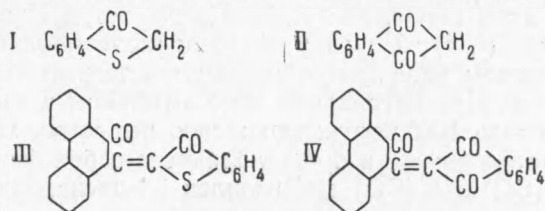


Г. Я. ВАНАГ и Л. С. ГЕЙТА

### КОНДЕНСАЦИЯ ФЕНАНТРЕНХИНОНА С ИНДАНДИОНОМ-1,3

(Представлено академиком Б. А. Казанским 26 XII 1953)

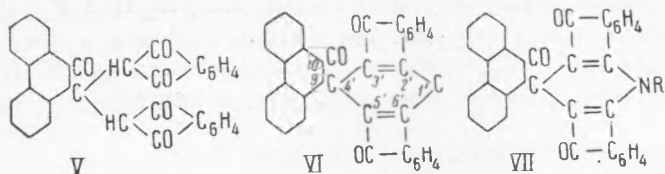
Конденсацией фенантренхинона с окситионафтенем (I) в ледяной уксусной кислоте в присутствии соляной кислоты получен индигоидный краситель (III), очень устойчивый к щелочам (1). Так как индандион-1,3 (II), по структуре напоминает окситионафтен, было интересно изучить конденсацию фенантренхинона и с индандионом. Если бы эта конденсация пошла по тому же типу, как с окситионафтенем, мы получили бы соединение (IV). Конденсация фенантренхинона с веществами, содержащими активную метиленовую группу, например с ацетоуксусным эфиром, хорошо происходит как в присутствии щелочи, так и в присутствии пиперидина (2).



Фенантренхинон легко конденсируется с индандионом в спиртовом растворе. Получается белое кристаллическое вещество с т. пл. 233—235°. При более продолжительном кипячении к белому продукту конденсации примешивается и какое-то фиолетовое вещество, которое легко отмывается горячим ацетоном. Если конденсацию в спиртовом растворе вести в присутствии пиперидина, реакция протекает быстрее, но образуется больше фиолетового продукта. В присутствии едкого кали, метилата натрия или аммиака получают только смолистые продукты конденсации; в ледяной уксусной кислоте в присутствии соляной кислоты получают аморфные вещества.

Пока ближе исследован белый продукт конденсации, получаемый в спиртовом растворе и в соответствующих условиях являющийся единственным или почти единственным продуктом реакции.

Оказалось, что в нашем случае с одной молекулой фенантренхинона конденсируются две молекулы индандиона. Реакции подобного типа наблюдали уже Либерман и Флатов (3), а также Ганч и Фишер (4). По аналогии наш продукт конденсации является 9,9-дииндандион-1,3-ил-(2)-фенантроном-(10) (V).



Дииндандионилфенантрон содержит два енолизируемых водорода, поэтому должен растворяться в щелочах. И действительно, он растворяется как в едких щелочах, так и в аммиаке и пиперидине, давая красные растворы. При их подкислении выделяется обратно неизменившийся дииндандионилфенантрон. Соли с упомянутыми основаниями приготовлены в сухом виде. Это — красные кристаллические вещества. Соль аммония разлагается с выделением аммиака уже при нагревании на водяной бане.

Дииндандионилфенантрон при нагревании растворяется в уксусном ангидриде и при охлаждении опять выкристаллизовывается. Но если к раствору прибавить каплю конц. серной кислоты, то образуется желтое кристаллическое вещество с т. пл. 365°. В разбавленных щелочах оно уже не растворяется. То же вещество получается и обработкой дииндандионилфенантрона в пиридине хлористым ацетилом или бромистым бензоилом. Повидимому, здесь не происходит ацилирования, а отщепление воды от енольных форм индандионовых групп с замыканием пиранового кольца (5, 6). Подобная реакция происходит и со структурно близким трисиндандионом (3). Таким образом нами получен фенантронен-(10)-спиро-[9:4']-2',3'(CO),6',5'(CO)-добензоиленипиран (VI).

Известно, что пирановое кольцо при действии щелочей довольно легко расщепляется. И действительно, фенантроненспиродобензоиленипиран при кипячении со спиртовой щелочью переходит в раствор; при подкислении раствора выделяется дииндандионилфенантрон.

Кислородный атом пиранового кольца легко вступает в реакцию с аммиаком и аминами (5, 6). Поэтому фенантроненспиродобензоиленипиран реагирует с аммиаком уже при обыкновенной температуре, но реакция протекает медленно. При нагревании же с аммиаком в запаянной трубке приблизительно около 100° получено красное вещество, хорошо кристаллизующееся из нитробензола и представляющее собой фенантронен-(10)-спиро-[9:4']-2',3'(CO),6',5'(CO)-добензоилен-1,4-дигидропиридин (VII, R = H). С анилином в ледяной уксусной кислоте получено соответствующее фенильное производное (VII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Красные кристаллы, не плавящиеся до 360°.

### Экспериментальная часть

9,9-Дииндандион-1,3-ил-(2)-фенантрон-10. 5 г фенантронхинона суспендируют в 200 мл спирта, к горячему раствору прибавляют 7 г индандиона (2 моля на 1 моль фенантронхинона) и нагревают на водяной бане 2 часа. Уже через несколько минут фенантронхинон переходит в раствор, и на стенках колбы начинают выделяться бесцветные кристаллы. Выход 9,6 г, т. е. 80,0% теории, т. пл. 229—230°. Вещество мало растворяется в большинстве обычных органических растворителей, довольно хорошо растворяется в хлороформе, диоксане, пиридине. В конц. серной кислоте растворяется с красно-коричневой окраской, переходящей в фиолетовую. В щелочи получают красные растворы. Для анализа вещество растворено в диоксане или хлороформе и фильтрат разбавлен спиртом. Т. пл. 233—235°.

Найдено %: С 79,41; 79,97; Н 4,00; 3,39  
 С<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: С 79,68; Н 3,73

Калиевая соль. 3 г дииндандионилфенантрона растворяются в 50 мл. норм. едкого кали при нагревании. Горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтр. При охлаждении выпадают красные кристаллы. Их отсасывают, промывают один раз водой, потом 3 раза спиртом. Выход 2,6 г красных кристаллов. Соль хорошо растворима в воде и спирте. Из спирта кристаллизуется в красных иглах.

Найдено %: К 13,57  
 $C_{32}H_{16}O_5K_2$ . Вычислено %: К 13,98

Калиевую соль обливают ледяной уксусной кислотой и кипятят, пока красная соль не превращается в совершенно белое вещество. Его отсасывают и промывают спиртом. Т. пл. 229—231°. С дииндандионилфенантроном депрессии точки плавления не дает.

Аммониевая соль. 0,3 г дииндандионилфенантрона растирают в мелкий порошок и обливают 6 мл конц. аммиака. При взбалтывании вещество медленно растворяется и раствор окрашивается в красный цвет. Через полчаса уже начинает кристаллизоваться аммониевая соль. На другой день отсасывают и промывают эфиром. Выход 0,25 г. Кристаллы растворяются в воде и спирте.

Найдено %: N 5,47  
 $C_{32}H_{24}O_5N_2$ . Вычислено %: N 5,43

На воздухе кристаллы аммониевой соли пахнут аммиаком, и при нагревании на водяной бане приблизительно через час вещество только слабо розового цвета и содержит лишь следы аммиака.

Пиперидиновая соль. 0,5 г дииндандионилфенантрона растворяют в 10 мл разбавленного водой пиперидина (1 ч. пиперидина + 2 ч. воды). Раствор фильтруют и оставляют. На другой день отсасывают выпавшие красные кристаллы, промывают спиртом и эфиром. Выход 0,45 г. Т. пл. 140—142°. Соль легко растворяется в спирте и ацетоне, при нагревании с водой отчасти гидролизуеться; соль растворяется также в хлороформе и бензоле.

Найдено %: N 4,60; 4,55  
 $C_{42}H_{40}O_5N_2$ . Вычислено %: N 4,29

Фенантрон-10-спиро-[9:4]-2',3' (CO),6',5' (CO)-добензоилленпиран (VI). 4 г дииндандионилфенантрона нагревает с 50 мл уксусного ангидрида. Часть растворяется. Прибавляют 5 капель конц. серной кислоты — начинают выпадать желтые тонкие блестящие кристаллы. Кипятят приблизительно 5 мин., чтобы растворить весь исходный продукт, а потом оставляют около получаса на кипящей водяной бане. По охлаждении отсасывают осадок и промывают сначала ледяной уксусной кислотой, а потом спиртом. Выход 3,40 г фенантронспиродибензоилленпирана (VI), или 88,5% теории. Т. пл. около 365°. Хорошо растворяется в горячем нитробензоле, плохо в других органических растворителях, не растворяется в щелочи. Для анализа перекристаллизован из нитробензола.

Найдено %: С 82,60; 82,62; Н 4,48; 3,55  
 $C_{32}H_{16}O_4$ . Вычислено %: С 82,75; Н 3,47

0,5 г фенантронспиродибензоилленпирана нагревают с 10 мл 3% спиртового раствора едкого кали. В течение 10 мин. все переходит в раствор. Красный фильтрат подкисляют. Выпавший светлый осадок перекристаллизовывают из хлороформа с добавкой спирта. Т. пл. 230—231°. Смесь его с дииндандионилфенантроном депрессии точки плавления не дает.

Фенантрон-(10)-спиро-[9:4]-2',3' (CO),6',5' (CO)-добензоиллен-1,4-дигидропиридин (VII, R = H). 0,5 г фенантрон-(10)-спиро-[9:4]-2',3' (CO),6',5' (CO)-добензоилленпирана и 20 мл конц.

едкого аммония нагревают несколько дней в запаянной трубке приблизительно при 100°. Полученные красные кристаллы перекристаллизовывают из нитробензола.

Найдено %: N 3,37  
C<sub>32</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Вычислено %: N 3,02

Фенантрон-(10)-спиро-[9:4']-2',3'(CO),6',5'(CO)-дибензоиленил-1-фенил-1,4-дигидропиридин (VII, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). 1 г фенантрон-(10)-спиро [9:4']-2',3'(CO),6',5'(CO)-дибензоиленилпиранина, 1 г анилина и 10 мл ледяной уксусной кислоты кипятят 5 мин. Полученные красные кристаллы растворяются в горячем нитробензоле, не растворяются в щелочи. До 360° не плавятся.

Найдено %: N 2,70; 2,65  
C<sub>38</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N. Вычислено %: N 2,59

Институт химии  
Академии наук Латвийской ССР

Поступило  
19 XII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> P. Friedländer, W. Herzog, G. Voss, Ber., **55**, 1591 (1922). <sup>2</sup> B. Lachowicz, Monatsh., **17**, 343 (1896). <sup>3</sup> C. Liebermann, L. Flatow, Ber., **33**, 2433 (1900). <sup>4</sup> A. Hantzsch, W. Fischer, Lieb. Ann., **392**, 328 (1912). <sup>5</sup> Z. Skrap, J. Priglinger, Monatsh., **31**, 363 (1910). <sup>6</sup> E. Philippi, R. Seka, Ber., **54**, 1089 (1921).