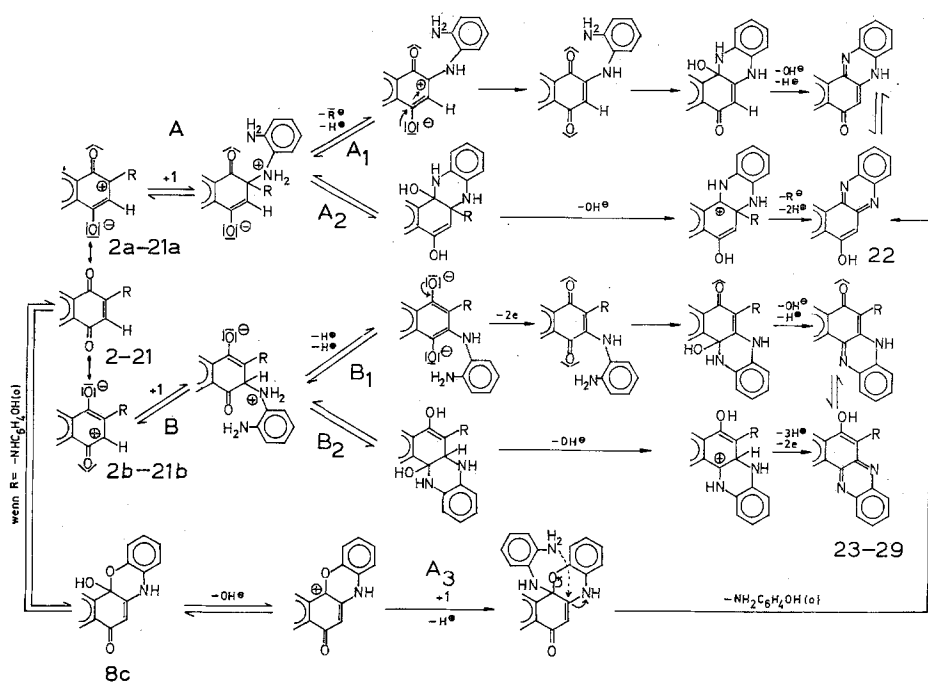
Für die Umsetzung von o-Hydroxy-p-quinonen — die bekannte *Kehrmannsche* Hydroxyphenazinsynthese — haben *Beecken* und *Musso*⁷ einen Reaktionsmechanismus angegeben (Formelschema, Weg A₁); demnach beginnt die Reaktion entgegen den bis dahin geltenden Vorstellungen^{5b} mit einer nukleophilen Substitution der Hydroxygruppe durch das Amin, wobei das entsprechende Anilinochinon entsteht, analog wie dies auch nach *Butenandt* und Mitarb.⁸ bzw. *Musso* und Mitarb.^{7, 9, 10} bei der Kondensation von o-Hydroxychinonen und

* Sie enthält auch Ergebnisse einiger Umsetzungen, die *Butenandt* und Mitarb.^{8b} im Zusammenhang mit ihren Untersuchungen über den Mechanismus der *Kehrmannschen* Phenoxazonsynthese zum Beweis der dabei postulierten Austauschreaktion durchführten.

o-Aminophenolen — der *Kehrmannschen* Phenoxazonsynthese — der erste Schritt ist.

Butenandt und Mitarb.⁸, wie auch *Musso* und Mitarb.^{7, 10}, fassen die Hydroxychinone als vinyloge Säuren auf und vergleichen ihre Umsetzung mit Aminen daher mit einer Säureamidbildung. Analog wären

Formelschema



alle Umsetzungen der Gruppe 1 zu betrachten: Umamidierung von vinylogem Säureamiden, Amidbildung mit vinylogem Ester und Säureanhydrid. Nicht vereinbar damit ist allerdings das Verhalten des Chlornaphthochinons (es sollte nach der bekannten Reaktivitätsreihe der Carbonylverbindungen das reaktivste sein) und des Acetamidochinons, die nicht unter Eliminierung des Substituenten, sondern unter Addition in 3-Stellung reagieren, sowie das der Aminochinone der Gruppe 3*.

* Drei Beispiele dieser Gruppe — nämlich die Reaktion von 7, 9 und 10 mit 1 haben *Butenandt* und Mitarb.^{8b} untersucht und das völlige Ausbleiben einer Umsetzung bei 7 und 10 beobachtet; ebenso erhielten sie mit o-Aminophenol bei diesen beiden kein Phenoxazon, wie auch bei 4 und 6. Wir haben jedoch sowohl bei 7 und 10, wie auch bei 4 und 6 mit 1 eine Umsetzung, wenn auch in manchen Fällen nur in geringem Maße, festgestellt.

Bei Anilinochinonen ist nach *Butenandt* und Mitarb.⁸ o-Aminophenolstruktur Voraussetzung für die Umsetzung mit o-Aminophenolen zu Phenoxazonen bzw. mit **1** zu Phenazinolen, wobei sie, wie auch *Musso* und Mitarb.^{7, 9, 10}, einen Mechanismus nach Weg A_3 annehmen, der von der tautomeren Form **8 c** ausgeht.

Nach diesem Mechanismus* könnte die Reaktion von **8**, **9** und **11** ablaufen, doch sollte demnach keine Umsetzung bei **6**, **7** und **10** stattfinden und — nach dem Verhalten von **4** bei der Umsetzung mit Aminophenol^{8b} zu schließen — ebenso wenig bei **4**, wie auch bei den besonders glatt reagierenden **5** und **12**.

Das bei der Umsetzung mit **1** festgestellte Verhalten von **13**, **15** und **18**, wie auch — bedingt — der Aminochinone** steht jedoch durchaus im Einklang mit dem Verhalten entsprechend substituierter Chinone gegenüber Amininen, wie aus verschiedenen, teils allerdings auch einander widersprechenden Arbeiten^{15, 16} zu entnehmen ist:

Die leichte Verdrängung der Methoxygruppe durch aliphatische und aromatische Amine ist bereits durch zahlreiche Arbeiten erwiesen^{12–17}, auch beim 2-Methoxynaphthochinon¹² selbst.

Den Austausch von Alkylaminogruppen durch Amine stellten *Verter* und *Rogers*¹⁸ bei 2,5-Bis(alkylamino)-3,6-dimethoxy-p-benzochinonen fest.

Sie wiesen auch schon darauf hin, daß hier vinyloge Ester- und Amidgruppierungen nebeneinander vorliegen und daß, obwohl Ester mit Nucleophilen leichter reagieren als Amide, nicht die Methoxy-, sondern die Aminogruppen ausgetauscht werden. Sie erklären dieses Paradoxon mit der Ausbildung mesomerer Quadrupol-Merocyaninstrukturen^{17a}, wobei sie annehmen, daß jene Struktur, wo der Stickstoff Träger einer positiven Ladung ist, wahrscheinlicher ist als jene, wo dies der elektronegativere Sauerstoff ist, weshalb die 2- und 5-Stellung der genannten Chinone von Nucleophilen bevorzugt werden.

Von Halogenchinonen ist ebenfalls durch zahlreiche Beispiele bekannt, daß bei Umsetzungen mit Amininen nicht das Halogen substituiert wird, sondern eher andere Gruppen, wie z. B. die Methoxygruppe^{15, 17a} (obwohl das vinyloge Säurehalogenid reaktiver sein müßte als der Ester) bzw. Wasserstoff. So gibt auch 2-Chlornaphthochinon mit Anilin 2-Anilino-3-chlornaphthochinon¹⁹. Halogen wird nur dann durch Amine

* Der von *Butenandt* und Mitarb.⁸ bzw. *Musso* und Mitarb.^{7, 9, 10} angegebene Mechanismus der Phenoxazonsynthese wird jedoch neuerdings von *Stránský* und Mitarb.¹¹ auf Grund kinetischer Messungen abgelehnt. Luftsauerstoff soll für den Reaktionsablauf unabdingbar sein und daher in die Reaktion eingreifen, obwohl er für die Reaktion formal nicht nötig ist.

** Ihr unterschiedliches Verhalten ist nach den bisher vorliegenden Ergebnissen auch nicht mit der Basizität der eingesetzten Aminochinone bzw. der abzusplittenden Amine^{8b} zu erklären.

ersetzt, wenn sich in Nachbarstellung elektronenabziehende Substituenten wie Halogen²⁰⁻²⁴ (wobei in diesen Fällen dann das zweite Halogen nicht mehr²⁴ bzw. nur unter verschärften Bedingungen¹⁸ substituiert werden kann) oder die Acetamidgruppe¹⁵ befinden. In Analogie zu den oben genannten Vorstellungen von *Verter* und *Rogers*¹⁸ bzw. von *Marxer*¹⁵ beim 2,6-Dibrom-3,5-dimethoxy-p-benzochinon ließe sich das Verhalten von **18** damit erklären, daß das Chlor auf Grund seiner noch größeren Elektronegativität noch weniger Träger positiver Ladung sein kann und daher die mesomere Grenzstruktur **18 a** nur geringes Gewicht besitzt. Die Heteroatome O an C-1 und Cl an C-2 bewirken durch ihren —*M*- bzw. —*I*-Effekt eine Elektronenverschiebung (π -Elektronenpaar zwischen C-2 und C-3) in ihren Bereich und damit eine Positivierung an C-3, so daß der nucleophile Angriff bevorzugt dort erfolgt.

Das Verhalten von **15** ließe sich mit der Elektronenverschiebung durch die Acetamidogruppe, wie sie schon *Marxer*¹⁵ postulierte, erklären* (sie ermöglicht, wie erwähnt, sogar den Austausch eines dort sitzenden Chlors¹⁵). Daß das O-Analoge **17**, bei dem dieselbe Elektronenverschiebung wie bei **15** möglich ist, nach Weg A reagiert, könnte man wieder auf die Annahme zurückführen, daß die Übernahme einer positiven Ladung bei O weniger wahrscheinlich ist als bei N.**.

Die Acetyl-, Tosyl- und Sulfo-, wie auch die Phenylgruppe positivieren durch ihren —*M*-Effekt zusätzlich C-3; die Reaktion verläuft nach Weg B, insbesondere bei **19**, **20** und **21** rasch und unter starker Wärmeentwicklung weitgehend einheitlich, bei **16** träger und unter Bildung einer Reihe von Nebenprodukten.

Methylnaphthochinon (**14**) kondensiert sich nach *Kofler*²⁵ mit **1** in Eisessig zu einer fluoreszierenden Verbindung, worauf er eine Bestimmungsmethode für Vitamin K₃ gründet.

Dem isolierten Kondensationsprodukt — erhalten durch Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit Petroläther im Alkalischen — konnte er jedoch auf Grund seiner Untersuchungen keine Struktur zuordnen. Später haben *Immer* und Mitarb.²⁶ diese Reaktion näher untersucht und dabei drei Substanzen A, B und C isoliert, wovon sie B oder C für identisch mit *Koflers* Produkt halten. Die Hauptmenge A erkannten sie als 5-Methylbenzo[*a*]-phenazin, für B und C nahmen sie die Struktur eines Methyl- bzw. Dimethylisoidolochinoxalins an. Alle drei entstehen nach *Immer* und Mitarb.²⁶ durch Addition an C-2 und Phenazintringschluß bei C-1 (Beginn Weg A₂; wir haben sie deshalb in Summe in Tab. 1 aufgenommen) über einen komplizierten Umlagerungsmechanismus.

* Gleichartig reagieren auch die Rifamycine zum entsprechenden Acylamidobenzophenazinol (Rifazin)⁶.

** Auch die Spaltung von **17** durch **1** zum Hydroxychinon wäre in Betracht zu ziehen, wogegen **15** als vinyloges Diacylimid beständiger wäre.

Bei der Überprüfung der Angaben der genannten Autoren^{25, 26} haben wir ebenfalls die Substanzen *A*, *B* und *C* erhalten, außerdem aber aus der alkalischen Lösung 6-Methylbenzo[*a*]phenazin-5-ol (**23**) in etwa derselben Ausbeute (16%) wie *A* isoliert. Auch unter den von uns üblicherweise angewendeten Bedingungen (kürzere Reaktionszeit, anderes Mol-Verhältnis und ohne Lichtausschluß) werden in etwa derselben Menge die Verbindungen **23**, *A*, *B* und *C* gebildet (in Alkohol jedoch nur **23** in geringerer Ausbeute).

Die 2-substituierten Naphthochinone enthalten zwei verschiedene, einander überlagernde, vinyloge Carbonyle, an denen das Nucleophil angreifen kann; ob der Angriff in 2- oder 3-Stellung des Chinons erfolgt, bestimmt wohl vor allem die Polarität der jeweiligen Carbonylgruppierung*. Wie die vorliegenden Beispiele zeigen, ist die übliche Reaktivitätsreihe der Carbonyle hier nicht maßgebend, da offenbar durch die dazwischenliegende Doppelbindung *M*- und *I*-Effekte anderes Gewicht erhalten. Ein quantitatives Maß für das Bestreben, Elektronen an das chinoide System anzulagern — und somit für die elektronenziehende Wirkung der Substituenten, die auch die Polarität der beiden überlagerten vinylogen Carbonylfunktionen beeinflussen —, sind die Redoxpotentiale der Chinone. Ordnet man die Ausgangschinone nach Redoxpotentialen (Tab. 1), so ist erkennbar, daß jene mit niedrigerem Redoxpotential (E_0 unter 356—408 mV) unter Eliminierung des Substituenten (Angriff an C-2) (Weg A), jene mit höherem E_0 (ausgenommen Acetoxychinon **17**) vornehmlich unter Ablösung des Protons (Angriff an C-3) und Oxydation (Weg B) reagieren.

Elektronenziehende Substituenten (Redoxpot. höher als das von **2**) wirken der Polarität des vinylogen Carbonyls entgegen, was die Protonierung dieses Sauerstoffs erschwert, zugleich wird C-3 positiviert, so daß der Angriff der Base bevorzugt dort erfolgt; elektronenabstoßende Substituenten erleichtern die Protonierung des Sauerstoffs an C-4 (Angriff an C-2). Für die Notwendigkeit einer entsprechenden Protonierung der Carbonyle spricht auch, daß die Umsetzungen in Alkohol durchwegs in schlechteren Ausbeuten (ausgenommen **19** beim Molverhältnis 1 : 1, da es in Eisessig rasch verändert wird), in vielen Fällen (sofern die Chinone nicht selbst Säurecharakter besitzen, wie **3**, **17**, **20**) kaum oder nicht erfolgen.

* Wenig Einfluß scheint hier die sterische Hinderung durch Substituenten in Nachbarstellung zu besitzen, da Chinone mit so großen Substituenten wie Acetamido-, Acetyl-, Sulfo- und Tosylrest in fast quantit. Ausb. reagieren. Es dürften daher auch beim Verhalten der Hydroxy-methyl-benzo-chinone, das *Beecken* und *Musso*⁷ auf sterische Hinderung zurückführen, diese elektronischen Effekte von Bedeutung sein; vgl. insbesondere das Verhalten von 3-Hydroxy-2,5-dimethyl-benzoichinon⁷.

Andererseits ist die Polarität der Bindung zwischen Chinon und dem austretenden Substituenten sowie dessen Stabilisierungsmöglichkeit nach seiner Ablösung von Einfluß, was die Verhältnisse bei Methyl- und Phenyl-naphthochinon zu erklären vermag. Das Verhalten der Acylamidonaphthochinone (**15** und Rifamycine) ist möglicherweise durch eine Wasserstoffbrücke zwischen Amidstickstoff und Carbonylsauerstoff an C-1 bedingt, wodurch bevorzugt dieses Carbonyl aufgerichtet wird.

Bei Angriff in Position 2 tritt der Substituent R als Anion aus und der Ringschluß kann glatt über das benachbarte Carbonyl zum Phenazinol erfolgen (Weg A*). Die Umsetzung erfolgt in diesen Fällen (ausgenommen die Aminoverbindungen **4**, **6**, **7**, **9** und **10**) nahezu vollständig (bei **13** allerdings erst bei einem Überschuß an **1**). Beim Angriff in 3-Position wird der „Substituent“ H als Proton abgelöst; es muß im weiteren Verlauf vor oder nach dem Ringschluß eine Oxydation stattfinden, entweder durch Luftsauerstoff oder durch ein zweites Molekül Chinon (Weg B). In allen diesen Fällen liegt das Redoxpotential des Ausgangschinons über dem des als Zwischenprodukt angenommenen Anilinochinons bzw. anderen Zwischenproduktes, so daß ersteres als Oxydationsmittel in Frage kommt. Da jeweils die ersten Reaktionsschritte, die Anlagerung der Base, Gleichgewichtsreaktionen sind, kann die Reaktion durch die Oxydationswirkung des Ausgangschinons in Richtung auf Weg B verschoben werden. Die gleichzeitige Entstehung der entsprechenden Hydrochinone konnten Gallo und Mitarb.⁶ bei den Rifamycinen und wir bei **19**, **20** und **21** (in den anderen Fällen ist uns dies wegen ihrer Unbeständigkeit nicht gelungen) nachweisen. Außerdem zeigt sich, daß bei Einsatz der doppelten Menge Chinon sich nun auch **15**, **19**, **20** und **21** mit **1** praktisch vollständig, ebenso **18** weitgehend, umsetzen; dagegen tritt bei **14** und **16** — den Chinonen mit niedrigerem Redoxpotential als das von **2** (ausgenommen **15**, was sich mit der H-Brücke begründen ließe) — nur eine geringe Erhöhung der Ausbeute an substituiertem Phenazinol auf. Jedoch muß in allen jenen Fällen, wo Ausbeuten über 50% bei einem Molverhältnis 1 : 1 erhalten werden, auch der Luftsauerstoff als Oxydationsmittel eine Rolle spielen.

In geringerem Ausmaß erfolgt daneben in nahezu allen diesen Fällen auch ein Angriff an C-2 (es entsteht Benzophenazinol), beim Chinon mit dem niedrigsten E_0 , dem Methyl-naphthochinon, wo vinyloge Aldehyd- und Ketogruppe konkurrieren, sogar in beträchtlichem Ausmaß (wobei hier aber der Substituent Methyl nicht eliminiert, sondern

* Auch hier wäre, analog zu B₂, ein Weg A₂ in Erwägung zu ziehen, bei dem nicht Anilinochinone als Zwischenstufen auftreten (vgl. Stránský und Mitarb.¹¹), sondern der Ringschluß schon vorher, also der Angriff an C-2 und C-1 weitgehend synchron erfolgt. Dafür sprechen auch Ergebnisse unserer Untersuchungen über substituierte Benzochinone.

der Chinonring aufgesprengt wird und durch verschiedene Umlagerungen *A*, *B* und *C* entstehen). Außerdem wird in den meisten Fällen ein geringer Teil des *o*-Phenylendiamins zu 2,3-Diaminophenazin oxydiert, bemerkenswerterweise vor allem bei jenen, wo die Reaktion vorwiegend nicht nach dem mit einer Oxydation verbundenen Weg **B** verläuft. Bei **2**, **3**, **7** und **13** entsteht eine weitere gelbe Verbindung (**31**), über die in einer folgenden Mitteilung näher berichtet werden wird.

In jenen Fällen, wo die Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 schlechte Ausbeuten ergab, wurde auch ein Überschuß an **1** eingesetzt: dadurch steigen die Ausbeuten durchwegs an, bei den nach Weg **B** reagierenden — wie zu erwarten — nur geringfügig, bei den nach **A** sich umsetzenden etwa aufs Doppelte, womit bei **13** eine fast vollständige Umsetzung erreicht wird.

Experimenteller Teil

Dünnschichtchromatographie (*DC*): Kieselgel G Merck, Schichtdicke 0,4; Desaga-Kammer; Kammersättigung; Laufmittel: Chloroform/Benzol/Methanol (I 50 : 50 : 10; II 50 : 50 : 20) und Benzol/Methanol (III 70 : 30). Identifizierung der Flecken: 1. durch Farbe bei Tageslicht; wenn unterschiedlich: In feuchtem Zustand (*F*), nach dem Trocknen (*T*). 2. Fluoreszenz unter der Analysenquarzlampe (*UV*); 3. Farbe nach Besprühen mit konz. H_2SO_4 (*S*). Wenn nicht anders angegeben, wurde Laufmittel I verwendet.

Substanz		R_f	Identifizierung
<i>o</i> -Phenylendiamin (1)		0,34	unsichtbar, nach einiger Zeit grauer
1,4-Naphthochinon (2)	III	0,56	Fleck
		0,73	gelb, <i>UV</i> : dunkel
	II	0,88	
2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (3)		0,14	mit Schwanz, gelbbraun; <i>S</i> : gelb;
2-Methylamino-1,4-naphthochinon (4)		0,64	gelb
2-Amino-1,4-naphthochinon (5)		0,43	gelb
2-Anilino-1,4-naphthochinon (6)		0,74	rot
2-[2-Methoxy-anilino]-1,4-naphthochinon (7)		0,74	bordeauxrot, <i>S</i> : blauviolett
2-[N-Methyl-anilino]-1,4-naphthochinon (10)		0,70	gelbbraun, <i>S</i> : dunkelrot
2-Dimethylamino-1,4-naphthochinon (12)		0,65	gelbrot
2-Methoxy-1,4-naphthochinon (13)		0,74	gelb
2-Methyl-1,4-naphthochinon (14)		0,79	gelb, <i>UV</i> : dunkel
2-Acetamido-1,4-naphthochinon (15)		0,62	gelb
2-Phenyl-1,4-naphthochinon (16)		0,78	gelb

Substanz		R_f	Identifizierung
2-Acetoxy-1,4-naphthochinon (17)		0,80	gelb mit gelbem Schwanz und großem gelbbraunem Fleck in Startnähe (verseift)
2-Chlor-1,4-naphthochinon (18)		0,83	gelbbraun
2-Acetyl-1,4-naphthochinon (19)			Zersetzung (u. a. zum Hydrochinon)
2-Acetyl-1,4-naphthohydrochinon		0,48	F : gelb, T : gelbbraun, UV : grünlichgelb, S : ocker
1,4-Naphthochinon-2-sulfonsäure (20)	III	0,34	gelbbraun, UV : dunkel
1,4-Dihydroxynaphthalin-2-sulfonsäure	III	0,30	F : unsichtbar, UV : blau, T : langsam braun; UV : dunkel
2-p-Toluolsulfonyl-1,4-naphthochinon (21)		0,76	braun, Zers.
1,4-Dihydroxy-2-p-toluolsulfonylnaphthalin		0,56	F : unsichtbar, T : langsam braun; UV : dunkel
Benzo[a]phenazin-5-ol (22)	II	0,46	F : orangegelb, T : gelbbraun,
		0,63	UV : gelborange, S : rotviolett, langsam braun
6-Methyl-benzo[a]phenazin-5-ol (23)		0,45	violettrot, S : dunkelgrün
6-Acetamido-benzo[a]phenazin-5-ol (24)		0,75	orange
6-Phenyl-benzo[a]phenazin-5-ol (25)		0,68	rot
6-Chlor-benzo[a]phenazin-5-ol (26)		0,44	karmenrot, UV : orangerot, S : braungrün, rasch hellgrün
6-Acetyl-benzo[a]phenazin-5-ol (27)		0,71	gelb, S : rot
5-Hydroxy-benzo[a]phenazin-6-sulfonsäure (28)	III	0,47	gelb, UV : gelb
6-p-Toluolsulfonyl-benzo[a]phenazin-5-ol (29)		0,72	gelb
2,3-Diaminophenazin (30)	II	0,16	gelb, S : bräunlichrot
		0,40	
Verbindung 31	II	0,65	gelb, UV : dunkel, S : grün
		0,77	

Alle angegebenen Schmelzpunkte wurden auf dem *Kofler*-Heiztisch bestimmt.

1. Umsetzung von 2-Methylamino-1,4-naphthochinon (4) mit o-Phenylendiamin (1)

Molverhältnis 1 : 2: Die Lösungen von 190 mg 4 in 10 ml und von 220 mg 1 in 3 ml Eisessig werden vereinigt und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch enthielt laut *DC* hauptsächlich unverändertes 4, etwas 22 und wenig 30. Zur Isolierung von 22 wurde die Reaktionslösung

mit 2n NaOH neutralisiert, die so erhaltene Fällung mit 1 n NaOH ausgezogen und der Laugenauszug mit Eisessig neutralisiert: 17 mg **22** (7% d. Th.). Analog Molverhältnis 1 : 1 und in 20 ml Äthanol.

2. *Umsetzung von 2-Amino-1,4-naphthochinon (5) mit 1*

Eine warme Lösung von 870 mg **5** in 10 ml Eisessig färbt sich beim Zufügen von 540 mg **1** sofort dunkelrot. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad tritt plötzlich Aufsieden ein, wobei die Mischung zu einem Kristallbrei orangeroter Nadelchen erstarrt. Nach 3stdg. Erhitzen und Stehen über Nacht 1,14 g reines **22** (92% d. Th.). Die Mutterlauge enthielt laut *DC* noch **22** (3 mg nach Isolierung wie bei 1.), wenig **30** und wenig **5** sowie einige weitere Substanzen.

Analog in Alkohol (25 ml), 75 Min. Sieden; das Reaktionsgemisch enthält laut *DC* kein **22** und **30**; durch Versetzen mit Wasser wurden 650 mg **5** zurückgewonnen.

3. *Umsetzung von 2-Anilino-1,4-naphthochinon (6) mit 1*

Die Lösung von 250 mg **6** und 220 mg **1** in 10 ml Eisessig wurde 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und über Nacht stehengelassen. 112 mg rote Nadeln (reines **6**); die Mutterlauge enthielt laut *DC* viel **6**, sehr wenig **30** und etwas **22** (18 mg 7% d. Th.).

Analog bei Molverhältnis 1 : 1 und in Alkohol (15 ml).

4. *Umsetzung von 2-Dimethylamino-1,4-naphthochinon (12) mit 1*

Nach kurzem Sieden der Lösung von 200 mg **12** und 110 mg **1** in 5 ml Eisessig schieden sich orangerote Nadeln von reinem **22** ab: Nach 24stdg. Stehen 150 mg, nach 5 Tagen weitere 80 mg (93% d. Th.). Die Mutterlauge enthielt laut *DC* sehr wenig **30**.

In 10 ml Alkohol: Nach 2stdg. Sieden laut *DC* unverändertes **12**, durch Verdünnen mit Wasser 140 mg rückgewonnen.

5. *Umsetzung von 2-Methoxy-1,4-naphthochinon (13) mit 1*

Die Lösung von 190 mg **13** und 110 mg **1** in 7,5 ml Eisessig wurde 15 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich **22** in Nadeln abschied. Nach 1 Tag Stehen 86 mg reines **22**. Die Aufarbeitung der Mutterlauge wie bei 1. ergab weitere 10 mg **22** und 100 mg eines laugenunlöslichen gelben Rückstands, der laut *DC* unverändertes **13** sowie **31** und sehr wenig **30** enthielt.

Analog Molverhältnis 1 : 2,5 in 15 ml Eisessig (230 mg **22**, Mutterlauge enthielt kein **13** mehr).

In Alkohol (10 ml, 1 Stde. Sieden); Kristallisat ist unverändertes **13**, Mutterlauge enthält laut *DC* wenig **22**, kein **30**.

6. *Umsetzung von 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (3) mit 1*

a) Nach der Arbeitsvorschrift von *Kehrmann*^{5b} mit je 1 mmol; Ausb. 180 mg **22**, nach 2täg. Stehen weitere 30 mg (88% d. Th.).

b) 350 mg **3** und 216 mg **1** in 10 ml Eisessig wurden 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt: 355 mg **22**. Aus der Mutterlauge nach 1. weitere 119 mg **22**; der geringe, dunkelbraune, laugenunlösliche Rückstand ist **31**.

Analog 170 mg **3** und 110 mg **1** in 20 ml Alkohol: 110 mg **22**; die Mutterlauge enthielt **3** und etwas **22**.

7. Umsetzung von 2-Methyl-1,4-naphthochinon (**14**) mit **1**

a) Die vereinigten Lösungen von 8,6 g **14** in 30 ml und 5,4 g **1** in 20 ml Eisessig wurden erst zum Sieden und dann 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 2täg. Stehen 1,2 g, nach mehreren Tagen noch 0,8 g violett-rotes Kristallinat von 6-Methyl-benzo[*a*]phenazin-5-ol (**23**)*. Nach Umkristallisieren aus Chlorbenzol dunkelrote Rhomben, Schmp. 350—355° (nach Umwandlung in Nadeln ab etwa 270°). Konz. H₂SO₄ löst mit grüner Farbe.

C₁₇H₁₂N₂O. Ber. C 78,44, H 4,65, N 10,76.

Gef. C 78,43, H 4,77, N 10,74.

Laut *DC* entstehen, außer **23**, die von *Immer* und Mitarb.²⁶ beschriebenen Verbindungen *A*, *B* und *C*, geringe Mengen von **30** und weitere Substanzen.

Die Mutterlauge bei einem Ansatz mit einen Fünftel der obigen Menge (nach 12stdg. Stehen 190 mg Kristallinat **23**) wurde mit 90 ml Äthanol und 90 ml 65proz. wäbr. KOH versetzt und dieses Gemisch dann, wie bei *Immer* und Mitarb. angegeben, aufgearbeitet: Dabei wurden 410 mg (17% d. Th.) *A* (Schmp. 174°) und 130 mg (6% d. Th.) eines Gemisches von *B* + *C* erhalten; die Eigenschaften von *A*, *B* und *C* stimmen mit den Angaben von *Immer* überein. Die mit Petroläther (*PÄ*) ausgeschüttelte wäbrig-alkohol. Lauge-lösung wurde mit konz. HCl angesäuert und dann mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Der Eindampfrückstand der CHCl₃-Lösung ergab nach Umfällen mit Lauge—Essigsäure weitere 160 mg reines **23** (ges. Ausb. 13% d. Th.).

b) Wie a) mit 4,3 g **14** und 5,4 g **1** in 25 ml Eisessig, Gesamtausb. 1,18 g **23** (18% d. Th.).

c) Ansatz und Aufarbeitung nach der Arbeitsvorschrift von *Immer* und Mitarb.²⁶; Neutralisieren der mit *PÄ* extrahierten wäbrig-alkohol. alkalischen Lösung ergab eine dunkelbraunviolette Fällung (310 mg), aus der durch Ausziehen mit 1n NaOH und Neutralisieren mit Essigsäure 120 mg **23** erhalten wurden (16% d. Th.).

d) Wie a), jedoch doppelte Menge an **14**.

e) Mit je 1 mMol in 10 ml Äthanol. Die bräunlichgelbe Reaktionslösung enthielt laut *DC* nur wenig **23** und **30**, neben viel unverändertem **14** und **1**, jedoch nicht *A*, *B* und *C*.

8. Umsetzung von 2-Acetamido-1,4-naphthochinon (**15**) mit **1**

a) Die Lösung von 2,15 g **15** und 1,08 g **1** in 35 ml Eisessig wurde nach 10 Min. Sieden zu einem Brei von langen, feinen, leicht gekrümmten, zinnoberroten Nadeln, die beim Trocknen goldglänzend bräunlichgelb werden: 0,93 g 6-Acetamido-benzo[*a*]phenazin-5-ol (**24**). Nach Umkristallisieren aus Pyridin bräunlichgelbe, goldglänzende, kurze, derbe Nadeln, Schmp. 260 bis 263,5° (Lit. 257—258°²⁷; 256—257°⁶); sublimiert ab etwa 170° in gelben Nadeln unter teilweiser Zersetzung.

C₁₈H₁₃N₃O₂. Ber. C 71,28, H 4,32, N 13,85.

Gef. C 71,47, H 4,35, N 13,94.

* Dieses wurde schon von *W. John*, *W. Emte* und *E. Maue*, Reichsamt Wirtschaftsausbau, Chem. Ber. Prüf.-Nr. **15** (PB-52014), 353-82 (1942); cit. Chem. Abstr. **41**, 6392 e (1947), aus 2-Methyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon und **1** hergestellt, doch finden sich in der zugänglichen Literatur keine näheren Angaben.

24 ist in sied. Eisessig zu 0,4% mit roter, in CHCl_3 (schwer) mit gelber, in 2n NaOH mit roter Farbe löslich, leicht in sied. Pyridin.

Die Mutterlauge enthielt laut *DC* viel **15**, **24**, etwas **22** und wenig **30**. Durch Neutralisieren mit Lauge und 2maliges Umfällen der Fällung aus alkohol. NaOH—Essigsäure weitere 0,07 g **24** (nicht ganz rein).

b) Ebenso 2,15 g **15** und 2,16 g **1** in 35 ml Eisessig; 1,38 + 0,08 g **24** (= 48%). Die Mutterlauge enthielt hier kein **15**, jedoch neben den oben genannten eine Substanz mit R_f 0,68.

c) Analog Molverhältnis 2 : 1 (Mutterlauge enthält mehr **22** als bei a).

d) Aus Alkohol (10 ml mit 0,21 g **15** und 0,21 g **1**) schieden sich nach 30 Min. Kochen beim Erkalten 0,18 g unverändertes **15** ab. Die Mutterlauge enthielt neben **15** wenig **24**, **30** und eine Reihe weiterer Substanzen.

9. Umsetzung von 2-Phenyl-1,4-naphthochinon (**16**) mit **1**

a) Die Lösung von 234 mg **16** und 108 mg **1** in 3 ml Eisessig wurde 15 Min. zum Sieden und 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die dunkelrote Lösung enthielt laut *DC* 6-Phenyl-benzo[*a*]phenazin-5-ol (**25**), neben wenig **30** und einer Reihe weiterer Substanzen. Auftrennung mittels präparativer *DC* (Schicht 0,95 mm Kieselgel Merck PF 254. Nach Auftragen des Reaktionsgemisches Trocknung bei 120°; Laufmittel I, Elution der violetten Zone mit CHCl_3). Rohausb. 203 mg. Weitere Reinigung durch Ausziehen mit heißer 0,5 n NaOH, Fälln des Na-Salzes mit konz. NaOH, dessen Lösung in heißem Wasser auf Zusatz von verd. HCl reines **25** ergibt (167 mg). Nach Umkristallisieren aus Chlorbenzol dunkelvioletten Nadeln, Schmp. 233,5° (Lit.²⁸ 229—231°), die im übrigen mit den von *Volhard*²⁸ beschriebenen Eigenschaften von **25** übereinstimmen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 81,97, H 4,38, N 8,69.

Gef. C 81,77, H 4,29, N 8,58*.

b) Wie a) jedoch mit 468 mg **16**. Ausb. 172 mg **25**.

c) In Alkohol (115 mg **16** und 65 mg **1** in 10 ml) blieb nach 2stdg. Sieden **16** weitgehend unverändert; es wurde nur wenig **25** und **30** gebildet.

10. Umsetzung von 2-Acetoxy-1,4-naphthochinon (**17**) mit **1**

Nach 15min. Erhitzen auf dem Wasserbad von 210 mg **17** und 110 mg **1** in 2,5 ml Eisessig schieden sich 0,20 g **22** in Nadeln aus. Die Mutterlauge enthielt kein **30**.

Analog in Alkohol (20 ml) nach 2stdg. Sieden 50 mg Nadeln von **22**, in der Mutterlauge daneben **17**, kein **30**. Durch Versetzen mit Wasser weitere 10 mg **22**.

11. Umsetzung von 2-Chlor-1,4-naphthochinon (**18**) mit **1**

a) Beim Erhitzen der Lösung von 192,5 mg **18** und 108 mg **1** in 2 ml Eisessig auf dem Wasserbad schied sich schon nach 5 Min. ein dunkelviolettes Kristallinat ab, nach weiteren 3 Stdn. Erhitzen und 2 Tagen Stehen 162 mg. Reinigung von geringen Beimengungen durch Umfällen aus 1 n NaOH mit Essigsäure: 153 mg reines 6-Chlor-benzo[*a*]phenazin-5-ol (**26**), dessen Eigenschaften mit den Angaben von *Zincke* und *M. Schmid*²⁹ bzw. *Kehrmann*³⁰

* *J. Volhard*²⁸ konnte seinerzeit wegen der Schwerverbrennbarkeit von **25** keine befriedigenden Elementaranalysenwerte erhalten.

übereinstimmen. Aus der Mutterlauge, die neben **26** noch weitere acht Substanzen, darunter **18**, **22** und **30** enthielt, durch die übliche Aufarbeitung noch 39 mg **26**.

b) Analog in 5 ml 2 n Essigsäure (2 Stdn. Wasserbad) 170 mg **26**, mit wenig **22** und weiteren 2 Substanzen etwas verunreinigt. Nach Reinigung durch Umkristallisieren aus Pyridin—Eisessig (1 : 1) dunkelrote Nadelchen.

c) Wie a) jedoch 385 mg **18**; Ausb. 211 mg **26**.

12. Umsetzung von 2-Acetyl-1,4-naphthochinon (**19**) mit **1**

a) In die kalte Lösung von 0,54 g **1** in 19 ml Eisessig wurde langsam unter Rühren 1,0 g **19** eingetragen: unter Wärmeentwicklung schieden sich sofort orangefarbene Nadelchen von 6-Acetyl-benzo[a]phenazin-5-ol (**27**) ab, die laut *DC* noch 2-Acetyl-naphthohydrochinon* enthielten. Nach Umkristallisieren aus Eisessig 659 mg reines **27**. Durch Verdünnen der Reaktionsmutterlauge mit Wasser und Neutralisieren der Kristallisationsmutterlauge mit 2 n NaOH wurden Fällungen erhalten, aus denen mittels präparativer *DC* (Schicht 0,95 mm; Kieselgel Merck PF 254, Laufmittel I, Auftragen und Eluieren mit CHCl_3) weitere 100 mg **27** sowie 200 mg 2-Acetyl-1,4-naphthohydrochinon** isoliert wurden.

Umkristallisieren aus Eisessig, Acetylaceton, Chlorbenzol, Methyläthylketon und Essigester: Orangegelbe Nadeln, Schmp. 221—222° (Lit.³¹ 206—207°); in 2n NaOH auch in der Siedehitze schwer, in alkohol. Lauge etwas leichter löslich, wobei sich die Verbindung jedoch verändert. Mäßig löslich in Essigester, Alkohol, Methyläthylketon, gut in Chlorbenzol, Eisessig und CHCl_3 . Konz. H_2SO_4 löst rot. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$.

b) Wie a), jedoch mit 2,0 g **19**. Gesamtausb. 1,42 g **27**; 402 mg Hydrochinon.

c) Auch die Umsetzung in Alkohol (1,0 g **19**, 0,54 g **1** in 30 ml) erfolgt schon in der Kälte rasch unter Abscheidung eines Kristallbreis orangegelber Nadeln. Nach 10 Min. Erhitzen auf dem Wasserbad und 1täg. Stehen wurde aus Eisessig umkristallisiert, die durch Neutralisieren der Eisessigmutterlauge erhaltene Fällung mittels präparativer *DC* aufgetrennt; Gesamtausb. 1,046 g **27**.

d) Wie c), jedoch mit 2,0 g **19**; Gesamtausb. 1,35 g **27**.

13. Umsetzung von 1,4-Naphthochinon-2-sulfonsäure (**20**) mit **1**

a) Ansatz wie früher³.

b) Wie a), jedoch doppelte Chinon- und vierfache Wassermenge. In beiden Fällen enthalten die Mutterlaugen laut *DC* 1,4-Dihydroxynaphthalin-2-sulfonsäure***, das *DC* von a) zeigt außerdem nicht umgesetztes **1** und mehr **28** als b) (offenbar durch Nachbildung infolge Luftoxydation).

* Dieses entsteht schon beim kurzen Erwärmen von **19** in Eisessig (48% Ausb.) neben weiteren Substanzen, ebenso auch beim Chromatographieren von **19** auf der Dünnschichtplatte.

** Aus Chlorbenzol gelbe Blättchen, die bei ca. 170° in Prismen sublimieren. Schmp. 210—215° (Zers.) (Lit. 216—217°³¹; 206—208°³²). Identifizierung durch Elementaranalyse, Eigenschaften³¹ und IR-Spektrum³².

*** Vergleichssubstanz hergestellt nach M. V. Gorelik, S. V. Bogdanov und A. N. Rodionov, J. Obschei Khim. **30**, 2959 (1960).

14. Umsetzung von 2-p-Toluolsulfonyl-1,4-naphthochinon (**21**) mit **1**

a) Auf Zusatz einer Lösung von 3,24 g **1** in 20 ml Eisessig zu 9,36 g **21** in 80 ml tritt sofort Orangefärbung auf. Beim Erwärmen scheiden sich rasch in zunehmendem Maße unter stark positiver Wärmetönung orangegelbe Nadeln ab. Nach 5 Min. auf dem Wasserbad und 15 Min. Stehen 6 g, nach 5 Tagen weitere 0,6 g 6-p-Toluolsulfonyl-benzo[*a*]phenazin-5-ol (**29**). Die Mutterlauge enthält laut *DC* viel 2-p-Toluolsulfonyl-naphthohydrochinon, etwas **29**, nicht umgesetztes **21**, wenig **22** und drei weitere Substanzen, jedoch kein **30**.

Zur Reinigung wurde **29** in sied. Alkohol suspendiert und durch Zusatz von 2 n NaOH in Lösung gebracht. Beim Erkalten feine gelbe Nadeln des Na-Salzes. Lösen in sied. Alkohol und Ansäuern mit HCl ergibt **29**; gelbe Nadeln, Schmp. (Chlorbenzol) 254–264° (Zers.).

$C_{23}H_{16}N_2O_3S$. Ber. C 68,98, H 4,03, N 6,99, S 8,01.
Gef. C 68,90, H 3,77, N 6,87, S 7,99.

In alkohol. NaOH in der Hitze gut, in der Kälte kaum löslich. Siedende konz. HCl löst etwas mit gelber, konz. H_2SO_4 löst mit blutroter Farbe; auf Wasserzusatz gelbe Flocken. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, gut in $CHCl_3$ und Chlorbenzol.

b) Analog a) Ansätze im Molverhältnis 1 : 2 und 2 : 1.

c) Ähnlich 0,31 g **21** in 50 ml und 0,11 g **1** in 10 ml Äthanol. Schon nach 2min. Sieden Abscheiden orangegelber Nadeln; nach 1stdg. Sieden und Erkalten 0,16 g **29**. In der Mutterlauge laut *DC* **21**, wenig **22**, kein **30**.

Literatur

- ¹ A. Zinke, W. Zimmer und R. Ott, Mh. Chem. **82**, 348 (1951).
- ² R. Ott, Mh. Chem. **86**, 622 (1955).
- ³ J. R. Geigy AG (Erfinder R. Ott), Patentanmeldung (Schweiz) vom 4. 5. 1957; R. Ott, Mh. Chem. **90**, 827 (1959); gilt als Phenazine I.
- ⁴ O. Hinsberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1531 (1883); **17**, 318 (1884); Ann. Chem. **237**, 327 (1887); G. Körner, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, R 572 (1884).
- ⁵ a) R. Nietzky und F. Kehrman, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 3150 (1887); b) F. Kehrman, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2446 (1890) und spätere Arbeiten.
- ⁶ G. G. Gallo, C. R. Pasqualucci, N. Maggi, R. Ballotta und P. Sensi, Il Farmaco [Pavia] Ed. Sci. **21** (1) 68 (1966); Chem. Abstr. **64**, 19599a (1966).
- ⁷ H. Beecken und H. Musso, Chem. Ber. **94**, 601 (1961).
- ⁸ A. Butenandt, E. Biekert und W. Schäfer, Ann. Chem. a) **632**, 134 (1960); b) **632**, 143 (1960).
- ⁹ H. Musso und H. Beecken, Chem. Ber. **94**, 585 (1961).
- ¹⁰ H. Musso, D. Döpp und J. Kuhls, Chem. Ber. **98**, 3937 (1965).
- ¹¹ Zd. Stránský, M. Kotouček, V. Stůžka und Anna Krbečková, Chem. Ber. **101**, 201 (1968).
- ¹² L. F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2922 (1926).
- ¹³ H. O. Huisman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 1133 (1950).
- ¹⁴ I. S. Joffe und A. F. Sukhina, J. Obshechi Khim. **24**, 705 (1954); Chem. Abstr. **49**, 5482 b (1955).
- ¹⁵ A. Marzer, Helv. chim. Acta **40**, 502 (1957).
- ¹⁶ W. Gauss, Chem. Ber. **91**, 2216 (1958) und vorhergehende Arbeiten.

- ¹⁷ W. Schäfer und H. Schlude, Tetrahedron Letters, a) **1967**, 4307; b) **1968**, 2161.
- ¹⁸ H. S. Verter und J. Rogers, J. Org. Chem. **31**, 987 (1966).
- ¹⁹ P. T. Cleve, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 891 (1888).
- ²⁰ H. v. Knapp und G. Schultz, Ann. Chem. **210**, 189 (1881).
- ²¹ K. Brass und O. Papp, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 446 (1920).
- ²² K. Fries und F. Kerkow, Ann. Chem. **427**, 281 (1922).
- ²³ J. A. VanAllan, G. A. Reynolds und R. E. Adel, J. Org. Chem. **28**, 520, 524 (1963); vgl. auch Masami Akatsuka und Setsuyo Yoshinaga, Yaku-gaku Zasshi **90**, 154 (1970); Chem. Abstr. **72**, 100625n (1970).
- ²⁴ C. Liebermann und S. Schlossberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2095 (1899).
- ²⁵ M. Kofler, Helv. chim. Acta **28**, 702 (1945).
- ²⁶ H. Immer, G. Kunesch, J. Polonsky und E. Wenkert, Bull. Soc. chim. France **1968**, 2420.
- ²⁷ F. Kehrman und G. Barche, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3067 (1900).
- ²⁸ J. Volhard, Ann. Chem. **296**, 1 (1897).
- ²⁹ Th. Zincke und M. Schmidt, Ann. Chem. **286**, 27 (1895).
- ³⁰ F. Kehrman, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 2390 (1923).
- ³¹ D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3953 (1949).
- ³² E. Kurosawa, Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 300 (1961).