

Kondensationen mit aliphatischen und zyκλοaliphatischen Aminen, Iminen und Diaminen in der Anthrachinonreihe*

Von H. P. KÖLLIKER und P. CAVENG

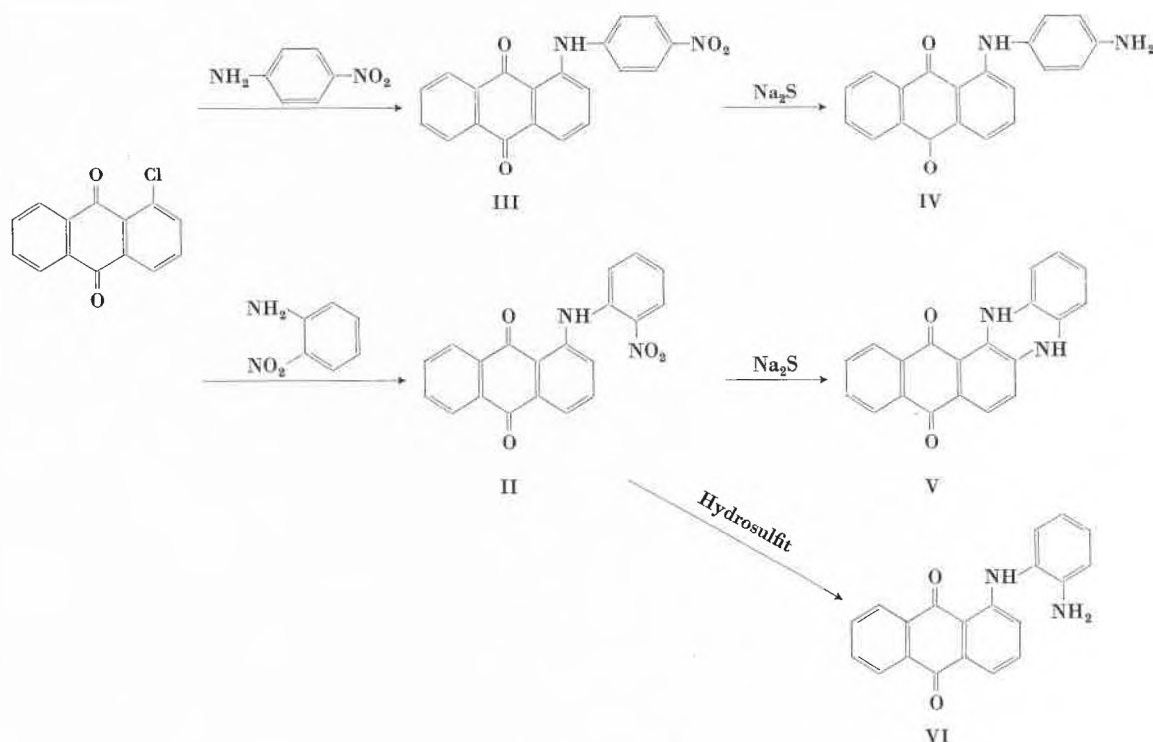
Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. Geigy AG, Basel, Farbstoffabteilung

Summary

Starting from the known cyclisation reaction of 1-(*o*-amino-anilido)-anthraquinone leading to anthraquinone-1,2-dihydrophenacine it was shown that this kind of reaction can similarly be realised with aliphatic and cycloaliphatic 1,2-diamines; as a by-product of the latter type reaction, 1,10-anthraquinone-2',3'-dihydro-2',3'-tetramethylenediazepine was isolated.

The reaction of 1-chloro-anthraquinone with 1,2-imino-cyclohexane leads to a 2'-hydroxy- and to a 2'-chloro-cyclohexylamino substituted anthraquinone and to a ringclosed product of the carbazol type.

die Überführung der *p*-Verbindung III in ihr entsprechendes violettes 4'-Aminoderivat IV sich mit Na₂S außerordentlich glatt durchführen ließ, entstand bei der gleichen Behandlung von *o*-Nitroanilido-anthrachinon (II) eine blaue, hochschmelzende Verbindung, die von den Autoren als das aus II durch Ringschluß unter gleichzeitiger Dehydrierung entstandene Anthrachinon-1,2-dihydrophenazin (V) erkannt wurde; die Reduktion von II mit Natriumhydrosulfit hingegen führte zur 2'-Aminoverbindung VI:



F. ULLMANN und O. FODOR beschrieben 1911¹ die Reaktion von 1-Chloranthrachinon (I) mit *o*- und *p*-Nitranilin zu den roten 1-*o*-Nitroanilido- und 1-*p*-Nitroanilido-anthrachinonverbindungen (II, III). Während

* Eingegangen am 15. Juli 1966.

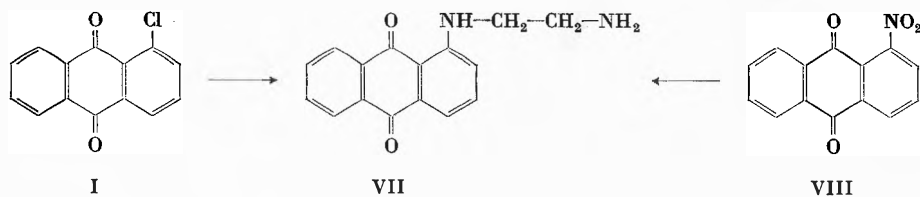
¹ F. ULLMANN und O. FODOR, *Liebigs Ann. Chem.* 380 (1911) 327.

² Schw. P. 306992 vom 28.8.1952, CIBA; EP. 748715, Schw. Pr. 28.8. und 24.12.1952, CIBA; DBP. 932010, Schw. Pr. 28.8., 24.12.1952 und 22.7.1953, CIBA; Schw. P. 345631 vom 30.12.1959, CIBA.

Es schien nun der Mühe wert, die Verhältnisse beim Ersatz des aromatischen *o*-Diamins durch aliphatische bzw. durch zyκλοaliphatische 1,2-Diamine unter spezieller Berücksichtigung der bei den letzteren zu erwartenden *cis*-/*trans*-Isomerieerscheinungen näher zu untersuchen.

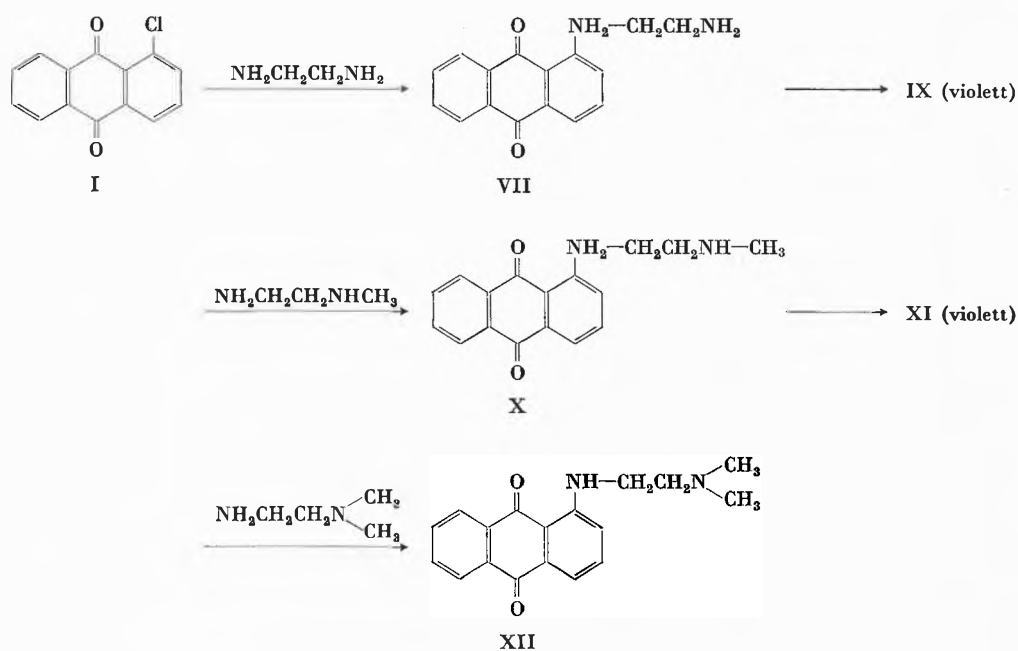
In verschiedenen Patentschriften der Jahre 1952, 1953 und 1959 haben P. GROSSMANN und andere Autoren der CIBA² u. a. den Umsatz von Äthylendiamin mit

1-Chloranthrachinon (I) zu einem roten 1:1-Kondensationsprodukt der Formel VII (F:144°C uncorr.) beschrieben, während E.F. BRÜNING u.a.³ im Jahre 1956 ausgehend von 1-Nitroanthrachinon (VIII) dieselbe Verbindung (F:146–148°C) erhielten:



Bei der Nacharbeitung der ersten Methode fiel zunächst die Tatsache auf, daß in den Dünnschichtchromatogrammen neben mindestens zwei unscharfen scharlachroten Zonen zusätzlich die scharfe Zone einer violetten Verbindung auftrat, welche bei Erhöhung der Reaktions-temperatur zum Hauptprodukt wurde.

Eine analoge violette Verbindung konnte auch beobachtet werden bei der Reaktion von N-Methyläthylendiamin mit 1-Chloranthrachinon, während der Umsatz von N-Dimethyl-äthylendiamin in einheitlicher Reaktion zum erwarteten scharlachroten Kondensationsprodukt XII führte:



Von den entstandenen roten Zonen muß eine dem gewünschten Reaktionsprodukt zuzuordnen sein, während eine weitere wohl dem durch Reaktion von einem Molekül Äthylendiamin mit zwei Molekeln Chloranthrachinon entstandenen Dikondensationsprodukt entspricht. Hingegen kann sich der in den CIBA-Patenten ausgesprochene Hinweis, die Reaktion nicht bei höheren Temperaturen durchzuführen, weil sonst «... unerwünschte Nebenprodukte – vermutlich durch Kondens-

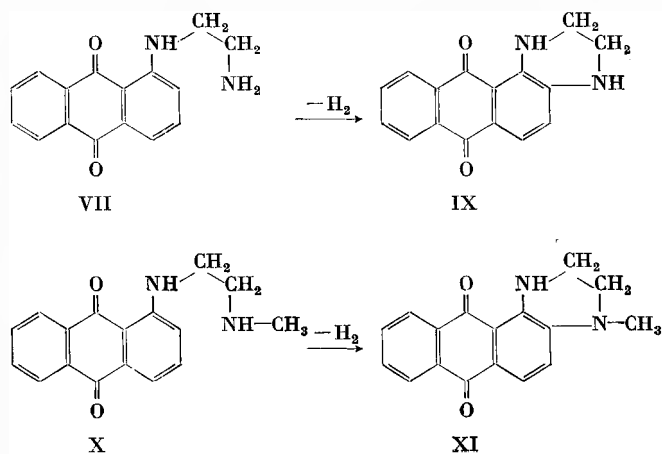
Aus den durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigten Verbindungen VII und X bildeten sich bereits bei der Kristallisation aus höhersiedenden Lösungsmitteln, wie z.B. *n*-Butanol, mindestens teilweise die violetten Verbindungen IX und XI, weshalb auch die Gewinnung reiner, zur Aufnahme ihrer Spektren geeigneter Präparate unmöglich war.

Hingegen konnten die beiden violetten Produkte IX und XI bei höherer Kondensationstemperatur in allerdings unbefriedigender Ausbeute gewonnen, durch Säulenchromatographie an Kieselgel und durch Umkristallisieren analysenrein erhalten werden.

³ AP. 2888379, D.Pr. 16.8.1956, BAYER; DAS. 1082916 vom 7.11.1956, Bayer.

Ihre Analysen weichen von den Werten für die Primärkondensationsprodukte VII und X nur unerheblich ab, so daß man unter Berücksichtigung der Farbverschiebung nach Violett annehmen muß, die Verbindungen VII und X seien durch oxydativen Ringschluß in die betreffenden 1,2-(Äthylen-1',2'-diamino-)anthrachinonverbindungen IX und XI übergegangen, welche auch als partiell hydrierte 5,6-Phthaloyl-chinoxaline bezeichnet werden können.

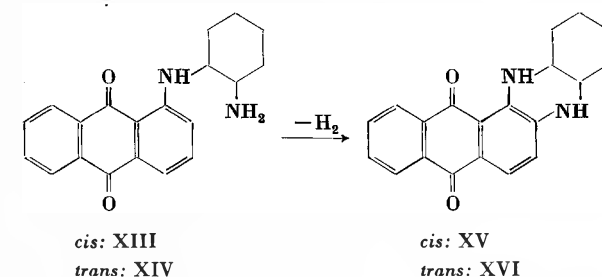
Diese Annahme wird nicht nur durch die Analysenwerte aufs beste gestützt, sondern auch durch die NMR-Spektren sehr wahrscheinlich gemacht (vgl. Tabelle 2).



Beim Ersetzen der aliphatischen durch entsprechende zykloliphatische Diamine, z. B. durch 1,2-Diaminocyclohexan, erwarteten wir wegen der vorauszusehenden Reduktion der freien Drehbarkeit des Cyclohexylamino-

substituenten eine erhöhte Stabilität des primären Kondensationsprodukts und gleichzeitig erschwerte Kondensierbarkeit mit 1-Chloranthrachinon.

Der Umsatz von *cis*- und *trans*-Diaminocyclohexan führte zu den beiden Reaktionsprodukten XIII und XIV, die in ihren physikalischen Eigenschaften nur wenig voneinander abweichen, sich jedoch gegenüber den entsprechenden aliphatischen Verbindungen VII und X durch eine bedeutend höhere Stabilität auszeichnen. Immerhin gingen auch sie bei verlängerter Reaktionsdauer bzw. erhöhter Reaktionstemperatur unter spontaner Dehydrierung – wobei möglicherweise der Anthrachinonkörper selbst jeweils durch Übergang in die Anthrahydrochinonstufe die Rolle des Protonenacceptors übernimmt – in die violetten 1,2-(Cyclohexylen-1',2'-diamino-)anthrachinone XV und XVI, die auch als partiell hydrierte 1,2-Phthaloylphenazine bezeichnet werden können, über:



Die Absorptionsmaxima der jeweils vergleichbaren *cis*- bzw. *trans*-Verbindungen zeigen einen ganz analogen Kurvenverlauf; die Maxima der beiden *trans*-Verbin-

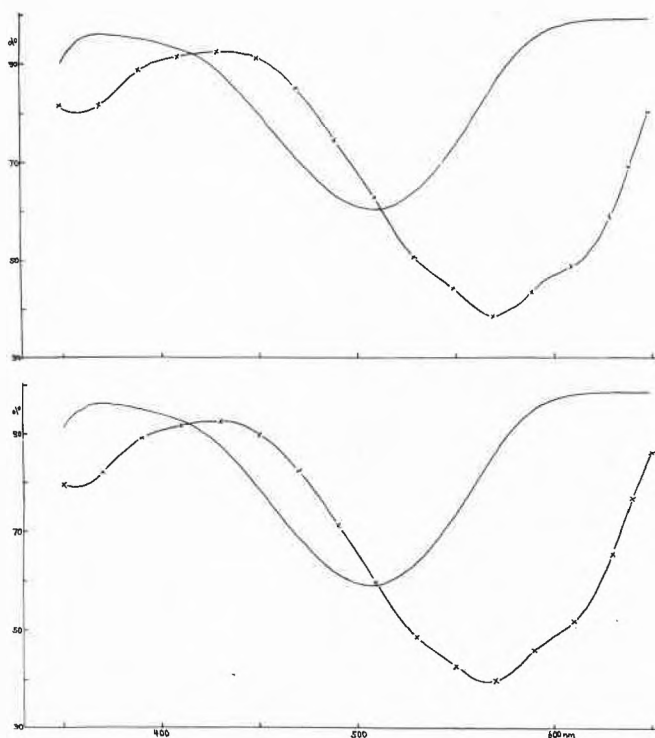


Abb. 1. Absorptionsspektren von 1-(2'-Amino-cyclohexyl-1'-amino-)anthrachinon, *cis* (XIII) und *trans* (XIV), und von 1,2-(Cyclohexylen-1',2'-diamino-)anthrachinon, *cis* (XV) und *trans* (XVI):

Oben: ——— XIII, $0,316 \cdot 10^{-4}$ M in Äthanol
 (*cis*) × — × — × XV, $0,323 \cdot 10^{-4}$ M in Äthanol
 Unten: ——— XIV, $0,323 \cdot 10^{-4}$ M in Äthanol
 (*trans*) × — × — × XVI, $0,329 \cdot 10^{-4}$ M in Äthanol

dungen sind ganz geringfügig nach kürzeren Wellen verschoben.

Dagegen lassen sich im NMR-Spektrum der Primärkondensationsprodukte die typischen Unterschiede zwischen *cis*- (XIII) und *trans*- (XIV) Verbindung erkennen. Während die beiden Protonen an C_{1'} und C_{2'} (vgl. Tabelle 2!) in der *cis*-Verbindung praktisch die gleiche chemische Verschiebung zeigen, rücken sie im *trans*-Produkt entsprechend der stärker verschiedenen Abschirmung stark auseinander (Abbildungen 2 und 3). Nach erfolgtem Ringschluß sind diese beiden Protonen in XV und XVI wegen der jetzt praktisch planaren Struktur kaum mehr verschieden und ergeben dementsprechend im Kernresonanzspektrum nur ein Signal. Dagegen kommt im Vergleich mit den Primärprodukten die Isomerie auch hier in der chemischen Verschiebung zum Ausdruck:

cis (XIII): 6,25 p.p.m., (XV) : 6,4 p.p.m.
trans (XIV) : 7,2/6,75 p.p.m. (XVI): 7,0 p.p.m.
 (vgl. auch Tab. 2)

Tabelle 1. Absorptionsspektren

Verbindung	λ (nm)	ϵ_{max}	$\log(\epsilon_{max})$
VI	495	6560	3,82
IX	(536), 567, (616)	11600	4,06
XI	(527), 563, (603)	12050	4,08
XII	505	6930	3,84
XIII	509	6900	3,84
XIV	507	7100	3,85
XV	(536), 571, (615)	12800	4,11
XVI	(532), 566, (608)	12250	4,09
XVII	519	6900	3,84
XXII	512	7040	3,85
XXIII	495	7900	3,90
XXIV	frisch (440)	Schulter	-
	nach 4 Tagen	506	2000
	nach 34 Tagen	506	7940
XXVI	465	3040	3,48
XXVIII	515	7180	3,48
XXIX	504	7000	3,85
XXX	494	7430	3,87

Alle Aufnahmen in etwa $0,3 \cdot 10^{-4}$ M Lösungen in Äthanol, Schichtdicke = 1 cm.

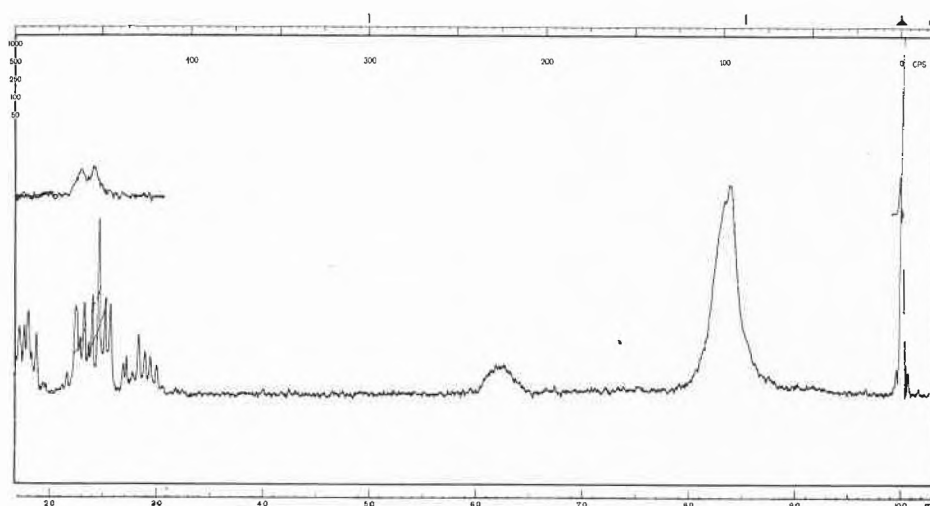


Abb. 2. Kernresonanzspektrum von *cis* 1-(2'-Amino-cyclohexyl-1'-amino-)anthracinon (XIII) in DCCl₃

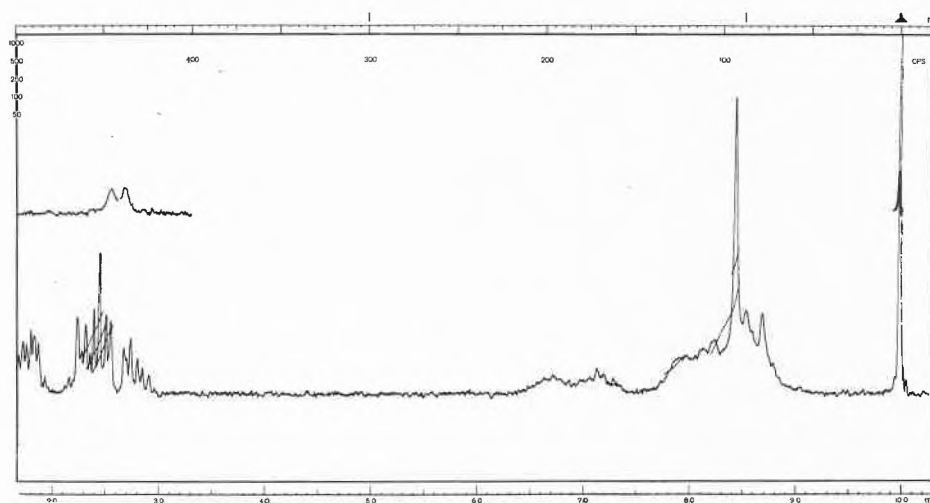
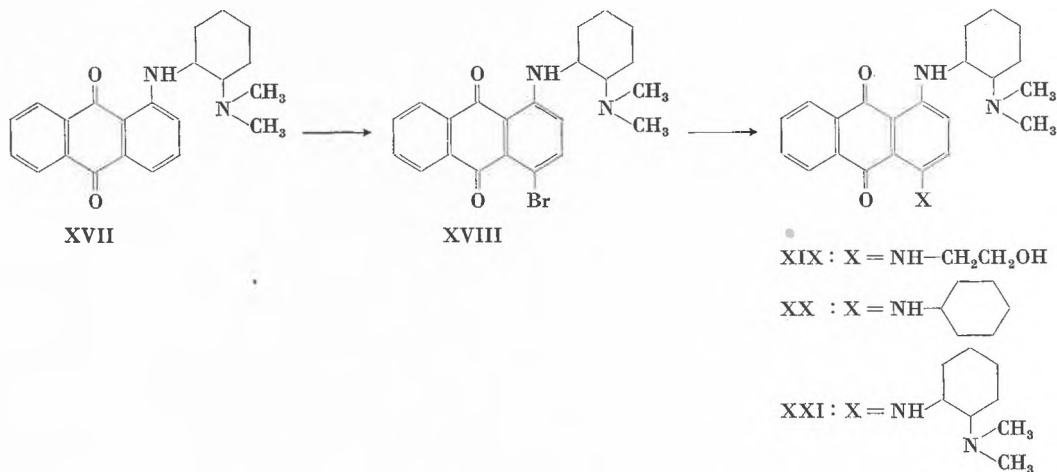


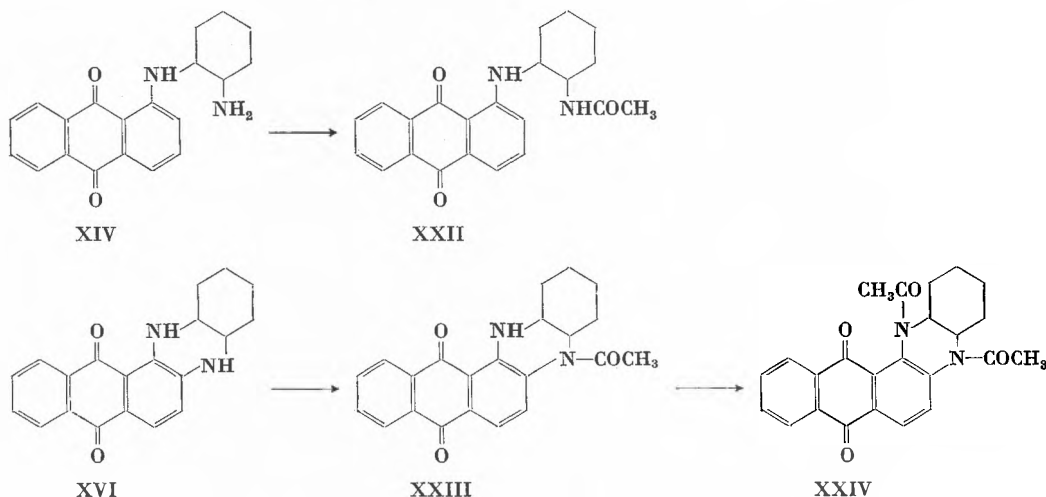
Abb. 3. Kernresonanzspektrum von *trans* 1-(2'-Amino-cyclohexyl-1'-amino-)anthracinon (XIV) in DCCl₃

Wie in der aliphatischen Reihe erhält man hingegen ausgehend von *trans*-1-Amino-2-dimethylamino-cyclohexan nur eine einzige, rote Verbindung XVII, die in 4-Stellung des Anthrachinonkerns bromiert werden kann (XVIII), welcher Körper sich sodann mit Aminen z. B. zu XIX, XX und XXI umsetzen ließ:



intramolekularen Reaktion mit Beteiligung der Anthrachinoncarbonylgruppe unter Bildung eines Anthrapyridons neigen; die Lage der sich entwickelnden Rotbande ließ aber doch eher die einfachere Interpretation zu, daß partielle Entacetylierung im Sinn einer Rückbildung der Monoacetylstufe XXIII eingetreten war.

Durch *Acetylierung* der durch Kondensation von Chloranthrachinon mit *trans*-1,2-Diaminocyclohexan erhaltenen Verbindung XIV konnte ein rotes Monoacetylderivat XXII und ausgehend vom ringgeschlossenen 1,2-(Cyclohexylen-1',2'-diamino-)anthrachinon (XVI) konnten eine rote Mono- (XXIII) und eine gelbe Diacetylverbindung (XXIV) gefaßt werden:



Das Protonenresonanzspektrum bestätigt die Struktur. Für die beiden Acetylgruppen treten insgesamt 6 Signale auf (vgl. Tabelle 2). Durch Erhöhung der Temperatur (bis 70 °C) läßt sich zeigen, daß teilweise unter Verbreiterung einzelner Linien ein mit der Temperatur reversibler Intensitätsaustausch eintritt. Dieser Befund spricht für das Vorhandensein von Rotationsisomeren (Drehung um die N-CO-Bindungen).

Bei der Aufnahme der Absorptionsspektren zeigte es sich, daß die Diacetylverbindung XXIV bei mehrtägigem Stehenlassen in alkoholischer Lösung nicht unverändert blieb, sondern eine deutliche Neigung zur Ausbildung einer Absorptionsbande im roten Bereich aufwies.

Es ist bekannt, daß 1-N-Acetylaminoanthrachinonverbindungen besonders in alkalischem Medium zu einer

Die oben geschilderte Kondensation von *trans*-1,2-Diaminocyclohexan mit 1-Chloranthrachinon zur Verbindung XIV verlief nicht ganz einheitlich: Als interessantes Nebenprodukt konnte aus den Kristallisationsmutterlaugen eine geringe Menge bräunlich gelber Kristalle isoliert werden, deren Analyse auf die Werte für die Substanz XIV minus ein Molekül Wasser bestens stimmte. Das Absorptionsmaximum liegt bei 465 nm,

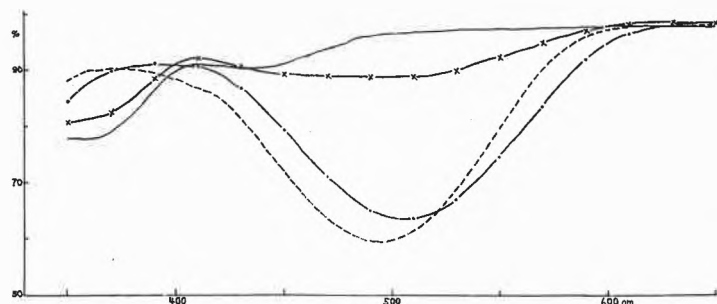
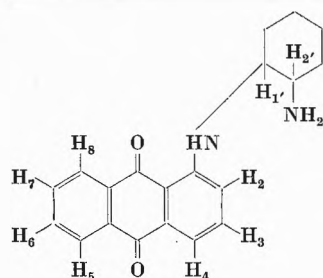


Abb. 4. Absorptionsspektren von N,N'-Diacetyl-(1',2'-diaminocyclohexano-)N,1-N',2-anthracinon (XXIV) und von N-Acetyl-(1',2'-diaminocyclohexano-)N,1-N',2-anthracinon (XXIII):

— frische Lösung, 0,249 · 10⁻⁴ M in Äthanol
 × — × — × nach 4 Tagen
 · — · — · nach 34 Tagen
 - - - - N'-Acetyl-(1',2'-diaminocyclohexano-)N,1-N',2-anthracinon (XXIII) als Vergleich, 0,286 · 10⁻⁴ M in Äthanol

Tabelle 2. Protonenresonanzspektren

Verbindung	H _{5,8}	H _{6,7}	H ₄	H ₃	H ₂	H _{1', H_{2'}}	Verschiedene
VI	1,75 m	2,2–3,3 m	überlagert mit (CH) ₄ des 1,2 Phenylkerns, Zuordnung nicht möglich				NH(C ₁) -- 0,85 b NH ₂ (C ₂) 6,15 b
IX	1,75 m	2,33 m	2,40 d	3,44 d	–	6,42 m	NH(C ₁) 0,25 b NH(C ₂) 5,4 b
XI	1,80 m	2,35 m	2,44 d	3,57 d	–	6,43 m/6,70 m	NCH ₃ (C ₂) 7,12 s NH(C ₁) – 0,08 b
XII	1,73 m	2,25–2,60 m			3,05 q	6,63 q/7,36 t	N(CH ₃) ₂ (C ₂) 7,68 s NH(C ₁) 0,25 b
XIII	1,78 m	2,2–2,6 m			2,85 m	6,25 m,b	(CH ₂) ₄ 8,42 m,b NH(C ₁) – 0,15 d,b NH ₂ (C ₂) 8,42 b
XIV	1,78 m	2,2–2,55 m			2,85 m	6,75 m,b/7,2 m,b	(CH ₂) ₄ 7,8–8,8 m,b NH(C ₁) 0,15 d,b NH ₂ (C ₂) 8,45 s
XV	1,76 m	2,34 m	2,40 d	3,44 d	–	6,4 m,b	(CH ₂) ₄ 8,1–8,7 m,b NH(C ₁) 0,25 b NH(C ₂) 5,6 b
XVI	1,75 m	2,35 m	2,39 d	3,46 d	–	7,0 m,b	(CH ₂) ₄ 7,9–8,8 m,b NH(C ₁) 0,42 s,b NH(C ₂) 5,6 s,b
XXIII	1,85 m	2,33 m	2,42 d	2,72 d	–	6,72 m,b	NCOCH ₃ (C ₂) 7,90 s NH(C ₁) 0,87 s
XXIV	H _{4,5,8} 1,6–1,9 m		H _{3,6,7} 2,05–2,5 m		–	5,7 m,b	(CH ₂) ₄ 7,0–9,1 m,b NCOCH ₃ (C _{1,2}) 7,70, 7,76, 7,92, 7,98, 8,16, 8,18
XXVI	1,85 m	2,28–2,6 m		2,77 t	3,25 2 × d	6,65 m,b	(CH ₂) ₄ 7,4–8,8 m,b NH(C ₁) 6,00 s
XXVIII	1,94 m	2,38 m	2,78 m			6,45 m,b	(CH ₂) ₄ 7,7–8,8 m,b NH(C ₁) 0,2 d,b OH 6,75 s
XXIX	1,76 m	2,15–2,55 m			2,88 m	6,04 m,b/6,25 m,b	(CH ₂) ₄ 7,5–8,6 m,b NH(C ₁) – 0,15 d
XXX	1,78 m	2,13–2,45 m		2,74 2 × d	–	5,97 q/6,83 q	(CH ₂) ₄ 8,05–8,7 m,b NH(C ₁) 2,54 b



Die Bezifferung in der Tabelle 2 erfolgte gemäß nebenstehender Formel; in abgeleiteten Gerüsten tragen erhalten gebliebene Atome die gleiche Ziffer.

Die chemischen Verschiebungen sind in p.p.m. gegen TMS als innere Referenz gemessen. Die Messung erfolgte in DCCL₃ in etwa 10% Lösung bei etwa 30°C.

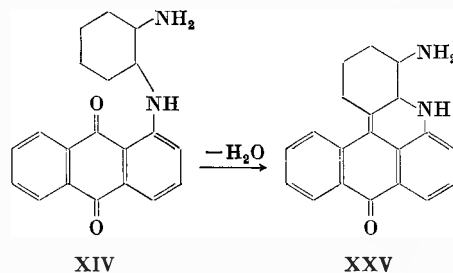
m = Multipllett, q = Quadruplett, t = Tripllett, d = Dublett, s = Singlett, b = breites Signal

was gegenüber dem Ausgangsprodukt XIV eine hypsochrome Farbverschiebung um 42 nm bedeutet (vgl. Tabelle 1)

Auf Grund der Analysenwerte allein bestehen hypothetisch zwei Möglichkeiten für eine Formulierung:

Es ist einerseits seit langem schon bekannt, daß 1-Arylaminoanthrachinone unter der Wirkung wasserentziehender Mittel in acridinartige Substanzen übergeführt werden können⁴, die unter dem Trivialnamen Coeramidonine⁵ in die Literatur eingegangen sind. Das in unserem Eventualfall vorliegende 12-Amino-hexa-

hydrocoeramidonin XXV wäre aus XIV durch Reaktion der *o*-CH₂-Gruppe des Cyclohexanrings mit dem Carbonylsauerstoff des Anthrachinonrestes unter Ausbildung eines perständigen stickstoffhaltigen Sechsrings entstanden:



⁴ DRP. 126444 vom 10.6.1900, Bayer; *Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr.* 6 (1904) 419.

⁵ HOUBEN, *Das Anthracen und die Anthrachinone*, Leipzig 1929, S. 661–2.

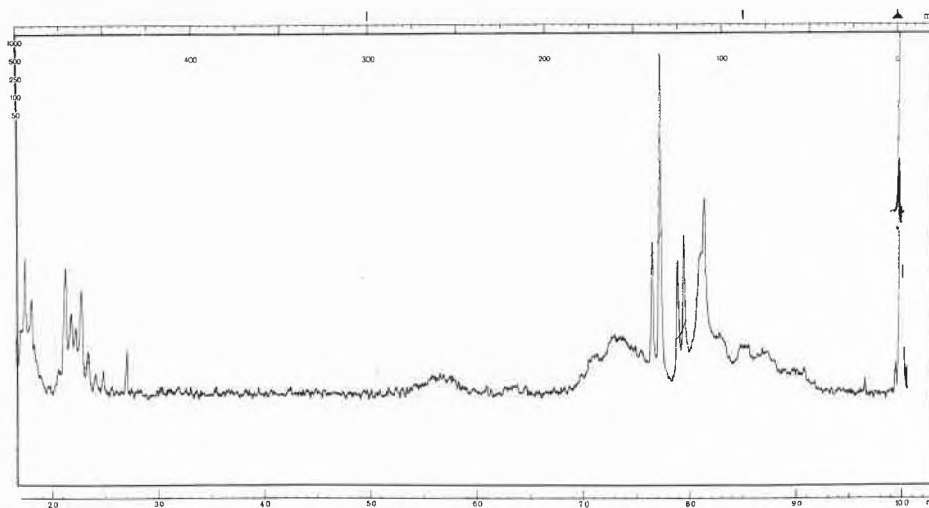
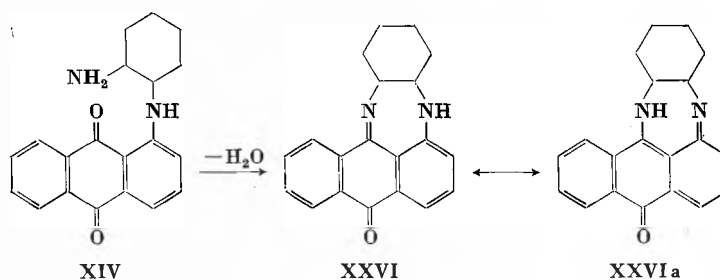


Abb. 5. Kernresonanzspektrum von N,N' -Diacetyl-(1',2'-diaminocyclohexano)- $N,1,N',2$ -anthrachinon (*trans*) (XXIV) in DCCl_3

Diese naheliegende Hypothese kann nun aber durch die spektroskopischen Befunde keineswegs bestätigt werden (vgl. Abb. 6 und Tabelle 1): Im NMR-Spektrum läßt sich nach dem Ausschütteln der Lösung mit schwerem Wasser nur die Iminogruppierung, jedoch keine Aminogruppe identifizieren. Ebenso folgt aus dem IR-Spektrum nur die Anwesenheit der Iminogruppe. Die Mikrotitration ergab $pK^*_{\text{MCS}} = 4,13$ mit einem Äquivalentgewicht von 304 (ber. 302); dieser niedrige pK -Wert weist eindeutig auf das Vorhandensein einer aromatischen und nicht einer zykloliphatischen Aminogruppe hin.

Auf Grund dieser übereinstimmenden, schwerwiegenden Befunde muß die zweite Annahme zutreffen, daß nämlich die primäre Aminogruppe in der Art einer Azomethinkondensation mit dem Carbonylsauerstoff des Anthrachinonrestes unter Bildung eines siebengliedrigen Heterorings reagiert hat: Der erhaltene Körper entspricht in diesem Falle dem 1,10-Anthrachinon-2',3'-dihydro-2',3'-tetramethylen-diazepin der Formel XXVI bzw. seiner tautomeren Form XXVIa:



Im weiteren wurden noch die Verhältnisse bei der Reaktion von 1,2-Iminocyclohexan mit Chloranthrachinon etwas näher untersucht: Diese führte zu einem uneinheitlichen, roten Reaktionsprodukt, dessen Hauptanteile durch Säulenchromatographie voneinander getrennt und durch weitere Kristallisation rein dargestellt werden konnten. Die fortlaufende Kontrolle der Kondensation mit Dünnschichtchromatogrammen ergab, daß ein zunächst entstandenes primäres rotes Produkt nach einiger Zeit zugunsten einer zweiten, roten Verbindung zu verschwinden schien, bzw. vielleicht auch einfach in der Reaktionsgeschwindigkeit von dieser

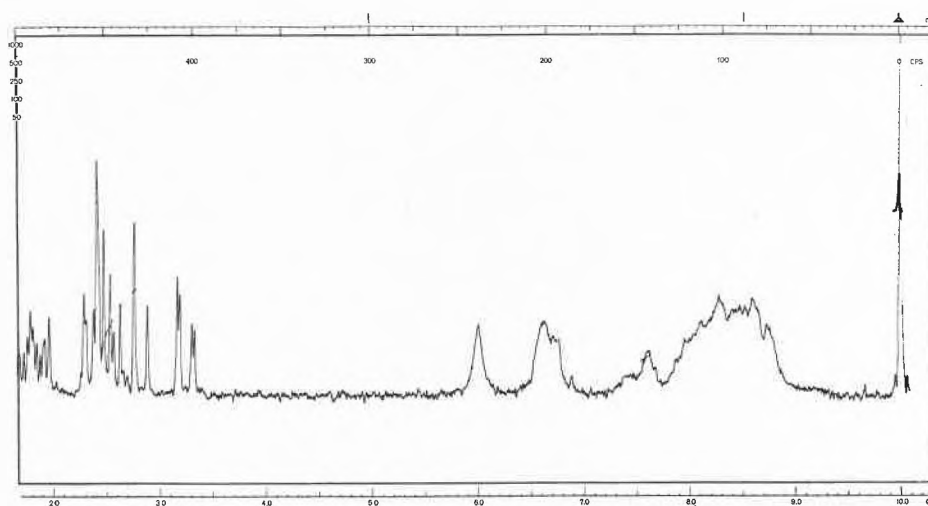


Abb. 6. Kernresonanzspektrum von 1,10-Anthrachinon-2',3'-dihydro-2',3'-tetramethylen-diazepin (XXVI bzw. XXVIa) in DCCl_3

überholt wurde; daneben konnte noch eine dritte, bräunlichrote Substanz gefaßt werden.

Die zuerst entstandene Verbindung war unerwarteterweise in wäßrigem Alkali glatt löslich. Die Vermutung, daß die *o*-Stellung des Cyclohexanrings hydroxyliert worden war, konnte durch die Mikroanalyse einerseits und durch Identifizierung in Schmelzpunkt, Absorptions- und NMR-Spektrum und Analysenwerten andererseits mit dem zu diesem Zweck hergestellten Kondensationsprodukt von *trans*-1-Amino-2-hydroxycyclohexan mit 1-Chloranthrachinon bewiesen werden.

Die Analyse für das bei verlängerter Reaktionszeit entstandene Produkt ergibt die Werte für das hypothetische Kondensationsprodukt XXVII plus ein Mol Salzsäure. Es kann sich aber nicht um das Chlorhydrat handeln, da sich die entstandene Verbindung mit wäßrigem Alkali nicht hydrolysieren läßt.

Daß bei der fraglichen zweiten Verbindung die 2'-Chlorverbindung (*trans*-XXIX) vorlag, konnte durch die Analysenwerte und Kernresonanzspektren bestätigt werden. Sowohl das System der gesättigten CH₂-Gruppen wie auch die Signale der beiden C-H am Cyclo-

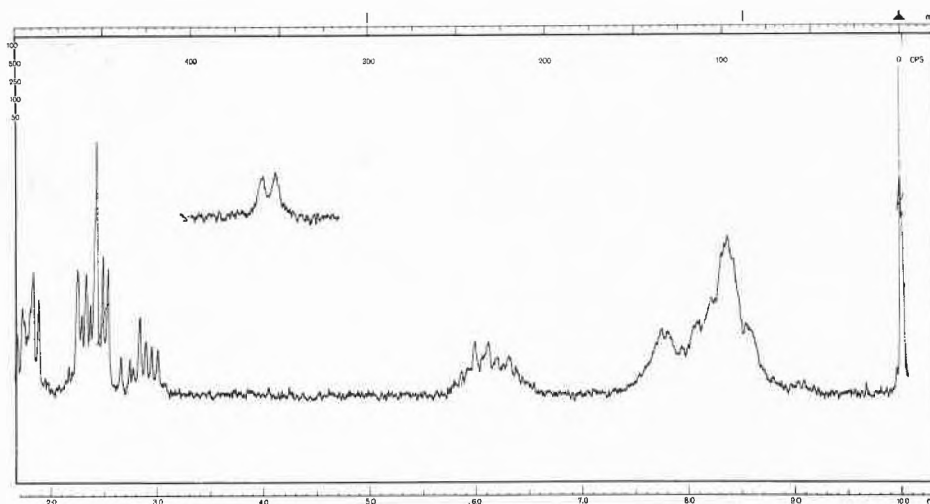
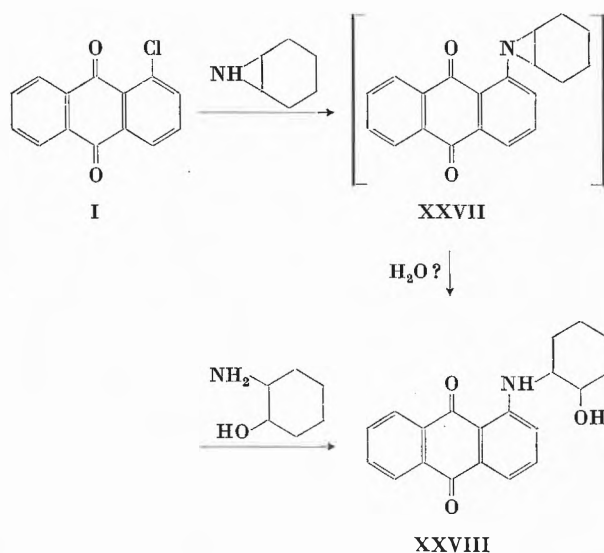


Abb. 7. Kernresonanzspektrum von 1-(2'-Chlor-cyclohexyl-1'-amino)-anthrachinon (*trans*) (XXIX) in DCCl₃

Nach diesem empirischen Befund scheint also das hypothetische Reaktionsprodukt XXVII formal einer Hydrolyse zur gefundenen Verbindung XXVIII zu unterliegen. Da im Überschuß des Iminocyclohexans unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet wurde, kann wohl nur eine mangelhafte Wasserfreiheit bzw. die starke Hygroskopizität des Imins selbst als Erklärung für diesen Reaktionsverlauf herbeigezogen werden.

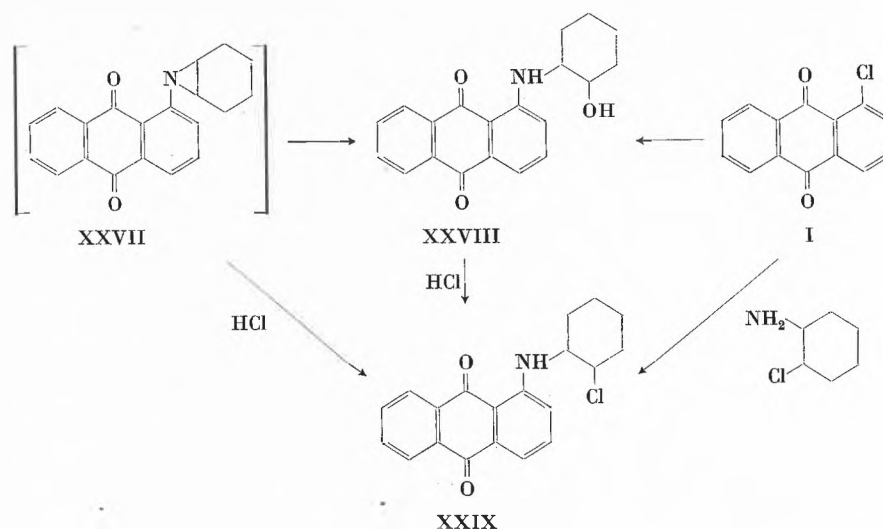


hexanring zeigen weitestgehende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Signalen der Verbindung XIV (vgl. Abb. 3).

In bezug auf den Reaktionsmechanismus läßt sich sagen, daß die 2'-Chlorverbindung XXIX entweder aus dem hypothetischen Produkt XXVII durch Anlagerung von HCl oder aus der isolierten Verbindung XXVIII durch einen nachträglichen Austausch der Hydroxylgruppe gegen das Chloratom durch die bei der Kondensation aus Chloranthrachinon freiwerdende Salzsäure entstanden sein muß.

Die Identifizierung der Verbindung XXIX mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat wurde nur auf Grund des *R_f*-Wertes des Dünnschichtchromatogramms vorgenommen, da die Kondensation von Chloranthrachinon mit *trans*-1-Amino-2-chlorcyclohexan das Reaktionsprodukt nur in Spuren lieferte. Die Ursache dafür ist wohl in der sterischen Hinderung oder in der Herabsetzung der Basizität der Aminogruppe durch das *o*-Chloratom zu suchen.

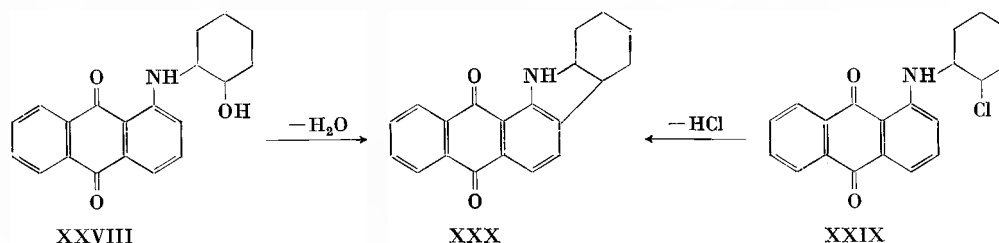
Auch ein zweiter Identifizierungsversuch durch die Überführung der reinen Verbindung XXVIII in die Substanz XXIX durch Erhitzen in Chlorbenzol unter gleichzeitigem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff wurde nur auf Grund des identischen *R_f*-Wertes vorgenommen und ist deshalb für sich allein nicht beweiskräftig genug:



Was schließlich die dritte bei dieser Umsetzung isolierte, bräunlichrote Verbindung betrifft, so war der Zeitpunkt ihres Entstehens nicht klar ersichtlich, wurde ihre Zone doch im Dünnschichtchromatogramm weitgehend von denjenigen der oben beschriebenen Verbindungen XXVIII und XXIX verdeckt. Erst bei der Trennung auf der Kieselgelsäule trat sie deutlich in Erscheinung und konnte auf diesem Wege auch einwandfrei abgetrennt werden.

Nach der Analyse enthielt sie nur noch ein Stickstoffatom: Dies konnte in Analogie zu den in einer älteren Patentschrift der CIBA⁶ offenbarten Ergebnissen in der aromatischen Reihe nur bedeuten, daß hier offenbar eine Carbazolierung eingetreten war. Denselben Schluß läßt auch das NMR-Spektrum zu.

Aus Unklarheit über den Zeitpunkt des ersten Auftretens des so entstandenen 1,2-(Hexahydro-2',3'-indolo-)anthracinons (XXX) kann auf eine nähere Interpretation des Mechanismus nicht eingegangen werden. Immerhin können die beiden wahrscheinlichen Reaktionswege hier zur Diskussion gestellt werden:



Experimenteller Teil

1-(2'-Dimethylamino-äthyl-1'-amino-)anthrachinon (XII)

24,25 g 1-Chloranthrachinon werden mit 44 g 2-Dimethylaminoäthylamin (Th. + 400%) während 3½ Stunden unter Stickstoffatmosphäre bei 90–95°C verrührt. Rote Lösung nach

Ablauf dieser Zeit mit 100 cm³ Methanol versetzt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die reichlich abgeschiedenen roten Kristalle werden abfiltriert, mit Methanol gespült, mit heißem Wasser bis zum neutralen Ablauf gewaschen und getrocknet. Man erhält 18,8 g (64% d.Th.) eines ziegelroten, bei 129–130°C schmelzenden Kristallites, das sich durch Kristallisation aus Alkohol noch weiter reinigen läßt, wobei aber der Schmelzpunkt nicht mehr weiter ansteigt.

C₁₈H₁₈O₂N₂ (M: 294)

Ber. C 73,47	H 6,12	O 10,88	N 9,52%
Gef. C 73,66	H 6,08	O 10,94	N 9,61%

1,2-(Äthylen-1',2'-diamino-)anthrachinon (IX)

24,25 g 1-Chloranthrachinon werden mit 48 g Äthylendiamin (Th. + 700%) unter N₂-Atmosphäre während 5½ Stunden bei 110–115°C gerührt und nach Ablauf dieser Zeit noch warm auf 500 cm³ Eiswasser aufgegossen. Der sich abscheidende feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und getrocknet: 23,6 g Rohprodukt (89% d.Th.). Erhaltenes Rohprodukt kann durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Kieselgel Merck, 0,05–0,20 mm) mit Benzol/Aceton (8/2) als Fließmittel, durch Kristallisation aus n-Butanol oder am besten durch eine Kombination der beiden Methoden in reiner Form als feine dunkel-

violette Kristalle vom Smp. 190,5–191°C (unkorr.) gewonnen werden.

C₁₆H₁₂O₂N₂ (M: 264)

Ber. C 72,73	H 4,54	O 12,12	N 10,61%
Gef. C 72,77	H 4,61	O 11,86	N 10,38%

1,2-(Äthylen-1'-amino-2'-methylamino-)anthrachinon (XI)

12,13 g 1-Chloranthrachinon und 18,5 g N-Methyl-äthylen-diamin (Th. + 400%) werden unter N₂-Atmosphäre 6 Stunden

⁶ Schw. P. 171365 vom 20.7.1933, CIBA (= FP. 775970).

bei 90–95°C verrührt und nach Versetzen der Reaktionsmischung mit 50 cm³ Methanol über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Das relativ spärlich ausgeschiedene dunkle Kristallisat wird abgesaugt, mit Methanol und Wasser bis zum neutralen Ablauf gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4,1 g (30% d.Th.). Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Toluol (1/1) als Fließmittel und durch Kristallisation aus *n*-Butanol zur Analysenreinheit gereinigt. Gereinigtes Produkt bildet feine dunkelviolette Kristalle. Smp. 171–173°C.

C₁₇H₁₄O₂N₂ (M: 278)
Ber. C 73,38 H 5,04 O 11,51 N 10,07%
Gef. C 73,63 H 5,11 O 11,65 N 9,88%

1-(2'-Amino-cyclohexyl-1'-amino)-anthrachinon, *cis*-(XIII)

24,25 g 1-Chloranthrachinon werden unter gutem Rühren unter N₂-Atmosphäre während 1½ Stunden mit 45,6 g 1,2-Diaminocyclohexan (*cis*) (Th. + 300%) bei 90–95°C gerührt und hierauf nach Versetzen mit 500 cm³ Methanol auf Zimmertemperatur abgekühlt. Kondensationsprodukt scheidet sich in scharlachroten Kristallen aus. Es wird abfiltriert, mit Methanol und Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Ausbeute (roh) 21,2 g (66% d.Th.). Die weitere Reinigung erfolgt am vorteilhaftesten durch Säulenchromatographie an Kieselgel oder Alox mit Benzol/Aceton (8/2) als Fließmittel und anschließende Kristallisation aus Chlorbenzol. Feine, dunkelziegelrote Kristalle. Smp. 154–154,5°C.

C₂₀H₂₀O₂N₂ (M: 320)
Ber. C 75,00 H 6,25 O 10,00 N 8,75%
Gef. C 75,27 H 6,00 O 9,98 N 8,80%

1-(2'-Amino-cyclohexyl-1'-amino)-anthrachinon, *trans*-(XIV)

24,25 g 1-Chloranthrachinon werden bei 90–95°C während 1½ Stunden unter N₂-Atmosphäre mit 45,6 g (Th. + 300%) 1,2-Diaminocyclohexan (*trans*) gerührt und die Reaktionslösung wie unter XIII geschildert aufgearbeitet und gereinigt. Gereinigtes Kondensationsprodukt bildet glänzende, dunkelziegelrote Kristalle. Smp. 143–144°C.

C₂₀H₂₀O₂N₂ (M: 320)
Ber. C 75,00 H 6,25 O 10,00 N 8,75%
Gef. C 74,75 H 6,18 O 9,97 N 8,99%

1,2-(Cyclohexylen-1',2'-diamino)-anthrachinon, *cis*-(XV)

12,13 g 1-Chloranthrachinon und 22,8 g 1,2-Diaminocyclohexan (*cis*) (Th. + 300%) werden während 4½ Stunden bei 110–115°C unter N₂-Atmosphäre gerührt. Braunviolett verfärbte Reaktionslösung auf 500 cm³ angesäuertes Eiswasser aufgegossen, ausgeschiedene Rohsubstanz abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Ausbeute 7,6 g (48% d.Th.). Rohprodukt schmilzt unscharf bei 140–144°C. Es kann durch Säulenchromatographie an Alox mit Benzol/Aceton (8/2) als Fließmittel und durch anschließende Kristallisation aus *n*-Butanol zur Analysenreinheit gebracht werden. Die erhaltenen glänzenden, bräunlichvioletten Kristalle schmelzen bei 210–212°C.

C₂₀H₁₈O₂N₂ (M: 318)
Ber. C 75,47 H 5,66 O 10,06 N 8,85%
Gef. C 75,50 H 5,72 O 10,12 N 8,56%

1,2-(Cyclohexylen-1',2'-diamino)-anthrachinon, *trans*-(XVI)

Dieselben Gewichtsmengen 1-Chloranthrachinon und 1,2-Diaminocyclohexan (*trans*) wie unter VIII genannt, werden während 8 Stunden bei 110–115°C unter Stickstoff miteinander kondensiert. Aufarbeitung und Reinigung in gleicher Weise wie beim *cis*-Produkt (XV). Erhaltene bräunlichviolette Kristalle schmelzen in analysenreiner Form bei 233–235°C.

C₂₀H₁₈O₂N₂ (M: 318)
Ber. C 75,47 H 5,66 O 10,06 N 8,85%
Gef. C 75,65 H 5,67 O 10,01 N 8,84%

1-(2'-Dimethylamino-cyclohexyl-1'-amino)-anthrachinon, *trans*-(XVIII)

24,25 g 1-Chloranthrachinon werden mit 42,6 g 2-Dimethylamino-cyclohexylamin (Th. + 200%) während 22 Stunden unter gutem Rühren bei 90–95°C gehalten. Rote Reaktionsmischung nach Zusatz von 100 cm³ Äthylalkohol auf Zimmertemperatur abgekühlt und die ausgeschiedenen hellroten Kristalle abfiltriert, mit Methanol und heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Das in 82% Ausbeute erhaltene Rohkristallisat schmilzt bei 151,5–152,5°C. Kann durch Kristallisation aus Methanol noch weiter gereinigt werden: Hellziegelrote Kristalle, Smp. 152–152,5°C.

C₂₂H₂₄O₂N₂ (M: 348)
Ber. C 75,86 H 6,90 O 9,19 N 8,05%
Gef. C 76,03 H 7,07 O 9,26 N 7,99%

1-(2'-Acetylamino-cyclohexyl-1'-amino)-anthrachinon, *trans*-(XXII)

Verbindung VII wird in überschüssigem Essigsäureanhydrid 24 Stunden bei Siedetemperatur gehalten. Reaktionslösung auf 0–5°C gekühlt, Acetylprodukt abfiltriert und aus *n*-Amylalkohol kristallisiert: Dunkelweinrote Nadelchen, Smp. 291,5–292°C.

C₂₂H₂₂O₃N₂ (M: 362)
Ber. C 72,93 H 6,08 N 7,73%
Gef. C 72,72 H 6,19 N 7,65%

N-Acetyl-(1',2'-diaminocyclohexano)-*N*,1-*N'*,2-anthrachinon, *trans*-(XXIII)

Verbindung IX wird in überschüssigem Essigsäureanhydrid 27 Stunden bei Siedetemperatur gerührt, auf Eis gegossen und noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Das anfangs ölige Reaktionsprodukt ist dann erstarrt. Abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert: Braunrote Nadeln, 185–186°C.

C₂₂H₂₀O₃N₂ (M: 360)
Ber. C 73,33 H 5,56 N 7,78%
Gef. C 73,53 H 5,62 N 7,62%

N,N'-Diacetyl-(1',2'-diaminocyclohexano)-*N*,1-*N'*,2-anthrachinon, *trans*-(XXIV)

Verbindung IX wird in überschüssigem Essigsäureanhydrid nach Zusatz von einem Tropfen konz. Schwefelsäure 5½ Stunden lang bei Siedetemperatur gehalten. Ocker gelbe Lösung auf Eis gegossen und 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Das anfangs ölige Reaktionsprodukt ist nach Ablauf dieser Zeit erstarrt und kann abfiltriert und aus *n*-Butanol kristallisiert werden: Dunkelbraune Kristallaggregate, Pulverfarbe ocker gelb, Smp. 227,5–228,5°C.

C₂₄H₂₂O₄N₂ (M: 402)
Ber. C 71,64 H 5,47 N 6,97%
Gef. C 71,40 H 5,70 N 6,86%

1,10-Anthrachinon-2',3'-dihydro-2',3'-tetramethylen-diazepin (XXVI)

Aus Kristallisationsmutterlaugen der Verbindung VII isoliert: Kristallisiert aus Benzin in bräunlichgelben Kristallen, Smp. 166–167°C.

C₂₀H₁₈ON₂ (M: 302)
Ber. C 79,47 H 5,96 N 9,27%
Gef. C 79,69 H 6,02 N 9,23%

1-(2'-Hydroxy-cyclohexyl-1'-amino)-anthrachinon, *trans*-(XXVII)

a) In 20 cm³ *n*-Amylalkohol werden 12,13 g 1-Chloranthrachinon und 23 g 1-Amino-2-hydroxy-cyclohexan (*trans*) (Th.

+ 300%) während 10 Stunden unter N_2 -Atmosphäre bei 110–115°C verrührt. Anschließend mit weiteren 20 cm³ Methanol verdünnt und über Nacht bei Zimmertemperatur weitergerührt. Das ausgeschiedene hellrote, kristalline Pulver wird abfiltriert, mit Methanol und heißem Wasser gewaschen und getrocknet: 13,65 g (85% d. Th.), Smp. 143–145°C. Rohprodukt kann weiter gereinigt werden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Toluol (1/1) als Fließmittel und anschließende Kristallisation aus *n*-Butanol. Feine ziegelrote Kristalle, Smp. 171–172°C.

$C_{20}H_{19}O_3N$ (M: 321)

Ber. C 74,77	H 5,92	O 14,95	N 4,36%
Gef. C 74,76	H 5,80	O 15,08	N 4,41%

b) 12,13 g 1-Chloranthrachinon werden mit 19,4 g 1,2-Iminocyclohexan während 1½ Stunden unter N_2 -Atmosphäre bei 100–105°C gerührt. Rote Reaktionsmischung mit 10 cm³ Methanol versetzt und 2–3 Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt. Kristallin ausgeschiedenes Rohprodukt wird abfiltriert, mit Methanol und zuletzt mit reichlich heißem Wasser gewaschen und getrocknet: 11,15 g (69% d. Th.) eines bei 130–131°C schmelzenden, orangegelben kristallinen Pulvers.

Vom nicht umgesetzten 1-Chloranthrachinon wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Toluol(1/1) oder Benzol/Aceton (8/2) als Fließmittel abgetrennt und das zur Trockenheit eingedampfte Eluat aus Alkohol oder *n*-Butanol kristallisiert. So erhaltene Reinsubstanz ist nach Schmelzpunkt, Absorptionsspektrum und Mikroanalysenwerten identisch mit dem nach Methode a) erhaltenen Produkt.

1-(2'-Chlor-cyclohexyl-1'-amino-) anthrachinon, trans-(XXIX)

Der unter XXVIII b) genannte Ansatz wird bei 110–115°C während 11 Stunden gerührt und sodann genau gleich aufgearbeitet: 8,8 g Rohprodukt (52% d. Th.), Smp. 145–149°C. Es muß durch Säulenchromatographie (Kieselgel) mit Chloroform/Toluol (1/1) als Fließmittel und anschließende Kristallisation aus *n*-Butanol gereinigt werden. Man erhält die Verbindung in Form von feinen, hellziegelroten Kristallen vom Smp. 183–183,5°C.

$C_{20}H_{18}O_2NCl$ (M: 339,5)

Ber. C 70,69	H 5,33	O 9,43	N 4,12	Cl 10,46%
Gef. C 70,77	H 5,40	O 9,67	N 4,11	Cl 10,42%

1,2-(Hexyhydro-2',3'-indolo-) anthrachinon (XXX)

Wurde bei der Reinigung der Verbindung XXVIII durch Säulenchromatographie in der Kieselgelsäule als mit Chloroform/Toluol (1/1) langsamer laufende Zone abgetrennt und durch Kristallisation aus *n*-Butanol in analysenreiner Form erhalten: Glänzende, hellrote Kristallplättchen vom Smp. 184–185°C.

$C_{20}H_{18}O_2N$ (M: 303)

Ber. C 79,21	H 5,61	O 10,56	N 4,62%
Gef. C 78,94	H 5,52	O 10,45	N 4,75%

Die Mikroanalysen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung: Herr Dr. H. WAGNER, die Absorptionsspektren wurden auf einem Spektrographen Typ BECKMAN DK 2, die Kernresonanzspektren auf den NMR-Geräten VARIAN A 60 und HA 100 unter der Leitung von Herrn PD Dr. T.M.BÜRER aufgenommen.