

Über die Synthese des 2,3,4,8-Tetrahydro-anthra[1,9-*ef*]-1,4-diazepin-3,8-dions

Ein neues heterocyclisches Ringsystem

Von

O. Hromatka, M. Knollmüller und K. A. Maier

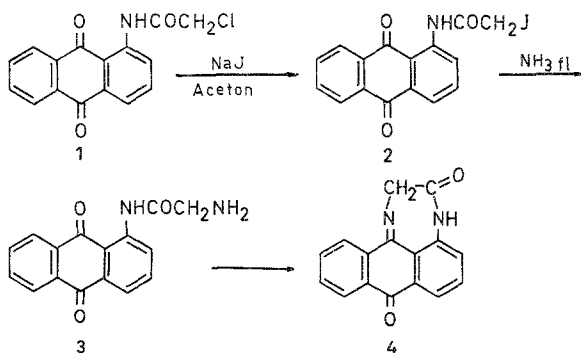
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 20. April 1967)

Beim Erhitzen von 1-Aminoacetyl-amino-anthrachinon in Äthanol/Äthylenglykol entsteht 2,3,4,8-Tetrahydro-anthra[1,9-*ef*]-1,4-diazepin-3,8-dion.

On heating 1-aminoacetyl-amino-anthraquinone in ethanol/ethylene glycol 2,3,4,8-tetrahydro-anthra[1,9-*ef*]-1,4-diazepin-3,8-dione is formed.

Im Rahmen unserer Arbeiten^{1, 2} über die Synthesen von Heterocyclen, in denen 1,4-Diazepin mit einem kondensierten aromatischen Ringsystem verknüpft ist, wurde auch die mit dem Anthracenring kondensierte Verbindung synthetisiert, und zwar auf folgendem Weg:



¹ O. Hromatka, M. Knollmüller und K. A. Maier, Mh. Chem. **98**, 679 (1967).

² O. Hromatka, K. A. Maier und M. Knollmüller, Mh. Chem., im Druck.

Ausgehend vom bekannten 1-Chloracetyl-amino-anthrachinon (**1**)³* wurde durch *Finkelstein*-Reaktion das Jodid **2** hergestellt, das sich mit flüssigem Ammoniak glatt zu **3** umsetzt; **3** konnte nicht ganz rein erhalten werden. Die Reinigung über das Hydrochlorid versagte, weil **3** in kalter Salzsäure nicht löslich ist, beim Erwärmen aber sofort Hydrolyse der Amidbindung eintritt. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 wird die Amidbindung ebenfalls gespalten und man erhält 1-Aminoanthrachinon. Kristallisation scheidet als Reinigungsmethode aus, weil **3** in den üblichen Lösungsmitteln eine zu geringe Löslichkeit aufweist. Lediglich in heißem Pyridin und Nitrobenzol ist die Verbindung ausreichend löslich. Dabei erhält man eine schwarze Lösung, aus der sich beim Abkühlen jedoch nicht **3**, sondern **4** ausscheidet. Versucht man aber, größere Mengen **3** auf diese Weise zu cyclisieren, so erhält man kein definiertes Produkt.

Der Ringschluß von **3** zu **4** gelang am besten durch 50—100stdg. Erhitzen einer sehr verdünnten Lösung in Äthanol/Äthylenglykol (10 : 1).

Das Massenspektrum** von **4** bestätigt das berechnete Molgewicht (262) und zeigt intensive Peaks bei den Massenzahlen 261 ($M-H$), 234 ($M-CO$) und 233 ($M-H-CO$).

Auch das IR-Spektrum ist mit der angenommenen Struktur in Übereinstimmung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. J. Zak im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind nach *Kofler* bestimmt und unkorrigiert.

1-Jodacetyl-amino-anthrachinon (**2**)

Durch 113stdg. Soxhlet-Extraktion wurden 57,1 g **1** in eine Lösung von 47,5 g NaJ in 3 l trock. Aceton gebracht. Anschließend wurde weitere 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, der Niederschlag mit 0,25proz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung digeriert und mit Wasser gut gewaschen und getrocknet: 69,17 g. Durch Einengen der Aceton-Lösung wurden weitere 3,26 g **2** erhalten. Aus Dioxan/Äthanol (1 : 4) gelbe Nadeln vom Schmp. 210—212°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{JNO}_3$. Ber. C 49,13, H 2,58, J 32,44.
Gef. C 49,11, H 2,72, J 32,41.

* **1** wurde, abweichend von der Literatur, durch Umsetzen von 1-Aminoanthrachinon mit Chloracetylchlorid in sied. Dioxan in Gegenwart von K_2CO_3 hergestellt; Ausb. 85% d. Th.

** Aufgenommen mit einem Massenspektrometer ATLAS CH 4 im Institut für Organische Chemie der Universität Wien. Für Aufnahme und Diskussion des Spektrums danken wir Herrn Dr. H. Egger.

³ D.R.P. 213 960; Chem. Zbl. 1909, II, 1286.

1-Aminoacetylamino-anthrachinon (3)

Eine Mischung von 44,02 g **2** und 100 ml fl. NH_3 wurde im Bombenrohr 18 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Entfernen des NH_3 und Digerieren mit Wasser wurde rohes **3** in praktisch quantit. Ausb. erhalten: gelbbraunes Pulver, das oberhalb 210° z. T. unter Zers. schmilzt, z. T. sich in lange Nadeln umwandelt, die sich von 250 bis 260° zersetzen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 68,56, H 4,32, N 9,99.

Gef. C 67,57, H 4,36, N 9,55.

2,3,4,8-Tetrahydro-anthra[1,9-ef]-1,4-diazepin-3,8-dion (4)

1,1 g **3** wurden in einem Gemisch von 500 ml Äthanol und 50 ml Äthylen-glykol 50 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und die heiße Lösung vom nicht-umgesetzten Ausgangsprodukt (0,38 g) abgesaugt. Durch Einengen des Filtrates unter vermindertem Druck und Filtrieren wurden 0,54 g **4** erhalten. Aus Pyridin/Nitrobenzol (4 : 1) gelbe Kristalle vom Schmp. $275\text{--}280^\circ$ (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 73,27, H 3,84, N 10,69.

Gef. C 73,08, H 3,79, N 10,68.