

## Einfache Synthese neuer 1,3,9-Triazaanthracene

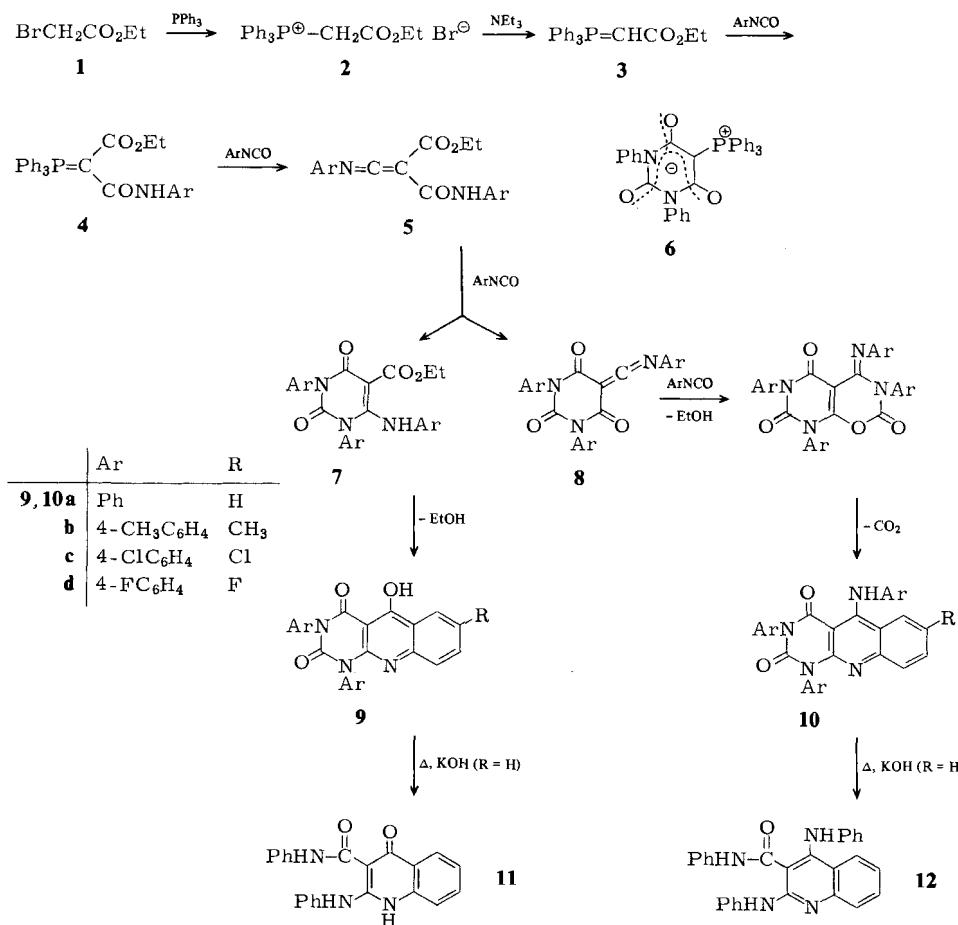
Lilly Capuano\*, Marott Bronder, Keramatollah Djokar und Ilse Müller

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,  
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 18. Juli 1979

### Simple Synthesis of Novel 1,3,9-Triazaanthracenes

Wittig reaction of the bromoacetate **1** with aryl isocyanates gives rise to the 10-hydroxy- **9** and 10-amino-2,4-dioxo-1,3,9-triazaanthracenes **10**. These have not yet been described.



10-Hydroxy- **9** und 10-Amino-2,4-dioxo-1,3,9-triazaanthracene **10** werden in einem Arbeitsgang bei der Umsetzung von Bromessigester **1** mit Triphenylphosphoran und Arylisocyanat/Triethylamin gewonnen. Ihre Konstitution ist durch Spektren, Hydrolyse und im Falle von **10a** durch Röntgenstrukturanalyse<sup>1)</sup> bewiesen. **9** wird durch blaue Fluoreszenz im Dünnschichtchromatogramm ( $\text{SiO}_2$ , 366 nm), rote  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion, ein Kaliumsalz und im NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) das OH- bei  $\tau = -3.46$  und die Phenylprotonen zentriert um 2.70; **10** durch Creme- bis gelbe Farbe und das NH-Signal bei – 2.00 charakterisiert. Heiße Kalilauge baut den Uracilring ab, wobei aus **10a** das 2,4-Dianilinochinolin- (**12**), aus **9a** das 2-Anilino-4-oxochinolin-3-carboxanilid (**11**) gebildet wird. Zwischenprodukte der Synthese, die anstelle von **1** eingesetzt werden können, sind das Triphenylphosphonioessigesterbromid **2** bzw. die Phosphorane **3**, **4**, nicht jedoch **6**, das gegen Isocyanat inert ist. Als möglicher Mechanismus wird daher eine Wittig-Reaktion von **1** über **2–4** zum Carbamoylketeniminincarbonsäureester **5** angenommen, dann Einbau von Isocyanat in **5** entweder zum Aminoester **7**, der zu **9** cyclokondensiert; oder zum Acylketenimin **8**; dieses geht durch [4 + 2]-Cycloaddition mit überschüssigem Isocyanat und Decarboxylierung in **10** über. Der Anteil an **10** steigt mit der Elektrophilie des Ketenimin-C in **5**, d. h. mit der Einführung elektronenziehender Substituenten in das Isocyanat.

10-Hydroxy- und 10-Amino-1,3,9-triazaanthracene sind in der vorliegenden Oxidationsstufe noch nicht beschrieben.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte unkorrigiert, Heizblock; NMR-Spektren: Varian A 60; Massenspektren MAT 311.

*10-Hydroxy- **9** und 10-Amino-2,4-dioxo-1,3,9-triazaanthracene **10**. Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu 1.67 g (10 mmol) Bromessigsäure-ethylester (**1**) in 20 ml Xylol wurden 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphoran in 50 ml Xylol getropft und dann nacheinander 60 mmol Isocyanat und 1.01 g (10 mmol) Triethylamin gegeben. Die Mischung wurde 1–2 d bei 120°C erhitzt, das ausgeschiedene Triethylammoniumbromid abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Die meist ölichen Rückstände wurden durch Zugabe von 10 ml Ethanol und Kühlung kristallisiert. Gemische wurden säulenchromatographisch getrennt ( $\text{SiO}_2$ , Methylenchlorid/Essigester/Petrolether 6:3:2).

*10-Hydroxy- (**9a**) und 10-Anilino-2,4-dioxo-1,3-diphenyl-1,3,9-triazaanthracen (**10a**):* Aus 7.14 g Phenylisocyanat, 1 d, Säulentrennung. 1. Fraktion 0.92 g (20%) gelbes **10a**, Schmp. 276°C (aus Acetonitril).

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$  (456.5) Ber. C 76.30 H 4.42 N 12.27  
Gef. C 76.1 H 4.42 N 12.38 Molmasse 456 (MS)

2. Fraktion 1.90 g (50%) **9a**, Schmp. 236°C (aus Methanol).

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$  (381.4) Ber. C 72.43 H 3.96 N 11.02  
Gef. C 72.4 H 3.95 N 11.2 Molmasse 381 (MS)

Weinrote  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion.

*Kaliumsalz:* 0.30 g **9a** in 10 ml Isopropylalkohol wurden mit 10 ml 10proz. wäßr. Kalilauge versetzt. Nach wenigen Augenblicken fiel das Kaliumsalz von **9a** aus. Schmp. 301°C (aus Ethanol).

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{KN}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (437.5) Ber. C 63.14 H 3.31 N 9.61 Gef. C 63.2 H 3.21 N 9.6

*10-Hydroxy-6-methyl-1,3-bis(4-methylphenyl)-2,4-dioxo-1,3,9-triazaanthracen (9b):* Aus 8.00 g 4-Methylphenylisocyanat, 2d. Ausb. 2.00 g (47%), Schmp. 266 °C (aus Acetonitril).

C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (423.5) Ber. C 73.74 H 5.00 N 9.92  
Gef. C 73.5 H 5.10 N 10.0 Molmasse 423 (MS)

Rote FeCl<sub>3</sub>-Reaktion.

*6-Chlor-1,3-bis(4-chlorphenyl)-10-(4-chlorphenylamino)-2,4-dioxo-1,3,9-triazaanthracen (10c):* Aus 9.18 g 4-Chlorphenylisocyanat, 2d. Ausb. 4.00 g (67%), Schmp. 256 °C (aus Acetonitril).

C<sub>29</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (594.3) Ber. C 58.61 H 2.71 N 9.43  
Gef. C 58.6 H 2.85 N 9.6 Molmasse 594 (MS)

*6-Fluor-1,3-bis(4-fluorophenyl)-10-(4-fluorophenylamino)-2,4-dioxo-1,3,9-triazaanthracen (10d):* Aus 8.22 g 4-Fluorphenylisocyanat, 2d. Ausb. 3.40 g (64%), Schmp. 274 °C (aus Acetonitril).

C<sub>29</sub>H<sub>16</sub>F<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (528.5) Ber. C 65.90 H 3.05 N 10.60  
Gef. C 65.9 H 3.02 N 10.6 Molmasse 528 (MS)

*2-Anilino-4-oxo-3-chinolincarboxanilid (11):* 182 mg **9a** bzw. 200 mg Kaliumsalz von **9a** in 1 ml Ethanol wurden mit 1 ml 10proz. Kalilauge 20 h gekocht. Nach Neutralisieren mit Salzsäure wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 112 mg (61%). Kein Schmelzen bis 310 °C (aus Acetonitril).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (355.4) Ber. C 74.35 H 4.82 N 11.84 Gef. C 74.5 H 4.97 N 11.6

*2,4-Dianilino-3-chinolincarboxanilid (12):* 1.70 g **10a** in 70 ml Ethanol wurden mit 70 ml 10proz. wäßr. Kalilauge 30 min gekocht. Nach Einengen i. Vak. auf das halbe Vol. wurde die Suspension mit Essigester ausgeschüttelt, die Extrakte wurden eingedampft. Ausb. 1.00 g (59%) gelbes **12**, Schmp. 249 °C (aus Methanol).

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O (430.5) Ber. C 78.12 H 5.15 N 13.02  
Gef. C 77.8 H 5.09 N 13.06 Molmasse 430

Tab.: Die wichtigsten NMR-Daten der neuen Verbindungen ( $\tau$ -Werte)<sup>a)</sup>

Nr.	Aromat. H	CH <sub>3</sub>	NH	OH
<b>9a</b>	1.56 – 1.80 (4 H); 2.16 – 2.72 (10 H)	–	–	– 3.46
<b>b</b>	1.88 – 2.50 (3 H); 2.68 (8 H)	7.52; 7.56; 7.60	–	– 3.46
<b>10a</b>	2.26 – 2.80	–	– 2.04	–
<b>c</b>	2.32 – 3.00	–	– 1.86	–
<b>d</b>	2.34 – 3.10	–	– 1.94	–
<b>11</b>	1.54 – 2.90	–	– 4.00; – 3.00; – 1.20	–
<b>12</b>	1.48 – 3.24	–	– 0.32; 0.80; 1.18	–

<sup>a)</sup> **11, 12** in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO; alle anderen in CDCl<sub>3</sub>.

## Literatur

<sup>1)</sup> K. Fischer und R. Hoge, in Vorbereitung.