

WALTER RIED und ERNST TORINUS<sup>1)</sup>

Über heterocyclische Siebenringssysteme, X<sup>2)</sup>

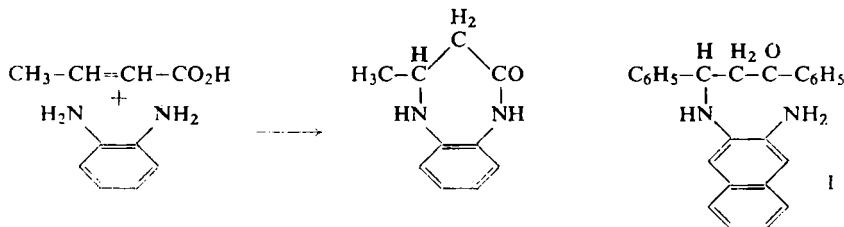
## Synthesen kondensierter 5-, 7- und 8-gliedriger Heterocyclen mit 2 Stickstoffatomen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 18. Juni 1959)

Die Umsetzung von Naphthylendiamin-(2.3) und 4.5-Diamino-1.3-dimethyluracil mit  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäuren,  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen, 1.2-Diketonen und  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern wird beschrieben.

Wie in früheren Mitteilungen<sup>3,4)</sup> gezeigt wurde, lassen sich *o*-Phenyldiamin und Naphthylendiamin-(1.2) mit Crotonsäure unter Bildung heterocyclischer Siebenringssysteme mit 2 Stickstoffatomen umsetzen.



Der glatte Verlauf dieser Reaktion veranlaßte uns, auch die Einwirkung anderer  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen auf verschiedene *o*-Diamine zu untersuchen, um so zu neuen heterocyclischen Siebenringssystemen mit anderen Substituenten bzw. funktionellen Gruppen zu gelangen.

Zunächst setzten wir Benzyliden-acetophenon mit Naphthylendiamin-(2.3) um. Durch mehrstündigtes Kochen der beiden Komponenten in Alkohol unter Zusatz von Piperidin erhielten wir jedoch keinen heterocyclischen Siebenring, sondern nur das entsprechende Anlagerungsprodukt I.

Eine ähnliche Beobachtung hatten W. RIED und P. STAHLHOFEN<sup>5)</sup> bei der Umsetzung von *o*-Phenyldiamin mit Benzyliden-acetophenon gemacht. Dagegen war es ihnen gelungen, bei der Kondensation von *o*-Phenyldiamin mit Mesityloxyd eine Verbindung zu erhalten, der sie die Konstitution II mit heterocyclischem Siebenring zuschreiben. Einen eindeutigen Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution konnten wir jetzt dadurch erbringen, daß wir *o*-Phenyldiamin in benzolischer Lösung mit 2-Brom-2-methyl-pentanon-(4) („Mesityloxyd-hydrobromid“) reagieren ließen.

1) Dissertat. E. TORINUS, Univ. Frankfurt a. M. 1959.

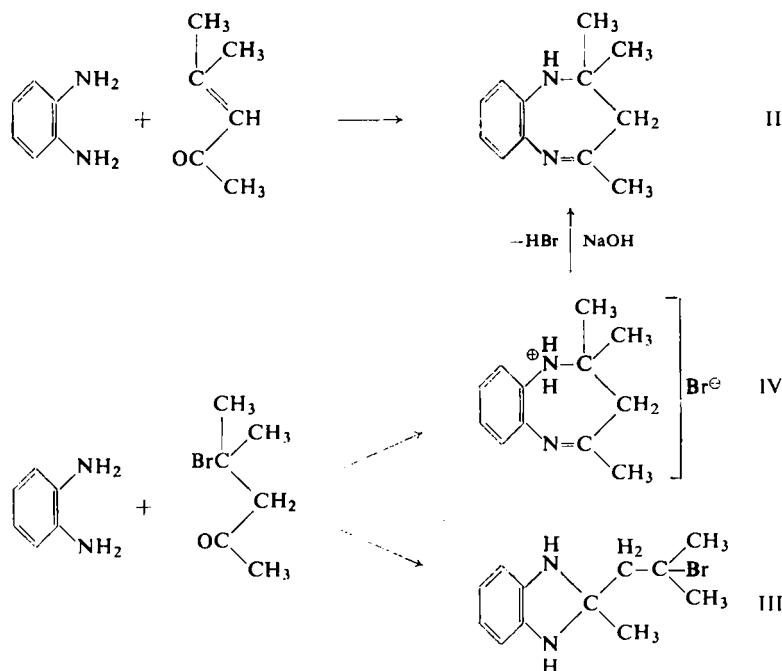
2) IX. Mitteil.: W. RIED und A. DRAISBACH, Chem. Ber. 92, 949 [1959].

3) W. RIED und G. URLASS, Chem. Ber. 86, 1101 [1953].

4) W. RIED und W. HÖHNE, Chem. Ber. 87, 1801 [1954].

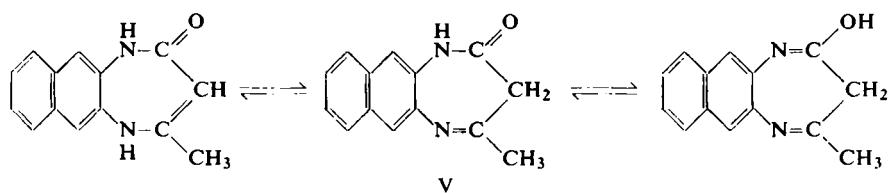
5) Chem. Ber. 90, 815 [1957].

Dabei könnte grundsätzlich sowohl das 2-Methyl-2-[ $\alpha$ -brom-isobutyl]-benzimidazolin (III) als auch das 2,2,4-Trimethyl-2,3-dihydro-1,5-benzodiazepin-hydrobromid<sup>6)</sup> (IV) entstehen. Da der Stoff in Wasser löslich ist und durch Laugenzusatz eine Aus-



fällung eintritt, handelt es sich hier um das Hydrobromid IV. Die freie Base II ist mit dem von W. RIED und P. STAHLHOFEN<sup>5)</sup> aus *o*-Phenylenediamin und Mesityloxyd erhaltenen Stoff identisch<sup>7)</sup>.

Im Rahmen unserer Studien haben wir auch das Verhalten von Naphthylendiamin-(2,3) und Naphthylendiamin-(1,2) gegenüber Diketen geprüft. In Übereinstimmung mit der Reaktionsweise der Ketene postulieren wir für die dabei erhaltenen Substanzen eine Siebenringstruktur mit zwei Stickstoffatomen. Aus Naphthylendiamin-(2,3) und Diketen entsteht so das 2-Oxo-4-methyl-2,3-dihydro-naphtho[2.3-b][1,4]di-



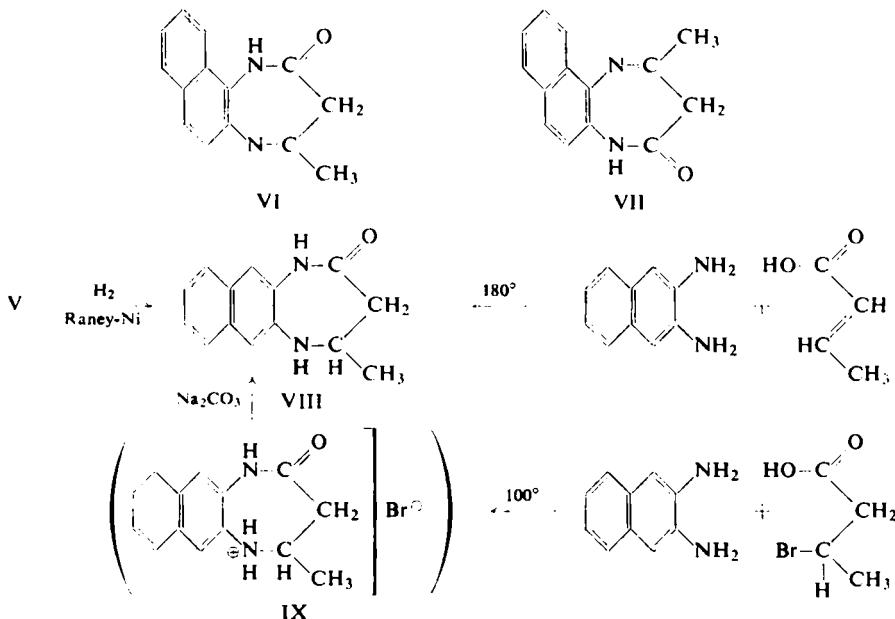
<sup>6)</sup> Analog Ring Index Nr. 1097.

<sup>7)</sup> L. K. MUSCHKALO hat auf oben beschriebenem Wege die Siebenringnatur des 2,2,4-Tri-methyl-2,3-dihydro-1,5-benzothiazepins bewiesen. Ukrain. chem. J. 19, 193 [1953]; C. 127, 4435 [1956].

azepin<sup>8)</sup> (V), während man bei der Umsetzung von Naphthylendiamin-(1.2) mit Diketen mit den zwei isomeren Verbindungen VI und VII zu rechnen hat, je nachdem die Aminogruppe in 1- oder 2-Stellung zuerst an die C=C-Doppelbindung des Diketens angelagert wird. Da diese Stoffe sowohl in Säuren als auch in Laugen löslich sind, ist ein Gleichgewicht mit den tautomeren Lactimformen in Betracht zu ziehen.

Der Kondensationsverlauf zwischen Naphthylendiamin-(1.2) bzw. Naphthylendiamin-(2.3) und Diketen bestätigt in jeder Weise die Arbeiten von W. RIED und P. STAHLHOFEN<sup>9)</sup>, die *o*-Phenyldiamin mit Diketen umgesetzt hatten.

Durch katalytische Hydrierung von V mit Raney-Nickel erhält man die Dihydro-Verbindung VIII, die wir auch durch Umsetzung von Naphthylendiamin-(2.3) mit Crotonsäure bei 180° synthetisieren konnten. Damit ist die Siebenringstruktur des hydrierten Kondensationsproduktes eindeutig bewiesen.



Beim Erwärmen von Naphthylendiamin-(2.3) mit  $\beta$ -Brom-buttersäure entsteht das Hydrobromid IX, das mit Natriumcarbonatlösung ebenfalls VIII ergibt.

Zur Abrundung unserer Versuche über die Reaktionen aromatischer *o*-Diamine mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen ließen wir noch Methacrylsäure bei 180° mit Naphthalendiamin-(2.3) reagieren und erhielten die mit VIII isomere Verbindung X.

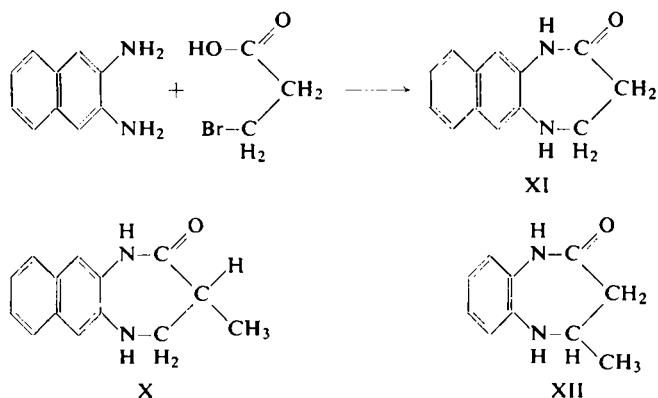
Beim Zusammenschmelzen von  $\beta$ -Brom-propionsäure mit Naphthylendiamin-(2,3)-entsteht ein Hydrobromid, das mit Natriumcarbonatlösung die Base XI liefert.

Das Verfahren zur Darstellung heterocyclischer Siebenringe aus aromatischen  $\alpha$ -Diaminen und  $\beta$ -Brom-Fettsäuren haben wir auch für die Synthese des bereits von W. RIED und G. URLASS<sup>3)</sup> und W. RIED und P. STAHLHOFEN<sup>9)</sup> nach anderen Methoden erhaltenen 2-Oxo-4-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,5-benzodiazepins (XII) angewandt.

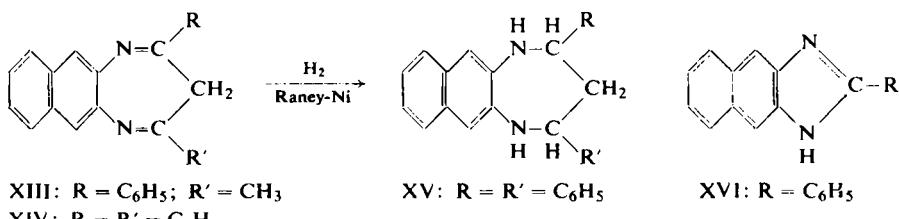
8) **Analog Ring Index Nr. 247.**

9) Chem. Ber. 90, 826 [1957].

Bei der Umsetzung von Naphthylendiamin-(2.3) mit Benzoylaceton bzw. Dibenzoylmethan in methanolisch-essigsaurer Lösung scheiden sich in der Kälte aus



den dunkelroten Lösungen bei Zugabe überschüssiger Salzsäure dunkelgrüne Hydrochloride ab, aus denen sich durch Natronlauge die Basen XIII bzw. XIV freisetzen lassen.



Am Beispiel des Diazepins XIV, das sich mit Raney-Nickel katalytisch zur Tetrahydroverbindung XV hydrieren lässt, wurde die Hydrierbarkeit dieses ungesättigten Siebenringsystems aufgezeigt.

XIII und XIV sind beständige Verbindungen; ihre Hydrochloride dagegen wandeln sich beim Erhitzen in wäßriger Lösung unter Abspaltung von Aceton bzw. Acetophenon in das Hydrochlorid des 2-Phenyl-naphtho[2.3-d]imidazols (XVI) um, aus dem mit Lauge die bereits von H. FRANZEN<sup>10)</sup> auf anderem Wege dargestellte freie Base XVI entsteht.

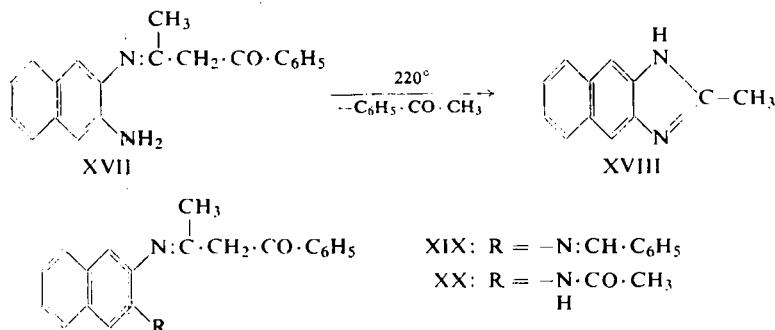
In methanolisch-essigsaurer Lösung ohne Zusatz von konz. Salzsäure reagiert Naphthylendiamin-(2.3) mit Benzoylaceton nicht zu dem heterocyclischen Siebenring XIII, sondern zu seinem vermutlichen Vorprodukt, XVII.

Die gleiche Substanz wird erhalten, wenn man die beiden Komponenten ohne Lösungsmittel einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt.

Der negative Verlauf einer mit diesem Produkt ausgeführten Jodoform-Reaktion schließt aus, daß sich anstelle von XVII etwa das auch mögliche *N*-[ $\alpha$ -Acetylbenzyliden]-naphthyldiamin-(2,3) gebildet hätte. Dieser Befund wird noch weiter

<sup>10)</sup> J. prakt. Chem. [2] 73, 567 [1906].

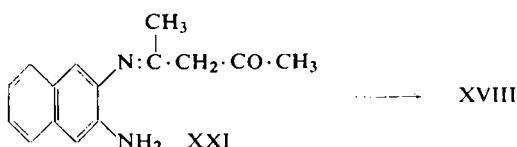
dadurch erhärtet daß die Substanz beim Erhitzen auf 220° unter Abspaltung von Acetophenon in das bereits auf anderem Wege<sup>11)</sup> dargestellte 2-Methyl-naphtho-(2.3-d)imidazol (XVIII) übergeht. Den schlüssigen Beweis für die Konstitution XVII



des Reaktionsproduktes konnten wir durch dessen Umsetzung mit Benzaldehyd zur Schiffsschen Base XIX erbringen. Auch ließ sich von XVII ein Acetyl derivat XX herstellen. XVII lässt sich in methanolisch-essigsaurer Lösung durch Zugabe von konz. Salzsäure cyclisieren: Mit Natronlauge entsteht dann die Base XIII.

Der Versuch durch Stehenlassen der methanolisch-essigsauren Lösung von Naphthylendiamin-(2.3) und Dibenzoylmethan ... analog der Reaktion zwischen Naphthylendiamin-(2.3) und Benzoylaceton – zum ringoffenen Vorprodukt von XIV zu gelangen, schlug fehl und lieferte lediglich die unveränderten Ausgangsprodukte zurück. Auch bei stundenlangem Erwärmen einer Mischung der Komponenten auf dem Wasserbad oder im Ölbad bei 140° trat keine Reaktion ein.

Bei der Umsetzung von Naphthylendiamin-(2.3) mit Acetylacetone in methanolisch-essigsaurer Lösung erhält man bei Zugabe eines Überschusses an konz. Salzsäure kein heterocyclisches Siebenringssystem wie mit Benzoylaceton bzw. Dibenzoylmethan, sondern über ein isolierbares Hydrochlorid hinweg die freie Base XXI, die sich beim Erhitzen auf 150–170° unter Acetonabspaltung in XVIII umwandelt.



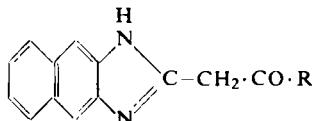
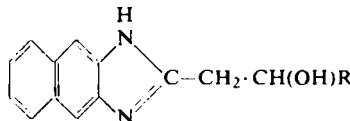
Es sei noch erwähnt, daß man unmittelbar zum Imidazol XVIII gelangen kann, wenn Naphthylendiamin-(2.3) mit Acetylacetone bzw. Benzoylaceton im Ölbad auf 140 bzw. 180° erhitzt wird.

Gestützt auf die Arbeiten von W. A. SEXTON<sup>12)</sup>, der *o*-Phenyldiamin mit Acetessigester, und W. RIED und W. HÖHNE<sup>4)</sup>, die Naphthylendiamin-(1.2) mit Acetessigester und mit Benzoylessigester in heißem Xylo umsetzen, kondensierten wir Naphthylendiamin-(2.3) mit  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern. Wir hofften, mit Acetessigester die

<sup>11)</sup> K. FRIES, R. WALTER und K. SCHILLING, Liebigs Ann. Chem. **516**, 275 [1935].

<sup>12)</sup> J. chem. Soc. [London] **1942**, 303.

Siebenringverbindung V zu erhalten, die wir bereits aus Naphthylendiamin-(2.3) und Diketen gewonnen hatten. Das entstandene Produkt schmolz jedoch höher als V und gab im Gemisch mit diesem eine Schmelzpunktserniedrigung. Da außerdem mit diazotiertem Anilin ein roter Farbstoff entsteht (Kupplung an der aktiven Methylengruppe), nehmen wir an, daß es sich um das 2-Acetonyl-naphtho[2.3-d]imidazol (XXII) handelt.

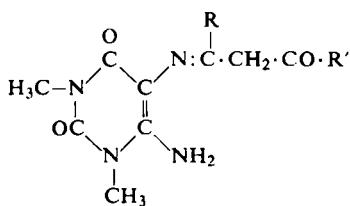
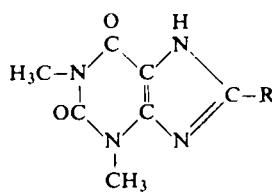
XXII: R = CH<sub>3</sub>; XXIV: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>XXIII: R = CH<sub>3</sub>; XXV: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Es läßt sich in Gegenwart von Raney-Nickel glatt zu XXIII hydrieren, das mit dem aus V gewonnenen Hydrierungsprodukt VIII eine Schmelzpunktserniedrigung ergibt.

Bei der Umsetzung von Naphthylendiamin-(2.3) mit Benzoylessigester wurde ebenfalls kein heterocyclischer Siebenring, sondern der Imidazolabkömmling XXIV erhalten. Als Beweis für die angenommene Konstitution sehen wir auch hier die Farbstoffbildung mit diazotiertem Anilin an. Mit Raney-Nickel als Katalysator läßt sich XXIV zur Hydroxyverbindung XXV hydrieren.

Der Versuch, durch analoge Umsetzungen aus 4.5-Diamino-1.3-dimethyl-uracil und Benzoylaceton bzw. Acetylacetone einen siebengliedrigen Heterocyclus mit zwei Stickstoffatomen herzustellen, blieb erfolglos. Es wurden jeweils die Ausgangsstoffe zurückerhalten.

Eine Kondensation zwischen 4.5-Diamino-1.3-dimethyl-uracil und Acetylacetone bzw. Benzoylaceton ließ sich in methanolischer Lösung durch Erhitzen auf dem Wasserbad zwar erzielen, jedoch entstanden lediglich die Schiffschen Basen XXVI und XXVII, die durch Erhitzen auf 270° unter Aceton- bzw. Acetophenonabspaltung in das bereits auf anderem Wege<sup>13)</sup> dargestellte 1.3.8-Trimethyl-xanthin (XXVIII) übergehen.

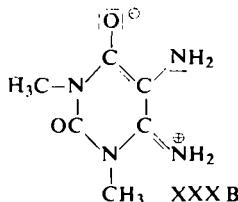
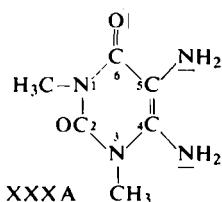
XXVI: R = R' = CH<sub>3</sub>XXVII: R = CH<sub>3</sub>; R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>XXVIII: R = CH<sub>3</sub>XXIX: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Beim Erhitzen von XXVII entsteht auch noch in geringen Mengen das bereits von W. TRAUBE und W. NITHACK<sup>14)</sup> auf anderem Wege dargestellte 1.3-Dimethyl-8-phenyl-xanthin (XXIX).

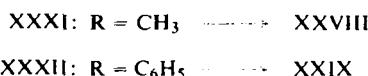
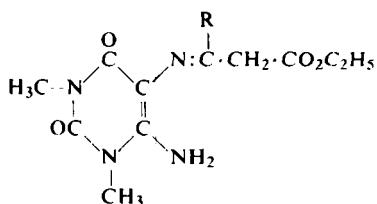
<sup>13)</sup> C. F. BOEHRINGER & SOEHNE, Frdl. 6, 1184 [1901 - 1902].

<sup>14)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 233 [1906].

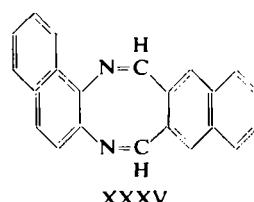
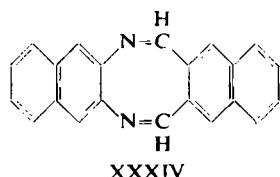
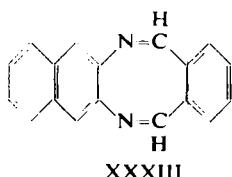
Daß nach obiger Formulierung im 4,5-Diamino-1,3-dimethyl-uracil nicht die 4-, sondern die 5-ständige Aminogruppe mit Acetylaceton bzw. Benzoylacetone reagiert, ist durch die Mesomerie  $\text{XXX A} \leftrightarrow \text{XXX B}$  zu deuten<sup>15)</sup>, welche bei Anwendung des Vinylogieprinzips<sup>16)</sup> auf dieses System zum Ausdruck bringt, daß die 4-Amino-Gruppe mit der Carbonylgruppe in 6-Stellung eine vinyloge Säureamid-Gruppierung bildet<sup>15)</sup> und somit eine geringere nucleophile Aktivität entfaltet als die kaum am konjugierten System beteiligte 5-Amino-Gruppe.



Von Interesse war auch das Verhalten von 4.5-Diamino-1.3-dimethyl-uracil gegenüber Acetessigester bzw. Benzoylessigester. Beim Erhitzen dieser Verbindungen auf dem Wasserbad erhält man die Schiffsschen Basen XXXI bzw. XXXII, deren weiteres Erhitzen auf 230 bzw. 290° unter Abspaltung von Essigester zu 1.3.8-Tri-methyl-xanthin (XXVIII) bzw. zu 1.3-Dimethyl-8-phenyl-xanthin (XXIX) führt.



Schließlich untersuchten wir noch das Verhalten von Naphthylendiamin-(2.3) und Naphthylendiamin-(1.2) gegenüber aromatischen *o*-Dialdehyden. Wir stellten dabei fest, daß die Diamine und Dialdehyde beim Erwärmen in Äthanol zu Diazocinderivaten reagieren. So erhält man aus Naphthylendiamin-(2.3) und *o*-Phthalodialdehyd bzw. Naphthalindialdehyd-(2.3) das Benzof[*f*]naphtho[2.3-*b*][1.4]diazocin<sup>17)</sup> (XXXIII) bzw. das Dinaphtho[2.3-*b*,2'.3'.*f*][1.4]diazocin (XXXIV) und aus Naphthylendiamin-(1.2) und Naphthalindialdehyd-(2.3) das Dinaphtho[1.2-*b*,2'.3'.*f*][1.4]diazocin (XXXV).



<sup>15</sup> W. PFLEIDERER, *Chem. Ber.* **88**, 1625 [1955]; **90**, 2589 [1957].

16) R. C. FUSON, *Chem. Reviews* **16**, 1 [1935].

<sup>17)</sup> Analog. Ring Index Nr. 279

Eine analoge Achtringverbindung aus *o*-Phenyldiamin und Naphthalindialdehyd-(2.3) wurde bereits von W. RIED und H. BODEM<sup>18)</sup> erhalten.

Dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Förderung der Arbeit, Frau H. SPIETSCHKA für die gewissenhafte Anfertigung der Mikroanalysen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*N-(*o*-Phenacyl-benzyl)-naphthylendiamin-(2.3) (I):* 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin-(2.3)* und 10.4 g (0.05 Mol) *Benzyliden-acetophenon* werden in 150 ccm Alkohol unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin auf dem Wasserbad unter Rückfluß 12 Stdn. am Sieden gehalten. Die beim Abkühlen sich abscheidenden gelben Kristalle werden aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (10% d. Th.) farbloser Kristalle. Schmp. 168°.

$C_{25}H_{22}N_2O$  (366.4) Ber. C 81.94 H 6.05 N 7.64 Gef. C 82.27 H 6.03 N 7.50

#### 2.2.4-Trimethyl-2,3-dihydro-1,5-benzodiazepin (II)

a) *Hydrobromid IV:* 10.8 g (0.1 Mol) *o*-Phenyldiamin werden in 100 ccm Benzol unter Rückflußkühlung gelöst, sodann gibt man langsam 18.9 g (0.11 Mol) *2-Brom-2-methyl-pentanon-(4)* in 20 ccm Benzol zu. Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Nach einer weiteren Stunde Erhitzens hellt sich die untere dunkelrote Schicht bis auf Hellgelb auf. Der nach einigen Tagen gebildete gelbe Kristallbrei wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. an *Hydrobromid* 22.1 g (82% d. Th.).

b) *Freie Base II:* 13.5 g (0.05 Mol) des *Hydrobromids*, in 30 ccm kaltem Wasser gelöst, werden mit 10-proz. Natronlauge versetzt, bis sich gelbe Flocken ausscheiden. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 5.5 g (58% d. Th., bez. auf *Hydrobromid*). Aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle werden gelbe, zu Büscheln zusammen gewachsene längliche Prismen erhalten, die bei 127° schmelzen. Der Misch-Schmp. mit dem aus *o*-Phenyldiamin und Mesityloxyd erhaltenen Stoff ist ohne Depression.

$C_{12}H_{16}N_2$  (188.3) Ber. N 14.88 Gef. N 15.26

*2-Oxo-4-methyl-2,3-dihydro-naphtho[2.3-*b*][1,4]diazepin (V):* In einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer versehenen Dreihalskolben werden 3.16 g (0.02 Mol) *Naphthylendiamin-(2.3)* in 200 ccm heißem, absol. Benzol gelöst. Unter kräftigem Rühren läßt man 1.68 g (0.02 Mol) frisch dest. *Diketen*, in 5 ccm absol. Benzol gelöst, zutropfen und röhrt unter leichtem Sieden des Benzols noch eine halbe Stunde nach, wobei sich schon in der Hitze zu Büscheln vereinigte hellgelbe Nadelchen abscheiden. Über Nacht tritt noch eine weitere Abscheidung ein. Ausb. 3.12 g (69.6% d. Th.). Durch Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle erhält man hellgelbe Nadelchen. Schmp. 190°. In verd. Salzsäure in der Kälte, in verd. Natronlauge in der Wärme löslich.

$C_{14}H_{12}N_2O$  (224.3) Ber. C 74.98 H 5.40 N 12.49 Gef. C 74.97 H 5.84 N 12.23

*2-Oxo-4-methyl-2,3-dihydro-naphtho[1,2-*b*][1,4]diazepin (VI) bzw. 2-Oxo-4-methyl-2,3-dihydro-naphtho[2,1-*b*][1,4]diazepin (VII):* In einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Rührer und Thermometer versehenen Dreihalskolben werden 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin-(1.2)* in 100 ccm heißem, absol. Benzol gelöst. Nach Abkühlen auf 40° gibt man im Laufe einer Stunde tropfenweise unter kräftigem Rühren 4.2 g (0.05 Mol) frisch dest. *Diketen*, in 15 ccm absol. Benzol gelöst, zu und röhrt noch eine halbe Stunde nach, wobei sich farblose Kristalle abscheiden. Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man farblose Blättchen. Schmp. 227°. Ausb. 7.1 g (63% d. Th.). Der Stoff ist in 2*n* HCl,

<sup>18)</sup> Chem. Ber. 89, 708 [1956].

Äthanol und Methanol gut, in 2n NaOH, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol schwer löslich.

$C_{14}H_{12}N_2O$  (224.3) Ber. C 74.98 H 5.40 N 12.49 Gef. C 75.15 H 5.70 N 12.63

*2-Oxo-4-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-naphtho[2,3-b][1,4]diazepin (VIII)*

*Methode 1:* 2.24 g (0.01 Mol) *V* werden in 180 ccm Methanol gelöst und bei Gegenwart von Raney-Nickel katalyt. hydriert. Nach Aufnahme der ber. Menge Wasserstoff wird vom Raney-Nickel abfiltriert und das Methanol abdestilliert, wobei ein farbloser, feinkrist. Rückstand zurückbleibt. Aus Methanol erhält man 1.88 g (83% d. Th.) farblose Kristalle. Schmp. 223°.

$C_{14}H_{14}N_2O$  (226.3) Ber. N 12.38 Gef. N 12.52

*Methode 2:* Ein Gemisch aus 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin-(2.3)* und 4.3 g (0.05 Mol) *Crotonsäure* wird im Ölbad auf 180° erhitzt, wobei eine Schmelze entsteht und sich gleichzeitig ein gelber, feinkrist. Stoff abscheidet. Nach Zugabe von 600 ccm Methanol wird noch etwa 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dabei löst sich die Schmelze bis auf den gelben Stoff auf, der durch Filtrieren der heißen Lösung abgetrennt wird. Man dampft das Filtrat bis zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Farblose Kristalle. Schmp. 223°. Ausb. 4.2 g (37% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit nach Methode 1. erhaltenem Produkt zeigt keine Depression.

$C_{14}H_{14}N_2O$  (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38 Gef. C 74.14 H 6.33 N 12.46

Der als Nebenprodukt abgetrennte gelbe Stoff (0.9 g) läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln nicht auflösen. Nur aus Dimethylformamid konnten durch Umkristallisation feine, gelbe Nadeln erhalten werden, die beim Erhitzen bis auf 365° nicht schmelzen.

*Methode 3:* 3.95 g (0.025 Mol) *Naphthylendiamin-(2.3)* und 4.17 g (0.025 Mol)  $\beta$ -*Brombuttersäure* werden auf dem Wasserbad 3 Stdn. erhitzt, wobei das Reaktionsprodukt zu einer dunkelbraunen Masse erstarrt, die nach Erkalten durch Versetzen mit gesätt. Natriumcarbonatlösung in einen graugelben Stoff übergeht. Aus Essigester unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, erhält man farblose Kristalle. Schmp. 223°. Ausb. 3.51 g (62% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit den nach Methode 1. und 2. dargestellten Stoffen ist ohne Depression.

$C_{14}H_{14}N_2O$  (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38 Gef. C 74.14 H 6.41 N 12.61

*2-Oxo-3-methyl-2,3,4,5-tetrahydro-naphtho[2,3-b][1,4]diazepin (X):* 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin-(2.3)* werden mit 8.6 g (0.1 Mol) *Methacrylsäure* versetzt und im Ölbad unter Rückfluß 1 Stde. auf 180° erhitzt. Aus dem flüssigen Reaktionsprodukt scheidet sich eine kleine Menge eines gelben Stoffes ab. Nach Zugabe von 50 ccm Methanol wird noch 20 Min. unter Rückfluß erhitzt und heiß von dem gelben Stoff (1.1 g) abgesaugt. Aus dem Filtrat erhält man beim Abkühlen im Tiefkühlschrank graugelbe Kristalle, die, aus wäßr. Methanol umkristallisiert, farblose, mikroskopisch kleine Kristalle ergeben. Schmp. 207°. Ausb. 4.2 g (37% d. Th.).

$C_{14}H_{14}N_2O$  (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38 Gef. C 74.59 H 6.78 N 11.81

Der aus der Lösung abgetrennte, in Methanol unlösliche Stoff ergibt, aus Dimethylformamid umkristallisiert, gelbe Nadelchen, die bei 365° immer noch nicht geschmolzen waren. Die Analyse ergab: C 81.00 H 4.54 N 9.92.

Über die Konstitution dieses Produktes können wir vorläufig keine Aussage machen. Vermutlich ist bei der Umsetzung von *Naphthylendiamin-(2.3)* mit *Crotonsäure* das gleiche Nebenprodukt entstanden. Die Mischung der beiden Stoffe wurde im Schmelzblock bis auf 365° erhitzt, ohne daß ein Zusammenschmelzen eintrat.

**2-Oxo-2.3.4.5-tetrahydro-naphtho[2.3-b][1.4]diazepin (XI):** 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin*-(2.3) werden mit 7.6 g (0.05 Mol)  $\beta$ -*Brom-propionsäure* versetzt und im Ölbad unter Rückfluß  $1/2$  Stde. auf 130–150° erhitzt, wobei eine braune Schmelze entsteht. Aus dieser wird durch Behandeln mit Wasser das entstandene Hydrobromid herausgelöst und durch Versetzen mit einer gesätt. Natriumcarbonatlösung die *Base XI* als grauweißer Stoff abgeschieden. Aus Benzol erhält man farblose Blättchen. Schmp. 214°. Ausb. 4.1 g (39% d. Th.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Benzol und fast unlöslich in Wasser und Laugen.

$C_{13}H_{12}N_2O$  (212.2) Ber. C 73.56 H 5.70 N 13.20 Gef. C 73.75 H 5.64 N 12.99

**2-Oxo-4-methyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.5-benzodiazepin (XII):** Aus 4.32 g (0.04 Mol) *o-Phenyldiamin* und 6.68 g (0.04 Mol)  $\beta$ -*Brom-buttersäure* erhält man analog der Methode 3. bei VIII, aus Benzol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert, farblose rhombische Kristalle. Schmp. 187°. Ausb. 4.10 g (58% d. Th.). Das Reaktionsprodukt ist in Mineralsäuren sehr gut, in Alkohol und Methanol gut, in Benzol schwerer und in Wasser sehr wenig löslich.

$C_{10}H_{12}N_2O$  (176.2) Ber. N 15.91 Gef. N 16.06

**4-Methyl-2-phenyl-3-naphtho[2.3-b][1.4]diazepin (XIII):**

*Methode 1.* a) *Hydrochlorid von XIII:* 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin*-(2.3) werden in 200 ccm Methanol suspendiert und unter mechanischem Röhren und Eiskühlung mit einer Suspension von 8.1 g (0.05 Mol) *Benzoylacetone* in 30 ccm Methanol und 8 ccm Eisessig versetzt. Unter allmählicher Auflösung der suspendierten Stoffe färbt sich die Lösung dunkelrot. Bevor noch das Ungelöste vollkommen gelöst ist, werden unter weiterem Eiskühlung 20 ccm konz. Salzsäure tropfenweise zugegeben, wobei schließlich eine klare dunkelrote Lösung erhalten wird. Im Tiefkühlschrank scheidet sich über Nacht das *Hydrochlorid* als ein kompakter, aus langen dünnen, grünen Nadeln bestehender Kristallbrei aus. Die Ausb. der mit etwas Methanol ausgewaschenen grünen Nadeln beträgt 12.9 g (81% d. Th.).

b) *Freie Base XIII:* 8.0 g (0.025 Mol) des Hydrochlorids werden mit 2n NaOH behandelt. Über Nacht entsteht eine braune, amorphe Masse. Rohausb. 6.3 g. Aus Äther unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert, erhält man 5.6 g (79% d. Th.) hellgelbe Nadelchen. Schmp. 102°. In Alkohol, Methanol und Benzol gut, in Petroläther schwer und in Wasser unlöslich.

$C_{20}H_{16}N_2$  (284.3) Ber. C 84.48 H 5.67 N 9.85 Gef. C 84.51 H 5.72 N 9.90

*Methode 2.* a) *Hydrochlorid von XIII:* Versetzt man eine Mischung aus 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin*-(2.3) und 8.1 g (0.05 Mol) *Benzoylacetone* in 50 ccm Methanol und 8 ccm Eisessig nicht mit konz. Salzsäure, so färbt sich nach einigen Minuten die Lösung dunkelrot, wobei das Diamin und das Diketon sich zusehends auflösen. Nach etwa einer halben Stunde tritt spontan die Kristallausscheidung des *N-[1-Phenacyl-äthyliden]-naphthylendiamins*-(2.3) (XVII) ein. Durch Zugabe von 20 ccm Methanol lösen sich im Laufe von 2 Tagen die gelben Kristalle auf. Ein Zusatz von 10 ccm konz. Salzsäure bewirkt die Ausscheidung des Hydrochlorids in grünen Nadeln. Ausb. 12.7 g (79% d. Th.).

b) *Die freie Base XIII* wird nach Methode 1b) erhalten. Schmp. 102°. Mischprobe!

**2.4-Diphenyl-3-naphtho[2.3-b][1.4]diazepin (XIV):**

a) *Hydrochlorid von XIV:* Zu einer auf 0° durch Eis/Kochsalz-Mischung abgekühlten Lösung von 6.2 g (0.04 Mol) *Naphthylendiamin*-(2.3) in 900 ccm Methanol gibt man unter mechanischem Röhren eine Mischung von 9.0 g (0.04 Mol) *Dibenzoylmethan*, 7 ccm Eisessig und 100 ccm Methanol. Unter weiterem Röhren lässt man 15 ccm konz. Salzsäure langsam eintropfen, wobei die Temperatur auf 0° zu halten ist. Nach 2stdg. Röhren der

inzwischen dunkelrot gefärbten Lösung scheiden sich aus dieser über Nacht im Kühlschrank dunkelgrüne Nadeln aus. Durch Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemperatur tritt weitere Ausscheidung ein. Ausb. an Hydrochlorid 13.1 g (87% d. Th.).

b) *Freie Base XIV*: 7.66 g (0.02 Mol) des Hydrochlorids werden mit 2n NaOH digeriert, wobei die freie Base als hellbraune amorphe Substanz erhalten wird. Aus währ. Alkohol gelbe, mikroskopisch kleine Nadelchen. Schmp. 170°. Ausb. 5.54 g (80% d. Th.).

$C_{25}H_{18}N_2$  (346.4) Ber. C 86.68 H 5.24 N 8.09 Gef. C 86.47 H 5.27 N 8.09

2.4-Diphenyl-2,3,4,5-tetrahydro-naphtho[2.3-b][1,4]diazepin (XV): 1.73 g (0.005 Mol) XIV, gelöst in 700 ccm Methanol, nehmen in Gegenwart von Raney-Nickel die ber. Menge Wasserstoff auf; das Filtrat vom Katalysator wird abdestilliert; es bleiben farblose Kristalle. Schmp. 203°. Ausb. 1.38 g (79% d. Th.). Aus Methanol farblose Nadeln. Schmp. 205°.

$C_{25}H_{22}N_2$  (350.4) Ber. C 85.67 H 6.33 N 8.00 Gef. C 85.54 H 6.33 N 8.10

*2-Phenyl-naphtho[2.3-d]imidazol (XVI)*

*Methode 1. Aus dem Hydrochlorid des 4-Methyl-2-phenyl-naphtho[2.3-b][1,4]diazepins (XIII)*

a) *Hydrochlorid*: 3.2 g (0.01 Mol) des Hydrochlorids von XIII werden in 330 ccm Wasser unter Rückflußkühlung im Ölbad bei 140° 2 Stdn. am Sieden gehalten. Hierbei lösen sich die grünen Kristalle mit roter Farbe auf, und bereits in der Hitze beginnt die Ausscheidung kleiner, gelbbrauner Kristalle, deren Menge sich nach dem Abkühlen noch weiter vermehrt. Ausb. 2.13 g (76% d. Th.).

b) *Freie Base XVI*: 1.4 g (0.005 Mol) des Hydrochlorids werden mit verd. Ammoniak digeriert, wobei die freie Base als ein grauweißer Stoff erhalten wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren, zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol, erhält man farblose, mikroskopisch kleine Kristalle. Schmp. 225°. Ausb. 0.43 g (35% d. Th.).

$C_{17}H_{12}N_2$  (244.3) Ber. C 83.58 H 4.95 N 11.47 Gef. C 83.55 H 4.88 N 10.99

*Methode 2. Aus dem Hydrochlorid des 2,4-Diphenyl-naphtho[2.3-b][1,4]diazepins (XIV)*

a) *Hydrochlorid*: 1.91 g (0.005 Mol) des Hydrochlorids von XIV werden in der gleichen Weise wie unter 1a) behandelt. Die Umsetzung zum Hydrochlorid geht jedoch ohne vorhergehende völlige Auflösung des Ausgangsproduktes vor sich. Ausb. 1.08 g (77% d. Th.).

b) *Freie Base XVI*: Wie unter 1b). Schmp. 225°. Mischprobe!

*N-(1-Phenacyl-äthyliden)-naphthylendiamin-(2,3) (XVII)*

*Methode 1.* 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin-(2,3)* werden in 80 ccm Methanol suspendiert und unter Rühren mit einer Suspension aus 8.1 g (0.05 Mol) *Benzoylacetone* in 30 ccm Methanol und 8 ccm Eisessig versetzt. Nach etwa 1/2 Stde. scheiden sich aus der inzwischen dunkelrot gefärbten Lösung spontan 12.5 g (83% d. Th.) gelbe, lange Nadeln ab. Aus Äthanol oder Benzol erhält man feine, gelbe Nadelchen, die beim Erwärmen im Schmelzpunktsröhren bei 140° farblos werden; gleichzeitig scheidet sich an dem kühleren Teil des Röhrchens ein Flüssigkeitströpfchen ab. Die entfärbten Kristalle schmelzen bei 159°. Die gelben Kristalle sind in Benzol und Ligroin schwer, in Wasser und Laugen unlöslich.

$C_{20}H_{18}N_2O$  (302.4) Ber. C 79.44 H 6.00 N 9.27 Gef. C 79.28 H 6.35 N 9.31

Eine mit diesem Stoff ausgeführte Jodoformreaktion fiel erwartungsgemäß negativ aus.

*Methode 2.* 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin-(2,3)* werden mit 8.1 g (0.05 Mol) *Benzoylacetone* gut verrieben und auf dem Wasserbad 1 Stde. erwärmt, wobei aus der zuerst sich bildenden Schmelze ein brauner Kristallbrei entsteht. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man 10.4 g (69% d. Th.) gelbe, lange Nadeln, die mit den nach Methode 1 erhaltenen im Schmp. und Misch-Schmp. übereinstimmen.

**2-Methyl-naphtho[2.3-d]imidazol (XVIII)**

**Methode 1.** 3.02 g (0.01 Mol) *N-(I-Phenacyl-äthyliden)-naphthylendiamin-(2.3)* (XVII) werden in einem 10-ccm-Kölbchen mit aufgesetztem Liebig-Kühler im Ölbad 1 Stde. bei 220° gehalten. Dabei schmelzen die gelben Kristalle unter Acetophenonentwicklung zusammen. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einer festen, zum Teil harzigen Masse. Durch Behandeln mit kaltem Methanol löst sich das Harz heraus, es bleiben farblose Nadelchen zurück. Aus währ. Äthanol erhält man wiederum farblose Nadelchen. Schmp. 286°. Ausb. 1.51 g (83% d. Th.).

$C_{12}H_{10}N_2$  (182.2) Ber. C 79.09 H 5.53 N 15.38 Gef. C 79.04 H 5.60 N 15.42

**Methode 2.** 2.4 g (0.01 Mol) *N-(I-Acetonyl-äthyliden)-naphthylendiamin-(2.3)* (XXI) werden nach Methode 1 behandelt (jedoch nur 150–170°), wobei sich Aceton abspaltet. 1.3 g (71% d. Th.) farblose Nadelchen. Schmp. und Misch-Schmp. 286°.

**Methode 3.** 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin-(2.3)* werden mit 7 g (0.07 Mol) *Acetyl-aceton* versetzt und unter Rückflußkühlung im Ölbad 2 Stdn. auf 140° erhitzt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht, die beim Abkühlen in eine zähe Masse mit einem eingebetteten graubraunen krist. Stoff übergeht. Durch Auskochen mit Benzol wird der letztere isoliert. Aus Alkohol farblose Blättchen. Ausb. 6.2 g (68% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 286°.

**Methode 4.** 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin-(2.3)* und 8.1 g (0.05 Mol) *Benzoylacetone* werden im Ölbad auf 180° gebracht, wobei eine hellbraune Schmelze entsteht. Nach etwa 1/2 Stde. erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem dunkelbraunen Kristallkuchen. Aus währ. Alkohol erhält man 7.1 g (78% d. Th.) farblose Nadelchen. Schmp. und Misch-Schmp. 286°.

*N-(I-Phenacyl-äthyliden)-N'-benzyliden-naphthylendiamin-(2.3)* (XIX): 1.51 g (0.005 Mol) XVII werden mit 1 ccm frisch dest. *Benzaldehyd* 20 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Danach gibt man in der Hitze so viel Alkohol zu, bis das inzwischen gebildete gelbe, feinkrist. Reaktionsprodukt in Lösung gegangen ist. Durch Aufkochen mit etwas Tierkohle werden 1.36 g (70% d. Th.) gelbe, mikroskopisch kleine Kristalle erhalten. Schmp. 144°.

$C_{27}H_{22}N_2O$  (390.5) Ber. C 83.05 H 5.68 N 7.17 Gef. C 82.68 H 5.80 N 6.99

*N-(I-Phenacyl-äthyliden)-N'-acetyl-naphthylendiamin-(2.3)* (XX): 3.02 g (0.01 Mol) XVII werden, in 10 ccm Pyridin auf dem Wasserbad gelöst, mit 3 ccm *Acetanhydrid* versetzt und eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt. Beim Versetzen der abgekühlten Lösung mit Wasser scheidet sich ein braunes Öl ab, das sich beim Reiben in eine gelbe, flockige Masse verwandelt. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man 2.90 g (84% d. Th.) gelbe, mikroskopisch kleine Kristalle. Schmp. 174–175°.

$C_{22}H_{20}N_2O_2$  (344.4) Ber. C 76.72 H 5.85 N 8.14 Gef. C 76.72 H 6.01 N 8.28

***N-(I-Acetonyl-äthyliden)-naphthylendiamin-(2.3)* (XXI)**

a) **Hydrochlorid:** 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin-(2.3)* werden in 200 ccm Methanol suspendiert und bei 0° unter Rühren mit einer Lösung von 5 g *Acetylacetone* und 8 ccm Eisessig versetzt. Das Diamin geht dabei unter leichter Erwärmung in Lösung. Nach Zugabe von 25 g Eis lässt man unter äußerer Eiskühlung 20 ccm konz. Salzsäure eintropfen. Das Hydrochlorid fällt in kleinen glitzernden, tiefvioletten Nadeln aus. Zur Vervollständigung der Ausbeute lässt man noch über Nacht im Eisschrank stehen. Die abgesaugten und mit etwas Methanol ausgewaschenen Kristalle nehmen beim Trocknen an der Luft eine schwarz-violette Färbung an. Ausb. 11.4 g (82% d. Th.). In Alkohol und Wasser ist das Hydrochlorid nur in der Wärme löslich.

b) **Freie Base XXI:** 11.1 g (0.04 Mol) des Hydrochlorids werden mit 2n NaOH digeriert. Nach Stehenlassen über Nacht erhält man die freie Base in Form eines rotbraunen Kristall-

breis. Rohausb. 7.7 g (80 % d. Th.). Aus Äther 5.3 g (55 % d. Th.) gelbe Nadelchen. Schmp. 135°. In Alkohol, Äther, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol leicht, in Ligroin schwer und in Wasser unlöslich. Der Stoff gibt eine positive Jodoform-Reaktion.

$C_{15}H_{16}N_2O$  (240.3) Ber. C 74.97 H 6.71 N 11.66 Gef. C 74.86 H 6.95 N 11.60

*2-Acetonyl-naphtho[2.3-d]imidazol (XXII):* 15.8 g (0.1 Mol) *Naphthylendiamin-(2.3)* werden in 160 ccm siedendem Xylool unter Rückfluß gelöst und im Laufe einer halben Stunde in der Siedehitze tropfenweise mit einem Gemisch aus 13 g (0.1 Mol) *Acetessigester* und 10 ccm Xylool versetzt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung von graubraunen Nadeln eingeengt, wobei beim Abkühlen ein graubrauner Kristallbrei entsteht. Durch Umkristallisation aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man 18.2 g (81 % d. Th.) farblose lange Nadeln. Schmp. 210°. In Äther und verd. Laugen leicht löslich.

$C_{14}H_{12}N_2O$  (224.3) Ber. C 74.98 H 5.39 N 12.49 Gef. C 75.31 H 5.39 N 12.56

Auf Zusatz von diazotiertem Anilin zu der in Alkohol gelösten Substanz entsteht ein tiefroter Farbstoff. Der Misch-Schmp. von XXII mit V (vom Schmp. 190°) liegt bei 174°.

*2-β-Hydroxy-propyl-naphtho[2.3-d]imidazol (XXIII):* 4.49 g (0.02 Mol) XXII werden in 300 ccm Methanol gelöst und bei Gegenwart von Raney-Nickel katalyt. hydriert. Es wird die ber. Menge *Wasserstoff* aufgenommen. Nach Entfernung des Katalysators und des Lösungsmittels bleibt eine grauweiße, krist. Substanz zurück. Aus Alkohol farblose, kurze, zu Büscheln zusammengewachsene Prismen. Schmp. 192°. Ausb. 3.95 g (87 % d. Th.).

$C_{14}H_{14}N_2O$  (226.3) Ber. C 74.32 H 6.24 N 12.37 Gef. C 74.40 H 5.91 N 12.54

Der Misch-Schmp. von XXIII mit VIII (vom Schmp. 223°) liegt bei 170 – 173°.

*2-Phenacyl-naphtho[2.3-d]imidazol (XXIV):* 7.9 g (0.05 Mol) *Naphthylendiamin-(2.3)* werden in 70 ccm siedendem Xylool unter Rückfluß gelöst und im Laufe einer halben Stunde in der Siedehitze tropfenweise mit einem Gemisch aus 9.6 g (0.05 Mol) *Benzoylessigester* und 50 ccm Xylool versetzt. Wie bei XXII beschrieben, erhält man aus Methanol 12.1 g (85 % d. Th.) hellgelbe Nadelchen. Schmp. 213°.

$C_{19}H_{14}N_2O$  (286.3) Ber. C 79.70 H 4.93 N 9.78 Gef. C 79.73 H 5.11 N 9.70

Auf Zusatz von diazotiertem Anilin zu der alkoholischen Lösung der Substanz entsteht ein tiefroter Farbstoff.

*2-β-Hydroxy-β-phenyl-äthyl-naphtho[2.3-d]imidazol (XXV):* 0.72 g (0.0025 Mol) XXIV werden in etwa 600 ccm Methanol gelöst und bei Gegenwart von Raney-Nickel katalyt. hydriert. Es wird die ber. Menge *Wasserstoff* aufgenommen. Nach Entfernung des Katalysators und des Lösungsmittels bleibt ein farbloser Stoff zurück. Aus Methanol 0.58 g (80 % d. Th.) farblose, zu Büscheln zusammengewachsene Prismen. Schmp. 204 – 206°.

$C_{19}H_{16}N_2O$  (288.3) Ber. C 79.14 H 5.59 N 9.72 Gef. C 78.92 H 5.88 N 9.62

*4-Amino-5-1-acetonyl-äthylidenamino-1,3-dimethyl-uracil (XXVI):* 3.4 g (0.02 Mol) *4,5-Diamino-1,3-dimethyl-uracil* und 2 g (0.02 Mol) *Acetylacetone* werden in 80 ccm Methanol heiß gelöst und 3 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, wobei sich 4.7 g (94 % d. Th.) farblose Kristalle abscheiden. Aus Methanol erhält man kleine, farblose rhombische Kristalle. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhren scheidet sich bei etwa 220° aus den Kristallen eine Flüssigkeit aus, ohne daß sie ihre Form verändern. Durch weiteres Erhitzen schmelzen die Kristalle bei 325°. Sie sind in Methanol und Essigester schwer, in Pyridin und Dimethylformamid leicht löslich.

$C_{11}H_{16}N_4O_3$  (252.3) Ber. C 52.37 H 6.39 N 22.21 Gef. C 52.57 H 6.67 N 22.14

**4-Amino-5-[1-phenyl-äthylidenamino]-1,3-dimethyl-uracil (XXVII):** Die Lösung von 3.4 g (0.02 Mol) 4,5-Diamino-1,3-dimethyl-uracil und 3.24 g (0.02 Mol) Benzoylaceton in 80 ccm heißem Methanol hält man auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung 2 Stdn. am Sieden. Nach Einengen auf 20 ccm scheiden sich beim Abkühlen 5.71 g (91% d. Th.) gelbe Nadelchen aus. Aus Methanol kommen hellgelbe Nadelchen, die bei etwa 220° farblos werden; hierbei scheidet sich eine Flüssigkeit ab, die sich oberhalb der Kristalle im Schmelzpunktströhren zu einem Tröpfchen kondensiert. Das Schmelzen erfolgt bei 322°. Die gelben Kristalle sind in Eisessig leicht, in Methanol und Essigester schwer und in Wasser und Laugen unlöslich.

$C_{16}H_{18}N_4O_3$  (314.3) Ber. C 61.13 H 5.77 N 17.83 Gef. C 61.41 H 5.47 N 17.92

### 1,3,8-Trimethyl-xanthin (XXVIII)

**Methode 1.** 5 g (0.02 Mol) XXVI werden in einem 10-ccm-Kölbchen mit aufgesetztem Liebig-Kühler im Ölbad 1 Stde. bei 270° gehalten. Dabei zerfallen die farblosen Kristalle unter Acetonentwicklung in ein graues Kristallpulver. Aus Alkohol umkristallisiert, werden 3.1 g (80% d. Th.) kurze farblose Nadelchen vom Schmp. 325° erhalten.

$C_8H_{10}N_4O_2$  (194.2) Ber. N 28.86 Gef. N 28.72

**Methode 2.** 2.82 g (0.01 Mol) 4-Amino-5-[1-carbäthoxymethyl-äthylidenamino]-1,3-dimethyl-uracil (XXXI) werden in einem 10-ccm-Kölbchen mit aufgesetztem Liebig-Kühler 1 Stde. im Ölbad auf 230° erhitzt, wobei die farblosen Kristalle zusammenschmelzen und eine farblose Flüssigkeit übergeht, die als Essigester erkannt wird. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einer graubraunen festen Masse. Aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert, erhält man 1.6 g (82% d. Th.) farblose, mikroskopisch kleine Nadeln, die bei 325° schmelzen. Mischprobe!

**Methode 3.** 4.7 g (0.015 Mol) XXVII werden in einem 10-ccm-Kölbchen mit aufgesetztem Liebig-Kühler im Ölbad 1 Stde. bei 270° gehalten. Dabei zerfallen die hellgelben Nadeln unter Acetophenonentwicklung in ein graubraunes Kristallpulver. Ausb. an Rohprodukt 2.8 g. Dieses wird mit 5 ccm Alkohol versetzt, 10 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt und heiß von einem unlöslichen Rückstand (0.2 g) abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich aus dem Filtrat 2.1 g (72% d. Th.) farblose, feine Nadeln ab. Schmp. und Misch-Schmp. 325°.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand, der sich bei der Reaktion als Nebenprodukt bildet, liefert, aus Eisessig umkristallisiert, farblose Nadelchen, die bei etwa 400° schmelzen. Der Misch-Schmp. mit 1,3-Dimethyl-8-phenyl-xanthin (XXIX) ist ohne Depression. Da die Substanz zu den verschiedenen Lösungsmitteln das gleiche Verhalten wie der Vergleichsstoff zeigt, nehmen wir an, daß beide Stoffe identisch sind.

**1,3-Dimethyl-8-phenyl-xanthin (XXIX):** Aus 3.44 g (0.01 Mol) 4-Amino-5- $\alpha$ -carbäthoxymethyl-benzylidenamino]-1,3-dimethyl-uracil (XXXII) erhält man analog zu XXVIII (Methode 2, jedoch bei 290°), aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert, 2.21 g (86% d. Th.) farblose Nadelchen, die bei etwa 400° schmelzen. In der Literatur<sup>14)</sup> ist nur der Hinweis zu finden, daß dieser Stoff bei 300° noch nicht schmilzt.

$C_{13}H_{12}N_4O_2$  (256.3) Ber. N 21.87 Gef. N 21.89

**4-Amino-5-[1-carbäthoxymethyl-äthylidenamino]-1,3-dimethyl-uracil (XXXI):** 3.4 g (0.02 Mol) 4,5-Diamino-1,3-dimethyl-uracil werden mit 2.6 g (0.02 Mol) Acetessigester versetzt und auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 10 Min. erstarrt die Lösung zu einer gelbbraunen Kristallmasse. Aus Methanol unter Zusatz von etwas Tierkohle erhält man 3.9 g (69% d. Th.) farblose, kubische Kriställchen.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhren scheidet sich bei etwa 203° aus den Kristallen eine Flüssigkeit aus, ohne daß die Kristalle ihre Form verändern. Durch weiteres Erhitzen schmelzen sie bei etwa 306°.

$C_{12}H_{18}N_4O_4$  (282.3) Ber. C 51.05 H 6.43 N 19.85 Gef. C 51.18 H 6.62 N 20.13

*4-Amino-5-( $\alpha$ -carbäthoxymethyl-benzylidenamino)-1,3-dimethyl-uracil (XXXII):* Aus 3.4 g (0.02 Mol) *4,5-Diamino-1,3-dimethyl-uracil* und 3.8 g (0.02 Mol) *Benzoylessigester* erhält man analog zu XXXI, jedoch erst nach 4 stdg. Erhitzen, eine gelbbraune Kristallmasse, die aus Methanol unter Zusatz von etwas Tierkohle 2.7 g (39% d. Th.) farblose zu Büscheln zusammengewachsene Nadeln ergibt.

Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhren scheidet sich bei etwa 230° aus den Kristallen eine Flüssigkeit aus, ohne daß sie ihre Form verändern. Durch weiteres Erhitzen bis auf 365° tritt kein Schmelzen der Kristalle ein.

$C_{17}H_{20}N_4O_4$  (344.4) Ber. C 59.29 H 5.85 N 16.27 Gef. C 59.70 H 5.99 N 16.40

*Benzof]naphtho[2,3-b]1,4]diazocin (XXXIII):* 1.58 g (0.01 Mol) *Naphthylendiamin-(2,3)* werden in 40 ccm heißem Alkohol gelöst, mit 1.34 g (0.01 Mol) *o-Phthalaldehyd* versetzt und auf dem Wasserbad unter Rückfluß 1/2 Stde. am Sieden gehalten, wobei sich 2.11 g (82% d. Th.) gelbbraune Kristalle abscheiden.

Aus Anisol zweimal umkristallisiert und mit Alkohol ausgewaschen, erhält man farblose, derbe Kristalle, die bei 268° schmelzen. In Alkohol und Ligroin unlöslich.

$C_{18}H_{12}N_2$  (256.3) Ber. C 84.35 H 4.72 N 10.93 Gef. C 84.30 H 5.00 N 10.75

*Dinaphtho[2,3-b, 2',3'-f]1,4]diazocin (XXXIV):* 3.16 g (0.02 Mol) *Naphthylendiamin-(2,3)* werden in 80 ccm siedendem Alkohol auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung gelöst und mit einer ebenfalls heißen Lösung von 3.68 g (0.02 Mol) *Naphthalindialdehyd-(2,3)* in 30 ccm Alkohol versetzt und 1 Stde. weiter erhitzt. Es scheidet sich ein dichter gelber, feinkrist. Niederschlag aus. Ausb. 5.31 g (86% d. Th.). Umkristallisation aus Benzylalkohol ergibt mikroskopisch kleine, hellgelbe Blättchen, die sich ab 315° bräunen und bei 340° schmelzen. In Benzylalkohol und Dimethylformamid schwer, in verd. und konz. Salzsäure, in Alkohol, Aceton, Anisol, Dioxan, Benzol und Xylol fast unlöslich.

$C_{22}H_{14}N_2$  (306.4) Ber. C 86.25 H 4.61 N 9.14 Gef. C 86.15 H 4.98 N 9.33

*Dinaphtho[1,2-b, 2',3'-f]1,4]diazocin (XXXV):* 3.16 g (0.02 Mol) *Naphthylendiamin-(1,2)* werden in 20 ccm Alkohol heiß gelöst und mit einer heißen Lösung von 3.68 g (0.02 Mol) *Naphthalindialdehyd-(2,3)* in 25 ccm Alkohol versetzt. Aufarbeitung wie vorstehend liefert 5.1 g (83% d. Th.) gelbe Kristalle. In heißem Anisol löst sich die Verbindung mit violetter Fluoreszenz auf, und man erhält beim Abkühlen hellgelbe, mikroskopisch kleine, sternförmig zusammengewachsene Nadelchen, die bei 303° schmelzen. Aus Dioxan und Benzylalkohol läßt sich die Substanz ebenfalls umkristallisieren. In Alkohol ist sie unlöslich.

$C_{22}H_{14}N_2$  (306.4) Ber. C 86.25 H 4.61 N 9.14 Gef. C 85.83 H 4.84 N 9.04