

Methanol oder 5% Essigester) gewonnene, im UV-Licht stark gelbgrün fluoreszierende Eluat wurde i. Vak. verdampft. Der Rückstand kristallisierte aus Aceton-Chloroform-Methanol in orangefarbenen Blättchen vom Schmp. 235° (Kofler-Block, korrigiert). Ausb. 14 mg Dioxy-naphthindazol-chinon VI. Gut löslich in Chloroform und Benzol, mäßig löslich in Äther und Aceton, fast unlöslich in Methanol.

$C_{18}H_{16}O_7N_2$  (372.0) Ber. C 58.07 H 4.33 O 30.08 N 7.52  $OCH_3$  8.33

Gef. C 58.54 H 4.64 O 29.07 N 7.34  $OCH_3$  7.80

Mol.-Gew.\*) Gef. 404, 418

\*) nach Rast in Campher.

Synthese des Dinaphthazarins (IX): Aus Hydrochinon-dimethyläther (dargestellt aus Hydrochinon mit Dimethylsulfat) wurde durch Behandlung mit Quecksilberoxyd und Jod der Jod-hydrochinon-dimethyläther bereitet<sup>3)</sup>, den man durch Erhitzen mit Kupferpulver auf 260°<sup>9)</sup> in 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-diphenyl überführte.

In eine Schmelze von 10 g Aluminiumchlorid und 4 g Natriumchlorid trug man bei 180° unter Rühren eine geschmolzene Mischung von 0.5 g 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-diphenyl (VII) und 1 g Maleinsäure-anhydrid ein, wobei die Temperatur auf 210° stieg und die Schmelze sich violett färbte. Nachdem man das Gemisch 7 Min. bei 210° gehalten hatte, ließ man unter Rühren erkalten und kochte die zerkleinerte Schmelze so oft mit konz. Salzsäure aus, bis die Auszüge nicht mehr rot gefärbt waren. Der fast schwarze Rückstand wurde im Extraktor mit Benzol ausgezogen.

Aus dem Benzolextrakt schied sich das Dinaphthazarin (IX) in dunkelroten Nadeln ab, die sich ohne zu schmelzen von 270° ab zersetzten.

Dinaphthazarin wird von Petroläther, Äther, Methanol, Wasser und wäßrigem Natriumhydrogencarbonat nicht aufgenommen. Es ist wenig löslich in Aceton, Eisessig und Acetanhydrid, mäßig löslich in Chloroform, Benzol, Dioxan und Pyridin. WäBr. Alkali und Natriumcarbonat nehmen den Farbstoff mit blauer Farbe auf.

$C_{20}H_{10}O_8$  (378.3) Ber. C 63.50 H 2.67 Gef. C 63.68 H 2.74

## 197. Hermann Stetter und Ernst-Egon Roos: Zur Kenntnis der makrocyclischen Ringsysteme, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Bis-[N,N'-alkylen-benzidine]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 31. Mai 1955)

Durch direkte Kondensation von N,N'-Ditosyl-benzidin mit Äthylenbromid, 1.3-Dibrom-propan und 1.4-Dibrom-butan in Dimethylformamid nach dem Verdünnungsprinzip konnten die makrocyclischen Verbindungen Bis-[N,N'-ditosyl-N,N'-äthylen-benzidin], Bis-[N,N'-ditosyl-N,N'-trimethylen-benzidin] und Bis-[N,N'-ditosyl-N,N'-tetramethylen-benzidin] erhalten werden. Die aus diesen Verbindungen durch Verseifung erhaltenen freien cyclischen Basen bilden mit Lösungsmitteln im Falle des Bis-[N,N'-trimethylen-benzidins] und des Bis-[N,N'-tetramethylen-benzidins] Moleküleinschlußverbindungen, während in Übereinstimmung mit der Modellbetrachtung solche Einschlußverbindungen mit Bis-[N,N'-äthylen-benzidin] nicht beobachtet werden.

In der I. Mitteilung<sup>1)</sup> dieser Reihe konnten, ausgehend von N,N'-Ditosyl-äthylendiamin und N,N'-Ditosyl-p-phenylendiamin (Tosyl = p-Toluolsulfonyl), hochgliedrige Ringsysteme mit 4 Ring-Stickstoffatomen nach dem Ruggli-Zieglerschen Verdünnungsprinzip erhalten werden.

<sup>8)</sup> H. Kauffmann u. I. Fritz, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 4413 [1908].

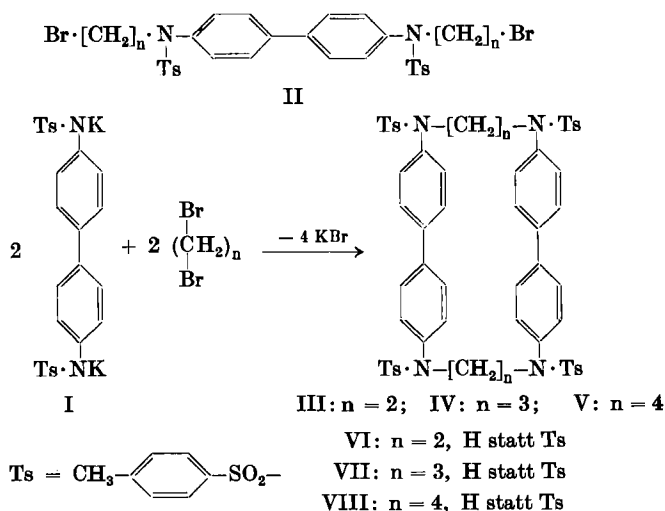
<sup>9)</sup> F. Ullmann, Liebigs Ann. Chem. 332, 68 [1904].

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. Stetter u. E.-E. Roos, Chem. Ber. 87, 566 [1954].

In der vorliegenden Arbeit wurden analoge Ringsysteme, ausgehend von *N,N'*-Ditosyl-benzidin (I, H statt K), dargestellt. Zu ihrer Herstellung versuchten wir anfangs nach dem bereits in der I. Mitteilung angewandten Aufbauprinzip zu verfahren, d. h. durch Kondensation der Dinatriumverbindung des *N,N'*-Ditosyl-benzidins mit überschüssigen  $\alpha, \omega$ -Dibrom-alkanen Verbindungen des Typs II zu erhalten, um diese nach dem Verdünnungsprinzip mit *N,N'*-Ditosyl-benzidin zu cyclisieren. Während aber beim *N,N'*-Ditosyl-äthylen-diamin und *N,N'*-Ditosyl-*p*-phenyldiamin diese Kondensation ohne Schwierigkeiten möglich ist, verursachte die analoge Durchführung beim *N,N'*-Ditosyl-benzidin infolge der geringen Löslichkeit der Natriumverbindung erhebliche Schwierigkeiten.

Diese Schwierigkeiten bei der Herstellung der bromhaltigen Kondensationsprodukte II veranlaßte uns, unter Umgehung der Herstellung dieser Zwischenverbindungen den Ringschluß direkt durch Kondensation von *N,N'*-Ditosyl-benzidin mit  $\alpha, \omega$ -Dibrom-alkanen zu versuchen. Die Kondensation erfolgte in Dimethylformamid als Lösungsmittel mit Kaliumcarbonat als Kondensationsmittel in mäßiger Verdünnung. Tatsächlich gelang es uns, mit dieser einfachen Arbeitsweise unter Verwendung von Äthylenbromid, 1.3-Dibrom-propan und 1.4-Dibrom-butan die makrocyclischen Verbindungen Bis-[*N,N'*-ditosyl-*N,N'*-äthylen-benzidin] (III), Bis-[*N,N'*-ditosyl-*N,N'*-trimethylen-benzidin] (IV) und Bis-[*N,N'*-ditosyl-*N,N'*-tetramethylen-benzidin] (V) in Ausbeuten von 15 %, 20 % und 24 % der Theorie zu erhalten.

Zweifellos dürfte diese ungewöhnliche Bildung makrocyclischer Verbindungen aus 4 Reaktionspartnern in diesem Falle durch das Vorhandensein der beiden starren Diphenylreste erleichtert sein (Prinzip der starren Gruppen<sup>2)</sup>).



Die freien cyclischen Basen konnten aus ihren Tetratosylverbindungen durch Verseifung mit Phenol-Bromwasserstoffsäure nach der Methode von

<sup>2)</sup> K. Ziegler in Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Band IV/2, S. 735 [1954].

H. R. Snyder und R. E. Heckert<sup>3)</sup> glatt erhalten werden. Bis-[*N,N'*-äthylen-benzidin] (VI), Bis-[*N,N'*-trimethylen-benzidin] (VII) und Bis-[*N,N'*-tetramethylen-benzidin] (VIII) bilden sich in etwa 90-proz. Ausbeute.

Durch Acetylierung mit Acetanhydrid lassen sich die freien cyclischen Amine in die Tetraacetyl-Verbindungen überführen, die sich auf Grund ihrer größeren Löslichkeit besser zur Charakterisierung eignen als die Tetratosyl-Verbindungen und die freien cyclischen Basen. Sie haben auch die Bestimmung des Molekulargewichtes ermöglicht.

Von besonderem Interesse erscheint das Verhalten der freien cyclischen Basen. Während Bis-[*N,N'*-äthylen-benzidin] (VI) sich ohne weiteres im analysenreinen kristallinen Zustand erhalten läßt, verhalten sich die beiden anderen cyclischen Basen merkwürdig. Aus Dioxan erhält man sie kristallin. Diese Präparate enthalten aber Dioxan gebunden. Bis-[*N,N'*-trimethylen-benzidin] (VII) enthält nach 24stdg. Trocknen bei 80° 1.25 Moll. Dioxan. Zur vollständigen Entfernung des Dioxans benötigt man 30stdg. Erhitzen bei 150° im Vakuum.

Als noch fester gebunden erweist sich das Dioxan beim Bis-[*N,N'*-tetramethylen-benzidin] (VIII). Hier gelang es überhaupt nicht; aus dem Präparat das Dioxan vollständig zu entfernen. Nach 30stdg. Erhitzen i.Vak. bei 150° enthielt das Präparat immer noch 0.75 Moll. Dioxan. Bemerkenswert ist ferner, daß die dioxanfreien cyclischen Basen sich an der Luft allmählich stark verfärben. Die dioxanhaltigen Präparate sind dagegen völlig stabil und können ohne jede Verfärbung aufbewahrt werden.

Diese Fähigkeit, Fremdmoleküle fest zu binden, zeigte sich auch gegenüber anderen Lösungsmitteln. Näher untersucht wurde das Verhalten gegen Benzol. Die aus Benzol umkristallisierten cyclischen Basen VII und VIII enthielten nach 5stdg. Trocknen bei 80° je ein Mol. Benzol. Die benzolfreien cyclischen Basen konnten in beiden Fällen nach 5stdg. Trocknen bei 150° i.Vak. erhalten werden.

Die Fähigkeit zur Bildung dieser Additionsverbindungen möchten wir durch Einlagerung der Fremdmoleküle in das Ringsystem erklären. Es würde sich demnach um Moleküleinschlußverbindungen handeln, die bisher nur bei den Schardinger-Dextrinen beobachtet worden sind<sup>4)</sup>.

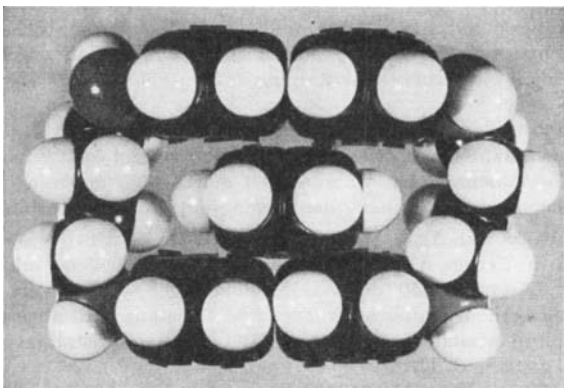
Die Voraussetzungen für die Bildung solcher Moleküleinschlußverbindungen sind bei diesen cyclischen Basen gegeben. Der Innenraum dieser Ringsysteme ist genügend groß. Die den Innenraum begrenzenden Diphenylreste besitzen eine hohe Elektronendichte und ergeben zusammen mit den 4-Ring-Stickstoffatomen im Innern der Ringe ein Kraftfeld, wie es ähnlich bei den Schardinger-Dextrinen durch die Anhäufung der OH-Gruppen gegeben ist.

Beim Bis-[*N,N'*-äthylen-benzidin] (VI) läßt das Modell keine Einlagerung von Fremdmolekülen zu. Die Diphenylreste liegen hier sehr dicht aufeinander. In Übereinstimmung damit gibt diese Verbindung keine Additionsverbindungen. Bei den beiden größeren Ringen zeigt die Modellbetrachtung, daß hier

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 74, 2006 [1952].

<sup>4)</sup> F. Cramer, *Einschlußverbindungen*, S. 49, Verlag Springer, Heidelberg 1952.

die Einlagerung von Fremdmolekülen sehr gut möglich ist. Die Abbildung zeigt das Stuart-Briegleb-Modell der Einschlußverbindung von Benzol in Bis-[*N,N'*-tetramethylen-benzidin] (VIII).



Modell der Einschlußverbindung von Benzol in Bis-[*N,N'*-tetramethylen-benzidin], senkrecht zur Ringebene aufgenommen

Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

#### Beschreibung der Versuche

1. *N,N'*-Ditosyl-benzidin (I, H statt K): Diese Verbindung wurde bereits von R. Willstätter und L. Kalb<sup>5)</sup> beschrieben. Bessere Ausbeuten und ein reineres Präparat liefert folgendes Vorgehen: 36,8 g (0,2 Mol) Benzidin und 76 g (0,4 Mol) *p*-Toluolsulfochlorid werden in je 150 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst. Unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser gibt man die beiden Lösungen zusammen und beläßt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur. Dann gießt man die Mischung unter kräftigem Rühren in 1 l halbkonzentrierte Salzsäure, wobei das Reaktionsprodukt in fester Form ausfällt. Das Rohprodukt wird abgesaugt, auf der Nutsche mit viel Wasser, Methanol und Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. Zum Umkristallisieren löst man es in etwa 250 ccm siedendem Dimethylformamid auf und destilliert etwa 50 ccm ab, wobei die Färbung, die auf anhaftendes Pyridin zurückzuführen ist, weitgehend verschwindet. Zur vollkommenen Entfärbung setzt man Tierkohle zu und kocht  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß. Aus dem abgekühlten Filtrat erhält man *N,N'*-Ditosyl-benzidin in farblosen Kristallen vom Schmp. 245°. Ausb. 83 g (85% d. Th.).

2. Bis-[*N,N'*-ditosyl-*N,N'*-äthylen-benzidin] (III): Die Lösung von 24,5 g (0,05 Mol) *N,N'*-Ditosyl-benzidin und 9,4 g (0,05 Mol) 1,2-Dibrom-äthan in 1 l durch Destillation gereinigtem Dimethylformamid läßt man innerhalb von 24 Stdn. in die bei 120° gerührte Suspension von 60 g Kaliumcarbonat in 750 ccm Dimethylformamid eintropfen, bewahrt nach dem Erkalten noch einige Stunden bei Zimmertemperatur auf und filtriert den gesamten Niederschlag ab. Auskochen mit 500 ccm Wasser entfernt das Kaliumcarbonat und läßt das Reaktionsprodukt ungelöst. Dieses wird abgesaugt, mit Eisessig und Methanol gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus viel Dimethylformamid erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 383° (Zers.). Ausb. 3,4 g (15% d. Th.).

$C_{56}H_{52}O_8N_4S_4$  (1037,2) Ber. C 64,85 H 5,05 N 5,40 Gef. C 64,84 H 4,98 N 5,78

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3772 [1904].

3. Bis-[*N,N'*-äthylen-benzidin] (VI): 3.2 g der Tetratosyl-Verbindung III werden in 150 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure mit 6.4 g Phenol 8 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten läßt man das Gemisch mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen und saugt dann durch eine Glasfrittennutsche ab. Das durch Phenol verunreinigte Tetrahydrobromid wird mit Methanol und Äther gewaschen und getrocknet. Die nunmehr farblosen Kristalle erhitzt man mit 50 ccm 20-proz. Natronlauge 1 Stde. unter Rückfluß, wobei sich das freie Amin in feinkristalliner Form abscheidet. Nach dem Abfiltrieren kocht man mit 200 ccm Methanol aus, filtriert ab und wäscht mit Methanol und Äther. Man erhält ein farbloses Kristallpulver vom Schmp. 362° (Zers.). Ausb. 1.3 g (92% d. Th.).

$C_{28}H_{28}N_4$  (420.5) Ber. C 79.97 H 6.71 N 13.32 Gef. C 79.95 H 6.71 N 13.58

Proben der Substanz, längere Zeit mit Dioxan und Benzol erhitzt, zeigten keine Veränderung ihrer Zusammensetzung, während bei den beiden anderen cyclischen Basen unter diesen Bedingungen der Eintritt der Lösungsmittel in die Verbindungen erfolgte.

4. Bis-[*N,N'*-diacetyl-*N,N'*-äthylen-benzidin]: 1 g Bis-[*N,N'*-äthylen-benzidin] (VI) wird in 25 ccm Acetanhydrid 6 Stdn. rückfließend erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung in 150 ccm Wasser eingetragen, erneut kurz aufgekocht und wieder erkalten gelassen. Die ausgeschiedene feste Substanz wird abgesaugt, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle vom Schmp. 387° (Zers.). Ausb. 1.3 g (93% d. Th.).

$C_{36}H_{36}O_4N_4$  (588.7) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52 Gef. C 73.38 H 6.61 N 9.44  
Mol.-Gew. 547 (ebullioskop. in Eisessig)

5. Bis-[*N,N'*-ditosyl-*N,N'*-trimethylen-benzidin] (IV): 24.5 g (0.05 Mol) *N,N'*-Ditosyl-benzidin und 10.1 g (0.05 Mol) 1.3-Dibrom-propan werden in 1 l Dimethylformamid gelöst und während 24 Stdn. in die bei 130° gerührte Suspension von 60 g Kaliumcarbonat in 750 ccm Dimethylformamid eingetropft. Die heiße Lösung wird nach der angegebenen Zeit von dem überschüss. Kaliumcarbonat abgesaugt und auf 500 ccm eingengt. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur haben sich farblose Kristalle abgeschieden, die mit Eisessig, Methanol und Äther gewaschen und dann getrocknet werden. Nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 356°. Ausb. 5.5 g (20% d. Th.).

$C_{58}H_{56}O_8N_4S_4$  (1065.3) Ber. C 65.39 H 5.30 N 5.26 Gef. C 65.57 H 5.61 N 5.64

6. Bis-[*N,N'*-trimethylen-benzidin] (VII): 5 g der Tetratosyl-Verbindung IV und 10 g Phenol werden in 150 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 6 Stdn. rückfließend erhitzt und, wie unter 3. beschrieben, aufgearbeitet. Das beim Auskochen mit 100 ccm 20-proz. Natronlauge in Flocken abgeschiedene Amin wird abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und aus Dioxan umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (93% d. Th.); farblose Kristalle vom Schmp. 296°.

$C_{30}H_{32}N_4$  (448.6)

	C	H	N	O
Ber. ....	80.32	7.19	12.49	
Ber. für Einschluß von 1.25 Moll. Dioxan .....	75.24	7.58	10.03	7.16
Gef. nach 12stdg. Trocknen i. Vak.-Exsiccator ....	75.15	7.49	9.80	
„ „ 24 „ „ bei 80° .....	75.25	7.49	10.35	8.02
„ „ 30 „ „ bei 150° i. Vak. ....	80.03	7.23	12.61	

Aus viel Benzol umkristallisiert:

Ber. für Einschluß von 1 Mol. Benzol .....	82.09	7.27	10.64	
Gef. nach 5stdg. Trocknen bei 80° .....	81.94	7.32	10.52	
„ „ 5 „ „ „ 150° i. Vak. ....	79.85	7.20	12.37	

7. Bis-[*N,N'*-diacetyl-*N,N'*-trimethylen-benzidin]: Aus 2 g Bis-[*N,N'*-trimethylen-benzidin] (VII) und 30 ccm Acetanhydrid wie unter 4. beschrieben. Ausb. 2.5 g (90% d. Th.). Farblose Kristalle vom Schmp. 298°.

$C_{38}H_{40}O_4N_4$  (616.7) Ber. C 74.00 H 6.54 N 9.09 Gef. C 74.02 H 6.76 N 9.32  
Mol.-Gew. 554 (nach Rast in Borneol)

8. Bis-[*N,N'*-ditosyl-*N,N'*-tetramethylen-benzidin] (V): Aus 24.5 g (0.05 Mol) *N,N'*-Ditosyl-benzidin und 10.8 g (0.05 Mol) 1.4-Dibrom-butan, wie unter 5. beschrieben, jedoch wird das Reaktionsgemisch auf 750 ccm eingengt, die Kristalle werden mit Methanol und Äther gewaschen. Farblose Kristalle aus Dimethylformamid vom Schmp. 365°. Ausb. 6.5 g (24% d. Th.).

$C_{60}H_{40}O_8N_4S_4$  (1093.3) Ber. C 65.91 H 5.53 N 5.12 Gef. C 65.96 H 5.43 N 5.36

9. Bis-[*N,N'*-tetramethylen-benzidin] (VIII): 10 g der Tetratosyl-Verbindung V und 20 g Phenol werden in 200 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure 6 Stdn. rückfließend erhitzt und, wie unter 3. beschrieben, aufgearbeitet. Farblose Kristalle aus Dioxan vom Schmp. 242°. Ausb. 7.2 g (90% d. Th.).

$C_{32}H_{36}N_4$  (476.6)

	C	H	N	O
Ber. ....	80.63	7.61	11.76	
Ber. für Einschluß von 0.75 Moll. Dioxan .....	77.46	7.80	10.32	4.42
Gef. nach 12stdg. Trocknen i. Vak.-Exsiccator .....	77.61	7.73	10.17	
„ „ 30 „ „ bei 150° .....	77.45	7.83	10.28	4.10
Gef. für Rohprodukt nach 30stdg. Trocknen i. Vak. bei 150° .....	79.69	7.54	11.50	

Aus viel Benzol umkristallisiert:

Ber. für Einschluß von 1 Mol. Benzol .....	82.27	7.63	10.10	
Gef. nach 5stdg. Trocknen bei 80° .....	81.90	7.51	10.61	
„ „ 5 „ „ bei 150° i. Vak. ....	79.28	7.54	11.79	

10. Bis-[*N,N'*-diacetyl-*N,N'*-tetramethylen-benzidin]: Aus 6 g Bis-[*N,N'*-tetramethylen-benzidin] (VIII) und 50 ccm Acetanhydrid wie unter 4. beschrieben. Ausb. 7.4 g (91% d. Th.). Farblose Kristalle vom Schmp. 278°.

$C_{40}H_{44}O_4N_4$  (644.8) Ber. C 74.50 H 6.88 N 8.69

Gef. C 74.28 H 7.05 N 8.72 Mol.-Gew. 567\*)

\*) ebullioskop. in Eisessig.

## 198. Adolf Butenandt, Heinz Dannenberg u. Aziz-Ur Rahman\*): Synthese des 9.10-Cyclopenteno-phenanthrens und einiger Methylhomologen

[Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen]

(Eingegangen am 4. Juni 1955)

Die Umsetzung von 4.5-Benzindan (II, R = H) und von 1-Methyl-4.5-benzindan (II, R = CH<sub>3</sub>) mit Bernsteinsäure-anhydrid nach Friedel-Crafts liefert als Hauptprodukte die Ketosäuren vom Typ III, aus welchen 9.10-Cyclopenteno-phenanthren und die bisher unbekannten Methylhomologen 1-Methyl-, 1'-Methyl- und 1.3'-Dimethyl-9.10-cyclopenteno-phenanthren (VII und X, R = H bzw. CH<sub>3</sub>) in guter Ausbeute dargestellt wurden.

Im Verlaufe von Versuchen zur Darstellung des 3'.5-Dimethyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens<sup>1)</sup> interessierte, ob sich unter den Umsetzungsprodukten von 4.5-Benzindan (II, R = H) und 1-Methyl-4.5-benzindan (II, R = CH<sub>3</sub>) mit Bernsteinsäure-anhydrid nach Friedel-Crafts eine Ketosäure XIII befindet, die sich in Analogie zur Synthese des Phenanthrens und einiger seiner Alkyl-

\*) Dissertat. A. Rahman, Tübingen 1955.

<sup>1)</sup> A. Butenandt, H. Dannenberg u. W. Steidle, Z. Naturforsch. **9b**, 288 [1954].