

Das Hydrochlorid von *R*-IV lieferte, mit absol. Äther gewaschen und i. Vak. über Schwefelsäure getrocknet,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+25.9^\circ$  ( $c = 2$ , in absol. Tetrahydrofuran). Die Analysenwerte stimmen für das Monohydrat.

$C_{11}H_9N_2O_5 \cdot HCl \cdot H_2O$  (306.7) Ber. C 43.07 H 4.93 Gef. C 43.43 H 5.05

(*1R,2R*)-(+)-*1-p-Nitrophenyl-2-acetamino-propandiol*-(1.3) (V): 1.92 g Natriumborhydrid werden, in 200 ccm absol. Alkohol bei  $-28^\circ$  gelöst, einer Lösung von 3.3 g  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  in 110 ccm Alkohol zugesetzt und  $1/2$  Stde. bei etwa  $-30^\circ$  gerührt. In diese Lösung trägt man 11.1 g (*R*)-(+)- $\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -hydroxy-*p*-nitro-propiophenon (IV) in fein verteilter Form binnen 1 Stde. ein. Das Reaktionsgemisch wird weitere 10 Stdn. bei  $-30^\circ$  gerührt, danach mit 10-proz. Salzsäure bis  $p_H$  3 angesäuert und i. Vak. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 55 ccm Wasser behandelt, mit 110 ccm wassergesättigtem Butanol dreimal ausgeschüttelt und das Butanol abdestilliert. Den Rückstand löst man heiß in 110 ccm Alkohol/Essigester (1:1) und beläßt über Nacht bei Raumtemperatur. Hierbei scheiden sich 2.1 g (18.9% d. Th.) (*1S,2R*)-*1-p-Nitrophenyl-2-acetamino-propandiol*-(1.3) (V) mit Schmp.  $191-193^\circ$  aus. Die Mutterlauge wird zur Trockne verdampft. Man erhält 8.4 g eines Öls, das durchkristallisiert. Waschen mit Benzin liefert 7.8 g (70% d. Th.) (*1R,2R*)-(+)-*1-p-Nitrophenyl-2-acetamino-propandiol*-(1.3) (V), Schmp.  $118^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+4.75^\circ$  ( $c = 5$ , in absol. Äthanol).

## ROLF HUISGEN, ERICH LASCHTUVKA<sup>1)</sup> und FRIEDRICH BAYERLEIN

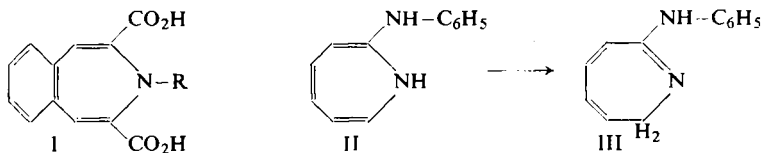
### 2.3;6.7-Dibenzo-azepin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Oktober 1959)

Imino-dibenzyl und sein *N*-Methyl-Derivat lassen sich mit Schwefel oder mit Palladium in Maleinsäureester zu 2.3;6.7-Dibenzo-azepin bzw. 1-Methyl-Abkömmling dehydrieren. Spektren und Konfiguration dieser Derivate des cyclisch-konjugierten  $8\pi$ -Systems werden diskutiert.

Die aktuelle Frage nach dem aromatenähnlichen Charakter von 7-gliedrigen Ringen, die  $8\pi$ -Elektronen in cyclischer Konjugation enthalten, ist noch ungelöst.



An strukturell gesicherten Abkömmlingen des *1H*-Azepins sind nur die 1-Methyl- und 1-Phenyl-4.5-benzo-azepin-dicarbonsäure-(2.7) (I)<sup>2,3)</sup> anzuführen. Einkernige

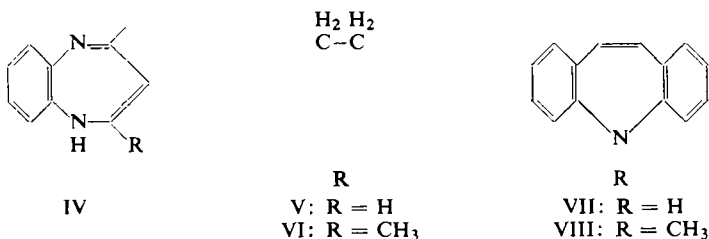
<sup>1)</sup> Dissertat. E. LASCHTUVKA, Univ. München 1958.

<sup>2)</sup> K. DIMROTH und H. FREYSLAG, Chem. Ber. **89**, 2602 [1956]; **90**, 1628 [1957].

<sup>3)</sup> R. HUISGEN, E. LASCHTUVKA, I. UGI und A. KAMMERMEIER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Azepine mit cyclischer Konjugation sind bislang nicht bekannt. II ist nach R. HUISGEN und M. APPL<sup>4)</sup> hypothetische Zwischenstufe bei der Thermolyse des Phenylazids in Anilin<sup>5)</sup>. Die leichte Isomerisierung zum isolierten III läßt Zweifel an einer hohen Mesomeriestabilisierung des *1H*-Azepinsystems aufkommen. Der spontane Übergang der Benzo-diazepin-Derivate IV in Bis-imino-Strukturen ohne cyclische Konjugation<sup>6)</sup> bietet ein ähnliches Phänomen.

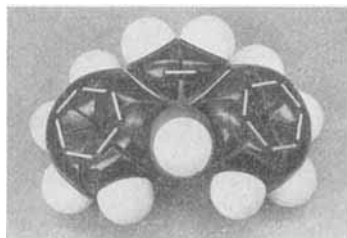
Das „Einfrieren“ einzelner Doppelbindungen des Azepinsystems durch Einbeziehung in Benzolkerne hemmt solche Isomerisierungen. Im 2.3;6.7-Dibenzo-azepin (VII) vermag der 7-gliedrige Ring den cyclisch-konjugierten Zustand nicht mehr zu verlassen. Dieser Vorteil wird allerdings mit einer erheblichen Beeinflussung der Reaktivität des Azepinringes im tricyclischen System VII erkauft.



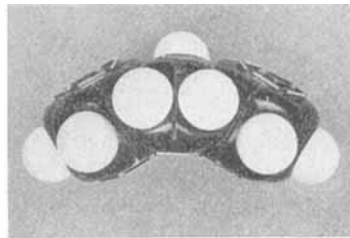
Die Dehydrierung des aus *o,o'*-Diamino-dibenzyl bereiteten Imino-dibenzyls (V)<sup>7)</sup> und seines *N*-Methylderivats VI gelang mit Schwefel bei 230–240°. Noch vorteilhafter erwies sich die Reaktion mit Palladiummohr in siedendem Maleinsäureester als Wasserstoffacceptor; die Ausbeuten an VII und VIII betrugen 50–65% d. Th.

Das orangefarbene, kristalline Dibenzo-azepin VII und sein gelbes *N*-Methylderivat VIII wurden durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und die leichte katalytische Hydrierung, die zu V und VI zurückführte, konstitutionell gesichert.

Im räumlichen Bau ist für das Dibenzo-azepin folgende Alternative vorauszusehen: Eine hohe Mesomeriestabilisierung des Azepins sollte den siebengliedrigen Ring –



Abbild. 1



Abbild. 2

Modell des 2.3;6.7-Dibenzo-azepins aus Stuart-Briegleb-Kalotten in verschiedenen Ansichten

<sup>4)</sup> Chem. Ber. **91**, 12 [1958].

<sup>5)</sup> L. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. **394**, 59 [1912]; R. HUISGEN, D. VOSSUS und M. APPL, Chem. Ber. **91**, 1 [1958].

<sup>6)</sup> J. A. BARLTROP, C. G. RICHARDS, D. M. RUSSELL und G. RYBACK, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1132.

<sup>7)</sup> J. THIELE und O. HOLZINGER, Liebigs Ann. Chem. **305**, 96 [1899].

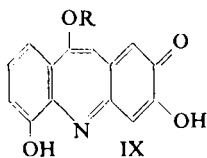
und damit das ganze tricyclische System — gegen den Widerstand erheblicher Winkeldeformation „planieren“; an den völlig ebenen Bau der  $6\pi$ -Systeme, nämlich des Tropylium-Ions, des Tropolons und des Azulens<sup>8)</sup> sei hier erinnert. Ohne einen hohen Mesomeriegewinn im Azepinring werden dagegen die normalen Koppelungskräfte zwischen den Benzolkernen und der Äthylenbrücke sowie dem Aminstickstoff das System nicht in die Koplanarität zu zwingen vermögen. Wie die Abbild. 1 und 2 des Molekülmodells nahelegen, würde der Azepinring in einer Wannenform vorliegen, wobei Äthylenbrücken und Stickstoff aus der Ebene der C-Atome 2,3,6 und 7 nach der gleichen Seite herausragen; in dem immer noch winkelgespannten Modell erscheint das tricyclische System „durchgebogen“.

Zwischen diesen Extremen, ebener 7-gliedriger Ring oder bestmögliche Erhaltung des normalen Bindungswinkels, ist natürlich ein kontinuierlicher Übergang möglich. Von der Ermittlung der Konfiguration des Dibenzo-azepins darf man sich Aufschlüsse über die Stärke der  $8\pi$ -Koppelung erhoffen<sup>9)</sup>.

Die Dibenzo-azepine VII und VIII absorbieren wesentlich längerwellig als ihre niederen Vinylogen Carbazol und sein *N*-Methylderivat (Abbild. 3). Dem Unterschied in der Kristallfarbe zwischen VII und VIII entspricht auch ein beachtlicher hypsochromer Effekt des *N*-Methyls in der Lösungsabsorption. Dieser ungewöhnliche Effekt fehlt in der Carbazolreihe; er verschwindet auch in dem Spektrum von VII und VIII in konz. Schwefelsäure (Abbild. 4). Die Protonaddition am Stickstoff hat eine Unterbrechung der cyclischen Konjugation zur Folge, die sich in einer wesentlich kürzerwelligeren Lichtabsorption und Ähnlichkeit mit dem Spektrum des *cis*-Stilbens kundtut.

Wir halten es für möglich, daß der spektrale Effekt der Methylgruppe auf einen sterischen Einfluß zurückgeht. Die Wechselwirkung der *N*-Methylgruppe in VIII mit den Wasserstoffatomen der benachbarten Benzolkkerne ist in einem koplanaren tricyclischen System wesentlich stärker als in einer durchgebogenen Konfiguration (Abbild. 1 und 2). Die *N*-Methylgruppe könnte bei dieser Pressung der Wirkungsradien eine stärkere Abweichung von der Koplanarität auslösen als sie in VII vorhanden ist; der hypsochrome Effekt würde somit auf eine höhere *Konjugationsschwächung* zurückgehen.

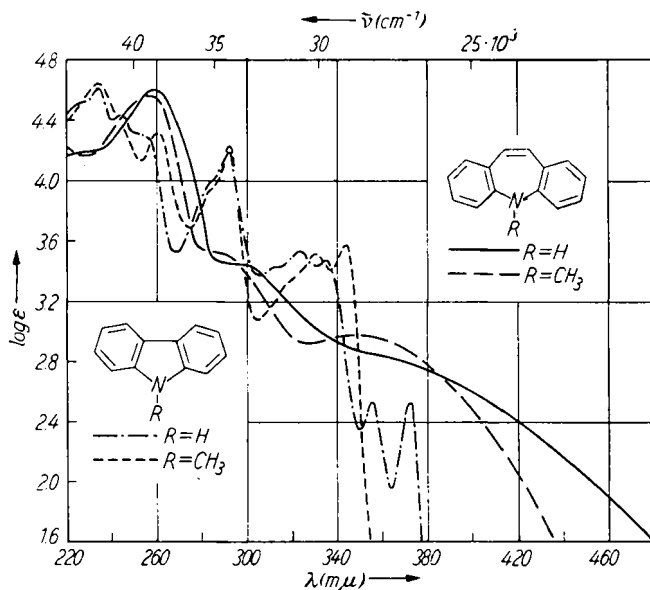
Jüngst beschrieben A. BUTENANDT, E. BIEKERT und G. NEUBERT<sup>10)</sup> Produkte der Alkalibehandlung von 5-Acetylphenoxazonen, die als chinoide Abkömmlinge IX des gleichen Dibenzo-azepins betrachtet werden. Während IX, R = H, auch in der vielleicht sogar bevorzugten 4-Oxo-4,5-dihydro-Form vorliegen kann, erscheint das Azepinsystem im *O*-Acetylderivat eines sich von IX ableitenden Chinoxalins sicher bewiesen.



<sup>8)</sup> *Tropylium-Ion*: W. G. FATALEY und E. R. LIPPINCOTT, J. Amer. chem. Soc. 77, 249 [1955]. *Tropolon*: J. M. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] 1951, 1222; E. HEILBRONNER und K. HEDBERG, J. Amer. chem. Soc. 73, 1386 [1951]; M. KIMURA und M. KUBO, Bull. chem. Soc. Japan 26, 250 [1953]; C. A. 48, 5579 [1954]; Y. SASADA, K. OSAKI und I. NITTA, Acta crystallogr. [Copenhagen] 7, 113 [1954]. *Azulen*: J. M. ROBERTSON und H. M. M. SHEARER, Nature [London] 177, 885 [1956].

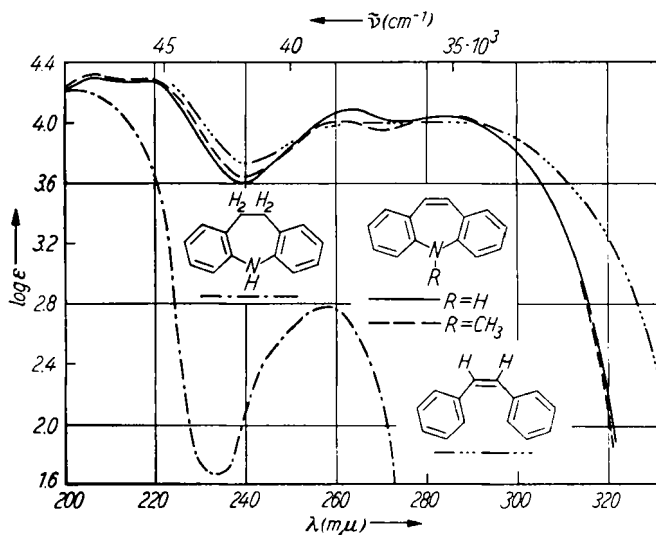
<sup>9)</sup> Herr Dr. W. HOPPE, Physikalisch-Chemisches Institut der Techn. Hochschule München, befaßt sich dankenswerterweise mit der Röntgenstrukturanalyse von VII und der dreidimensionalen FOURIER-Analyse der Daten.

<sup>10)</sup> Liebigs Ann. Chem. 603, 200 [1957].



Abbild. 3. Lichtabsorption in Äthanol

..... 2.3;6.7-Dibenzo-azepin (VII); — 1-Methyl-2.3;6.7-dibenzo-azepin (VIII)  
 - · - · Carbazol; - - - N-Methyl-carbazol



Abbild. 4. UV-Absorption in konz. Schwefelsäure

..... 2.3;6.7-Dibenzo-azepin (VII); — 1-Methyl-2.3;6.7-dibenzo-azepin (VIII)  
 - · - · Imino-dibenzyl (V); - - - *cis*-Stilben (in Äthanol)¹¹)

¹¹) F. WESSELY, H. BAUER, C. CHWALA, J. PLAICHINGER und R. SCHÖNBECK, Mh. Chem. 79, 596 [1948].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Imino-dibenzyl (V)*

Die Darstellung folgte im wesentlichen J. THIELE und O. HOLZINGER<sup>7)</sup>. Vorteilhafter als die stufenweise Reduktion des *o,o'*-Dinitro-stilbens mit Zinn/Salzsäure und Natrium/Amylalkohol ist die katalyt. Hydrierung mit Raney-Nickel. Unter rascher Aufnahme von 6.7 Mol-äquiv. Wasserstoff gehen 25 g der Nitroverbindung in 500 ccm Äthanol in Lösung. Das bei 200–210° (Badtemp.)/0.001 Torr übergehende *o,o'*-Diamino-dibenzyl (90–91% d. Th.) schmolz bei 72–73° (Lit.<sup>7)</sup>; 68°). Die Cyclisierung durch Erhitzen gleicher Quantitäten des Diamins und seines Dihydrochlorids<sup>7)</sup> nimmt man zweckmäßig im Einschlußrohr unter Stickstoff (30 Stdn. 280°) vor. Die Ausbeute betrug bei einem 2.0 + 2.0 g-Versuch maximal 89%; sie schwankt aber aus noch nicht bekannten Gründen erheblich und konnte beim 50 g-Versuch nicht über 58% d. Th. gesteigert werden. Die Cyclisierung mit Polyphosphorsäure gab kein besseres Resultat. Das aus Äthanol umgelöste farbl. *Imino-dibenzyl* zeigte Schmp. 107–108° (Lit.<sup>7)</sup>; 110°).

$C_{14}H_{13}N$  (195.3) Ber. N 7.17 Gef. N 6.94

*N-Benzolsulfonyl-imino-dibenzyl*: 1.0 g *V* wurde mit 10 mMol Benzolsulfochlorid in 10 ccm Reinyridin 3 Stdn. gekocht. Die mit Wasser abgeschiedene, dunkle Masse kristallisierte beim Digerieren mit Alkohol: 360 mg hellbraune Nadeln mit Schmp. 138–140°.

$C_{20}H_{17}NO_2S$  (335.4) Ber. C 71.62 H 5.11 N 4.18 Gef. C 71.27 H 5.22 N 4.39

*N-Methyl-imino-dibenzyl (VI)*<sup>12)</sup>

a) Nach 3stdg. Erhitzen von 6.83 g *V* mit 3.80 ccm Dimethylsulfat (1.15 Äquivv.) auf 100° wurde mit heißer Natriumcarbonatlösung digeriert und nach Erkalten abgesaugt. Bei 150 bis 160° (Badtemp.)/0.1 Torr gingen 5.0 g Destillat über. Aus Alkohol unter Aufarbeitung der Mutterlauge 4.14 g farbl. Nadeln (56% d. Th.) mit Schmp. 106–107°; in der Mischung mit *V* Schmp. 70–80°.

$C_{15}H_{15}N$  (209.3) Ber. C 86.08 H 7.22 N 6.69 Gef. C 85.42 H 7.20 N 7.13

b) 585 mg *V* wurden mit 5.0 mMol Phenyllithium in Äther in die *N*-Lithiumverbindung übergeführt und mit 5.0 mMol Methyljodid 20 Stdn. unter Lampenstickstoff rückflußgekocht. Nach Hydrolyse und Hochvak.-Dest. fielen 480 mg Rohprodukt (Schmp. 98–100°) an, aus dem nach Umlösen aus Methanol 395 mg farbl. Nadeln mit Schmp. 107–108° erhalten wurden (63% d. Th.). *VI* ist wesentlich lichtstabiler als *V* und zeigt im IR die NH-Bande nicht mehr.

*2,3;6,7-Dibenzo-azepin (VII)*

Die Dehydrierung von *V* und *VI* vollzieht sich nicht sonderlich leicht. Nach Behandlung mit Chloranil oder Tetrachlor-*o*-benzochinon sowie mit Selen (300°) wurde nur ein Teil des Ausgangsmaterials zurückgewonnen. Auch Erhitzen mit Palladiumkohle ohne Wasserstoff-acceptor ist nicht vorteilhaft.

a) *Dehydrierung mit Schwefel*: 3.90 g *V* (20 mMol) wurden mit 672 mg Schwefelblüte (21 mMol) unter Stickstoff auf 235–240° erhitzt; nach 40 Min. war die H<sub>2</sub>S-Entwicklung abgeschlossen. Bei der Hochvak.-Dest. gingen bei 150–180° (Badtemp.)/0.1 Torr 2.4 g eines gelben, kristallin erstarrenden Produktes über; wie die IR-Analyse lehrte, handelte es sich im wesentlichen um VII neben *V*. Die Trennung durch fraktionierte Kristallisation war verlustreich. Zweimaliges Umlösen aus Methanol gab 364 mg dünne, orangefarbene Tafeln

<sup>12)</sup> Die Methylierung von *V* wurde zuerst von Dr. Th. A. Liss in unserem Laboratorium ausgeführt.

(VII) mit Schmp. 193–195° als Spitzenfraktion. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt die NH-Bande bei 3344/cm.

$C_{14}H_{11}N$  (193.2) Ber. C 87.02 H 5.74 N 7.25

Gef. C 87.45 H 5.87 N 7.58 Mol.-Gew. (RAST) in Campher 185

b) 1.95 g *V* wurden in 40 ccm reinstem *Maleinsäure-dimethylester* mit 2.0 g *Palladium-mohr* 5 Stdn. unter Stickstoff am Lufterkühler gekocht. Ungeachtet der abgeschiedenen Kristalle wurde mit 200 ccm warmem Äthanol verdünnt und vom Palladium abgesaugt. Nach Abziehen des Äthanol und Maleinsäureesters wurde das rohe Dibenzo-azepin bei 145–150° (Badtemp.)/0.001 Torr übergetrieben und aus Methanol umgelöst. In 4 Ansätzen erhielten wir 48–60% d. Th. an bei 192–194° schmelzendem VII.

*Hydrierung*: In der Mikroapparatur<sup>13)</sup> wurden 10 mg Raney-Nickel in Feinsprit mit Wasserstoff abgesättigt. Nach Zusatz von 10.24 mg VII wurden in wenigen Min. 1.470 ccm  $H_2$  bei 20.3°/696 Torr aufgenommen, was 0.989 Moläquivv. entspricht. Das Hydrierprodukt erwies sich in Schmp. und IR-Spektrum mit *V* identisch.

*1-Methyl-2,3;6,7-dibenzo-azepin (VIII)*: 4.00 g VI wurden wie oben bei 230–235° mit Schwefel dehydriert. 3.3 g gelbes Destillat mit Schmp. 87–95° enthielten laut IR-Analyse 36% d. Th. an VIII. Mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther (40–80°) lieferte nur 230 mg analysenreines VIII: Gelbe, verwachsene Nadeln mit Schmp. 143–144.5°. Die fehlende Schmp.-Depression von VIII mit VI weist auf Isomorphie.

$C_{15}H_{13}N$  (207.3) Ber. C 86.92 H 6.32 N 6.76

Gef. C 87.06 H 6.30 N 6.79 Mol.-Gew. (RAST) in Campher 208

Auch hier gab die Dehydrierung mit Palladium in siedendem Maleinsäureester eine höhere Ausbeute an reinem VIII.

*Hydrierung*: 10.13 mg VIII nahmen in Gegenwart von Raney-Nickel 0.936 Moläquivv. *Wasserstoff* auf und lieferten farbl. Kristalle, in Schmp. und Misch-Schmp. mit VI identisch.

<sup>13)</sup> N. CLAUSON-KAAS und F. LIMBORG, Acta chem. scand. 1, 884 [1947].

## JOACHIM GOERDELER und HEINZ HAUBRICH

(Unter Mitarbeit von JOACHIM GALINKE)

### Über die Kupplungsaktivität einiger heterocyclischer Diazoverbindungen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 8. Oktober 1959)

Eine Anzahl diazotierter heterocyclischer Amine wurde mit Phenoläthern und aromatischen Kohlenwasserstoffen auf ihr Kupplungsvermögen geprüft. Die Versuche zeigten, daß insbesondere Verbindungen aus der 1.2.4- und 1.3.4-Thio-diazol-Reihe eine sehr hohe Reaktivität besitzen, die diejenige des diazotierten 2.4-Dinitro-anilins deutlich übertrifft.

Es ist seit langem bekannt, daß das Kupplungsvermögen von Diazoniumsalzen durch Einführung elektronenanziehender („negativer“) Reste in den Benzolkern erhöht werden kann. Besonders augenfällig geht das aus den Versuchen von