

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

93. Jahrg. Nr. 6

S. 1257–1450

HANS-JOACHIM TEUBER und WOLFGANG SCHMIDTKE

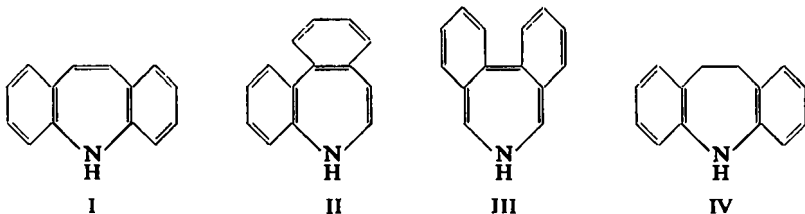
Versuche mit *o,o'*-Imino-dibenzyl *)

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

(Eingegangen am 14. August 1959)

Das durch Bromierung von *o,o'*-Imino-dibenzyl gebildete Tetrabromderivat V geht mit Salpeter/Schwefelsäure in das rote Tribrom-chinonimin VII über. Das halogenfreie Chinonimin IX entsteht aus *o,o'*-Imino-dibenzyl mit Kaliumnitrosodisulfonat. Eine Dehydrierung zum Dibenzazepin ist so nicht zu erzielen. — Die Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen werden diskutiert. — Die Darstellung eines Hexabromcarbazols sowie Versuche zur Kondensation von *o*-Amino-acetophenon mit 2-Hydroxy-cyclohexanon-(1) werden mitgeteilt.

Unter den formal möglichen Dibenzazepinen I–III sollte die Verbindung I durch Dehydrierung ihres seit langem bekannten Dihydroderivats, des *o,o'*-Imino-dibenzyls (IV)¹⁾ verhältnismäßig leicht zugänglich sein. Über einige, ursprünglich mit dieser Zielsetzung begonnene Versuche wird im folgenden berichtet.



Derivate von I mit einer Chinonimin-Struktur sind in jüngster Zeit von A. BUTENANDT und Mitarbb.²⁾ im Zusammenhang mit Modellversuchen zur Ommochrombildung dargestellt worden. R. HUISGEN ließ in einer mündlichen Mitteilung³⁾ wissen, daß ihm die Dehydrierung des IV entsprechenden *N*-Methylderivats zum vollaromatischen Azepin gelungen sei. Damit

*) Vgl. H.-J. TEUBER, Angew. Chem. 70, 607 [1958].

1) J. THIELE und O. HOLZINGER, Liebigs Ann. Chem. 305, 96 [1905].

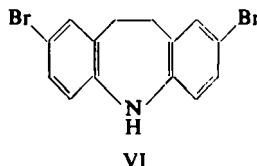
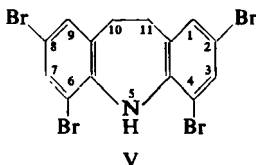
2) A. BUTENANDT, E. BIEKERT und G. NEUBERT, Liebigs Ann. Chem. 603, 200 [1957], dort S. 202.

3) R. HUISGEN, Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg am 8. Juli 1958. R. HUISGEN, E. LASCHTUVKA und F. BAYERLEIN, Chem. Ber. 93, 392 [1960] (Ann. b. d. Korrr.).

hat das von R. H. F. MANSKE und Mitarbb.⁴⁾ isolierte, I entsprechende Oxepin das willkommene Gegenstück in der Azepinreihe gefunden⁵⁾.

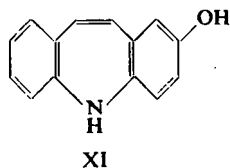
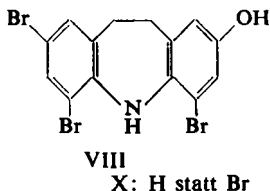
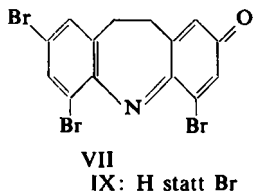
Wir haben bei der Palladium-Dehydrierung von IV (ohne *N*-Methylgruppe) eine gelbe Substanz isoliert, die I sein dürfte. Die Verbindung war jedoch noch nicht rein, und wir haben auf Grund der Mitteilung von R. HUISGEN die Versuche zur Darstellung von I nicht weiter verfolgt.

Läßt man auf IV in Eisessig, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff Brom einwirken, so wird zu mindestens 66% d. Th. ein farbloses Tetrabromderivat isoliert, dem wir die Konstitution V zuschreiben. V enthält nur aromatisch gebundenes Halogen, das gegen siedendes Chinolin oder Phenylhydrazin beständig ist⁶⁾.



Die Bromierung der aromatischen Ringe von IV wird gegenüber einer Dehydrierung somit bevorzugt und verläuft in Analogie zur Bromierung des Diphenylamins⁷⁾. Die Bromatome von V werden mit Hilfe von Palladium-Calciumcarbonat in Gegenwart von alkohol. Lauge und Hydrazin⁸⁾ reduktiv eliminiert, wobei IV zurückgebildet wird.

Durch Einwirkung von Bromsuccinimid auf IV in Gegenwart von Dibenzoylperoxyd⁹⁾ entsteht ein Dibromderivat (vermutlich VI) zu 25–30% d. Th. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch die Äthylenbrücke reagiert hat. Jedoch müßte eine solche Reaktion der Bromierung der aromatischen Ringe vorausgehen; denn V ist gegen Bromsuccinimid beständig.



Die Farbe der tiefgrünen Lösung von V in konz. Schwefelsäure schlägt beim Zusatz von konz. Salpetersäure in Violett und dann Tieftrot um. Die isolierten roten Nadeln des Chinonimins VII entsprechen der Bruttoformel $C_{14}H_8Br_4NO$. Die in verd. Säuren unlösliche Verbindung wird leicht zum farblosen Aminophenol VIII reduziert, welches sich durch Eisen(III)-chlorid wieder zu VII dehydrieren läßt. Bei der Perhydrierung von

⁴⁾ R. H. F. MANSKE und A. E. LEDINGHAM, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4797 [1950]; M. KULKA und R. H. F. MANSKE, ebenda **75**, 1322 [1953].

⁵⁾ Negative Versuche zur Gewinnung eines Dibenzazepins I sind in der Dissertation von D. E. OVERBEEK, University of Michigan 1957; Diss. Abstr. **18**, 1983 [1958], beschrieben.

⁶⁾ Gegensatz zum α,α' -Dibrom-stilben.

⁷⁾ L. A. ELSON, CH. ST. GIBSON und J. D. A. JOHNSON, J. chem. Soc. [London] **1929**, 1080; K. FRIES, Liebigs Ann. Chem. **346**, 128 [1906].

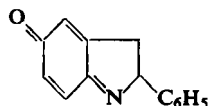
⁸⁾ M. BUSCH, Z. angew. Chem. **38**, 520 [1925]; M. BUSCH und H. STÖVE, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1063 [1916].

⁹⁾ Vgl. z. B. H. SCHMID und P. KARRER, Helv. chim. Acta **29**, 573 [1946].

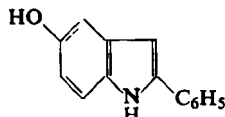
VII mit Platin in Eisessig werden die erwarteten 10 Moll. Wasserstoff aufgenommen (Entbromung).

Zum Chinonimin IX gelangt man in 80–90-proz. Ausbeute, ausgehend von IV, mit Hilfe von Kalium-nitrosodisulfonat. IX ist weniger beständig als sein Tribromderivat VII, lagert sich aber nicht zum Hydroxy-azepin XI um. IX wird außer durch Dithionit auch durch schweflige Säure zum Aminophenol X reduziert, das von konz. Salpetersäure oder Eisen(III)-chlorid wieder dehydriert wird.

Die relative Beständigkeit von IX spricht zugleich gegen die isomere Konstitution XII eines 2-Phenyl-dihydroindol-chinonimins, das sich spontan zum Hydroxyindol XIII umlagern sollte¹⁰⁾:



XII



XIII

Dihydro-dibenzazepin (IV) verhält sich somit gegenüber Kalium-nitrosodisulfonat analog wie Diphenylamin, das in Chinonanil übergeht¹¹⁾, nicht jedoch wie gewisse andere Hydroaromaten, z. B. Acridan¹²⁾ oder Dihydroindole^{10,11)}, die vom Fremyschen Radikal spielend dehydriert werden.

Die Dehydrierbarkeit und Oxydierbarkeit des Iminodibenzylringes besitzt neuerdings *biochemisches* Interesse, da von IV abgeleitete Pharmaka im Organismus in Verbindungen umgewandelt werden, die zu den von uns isolierten Oxydationsprodukten in Beziehung stehen und nach unserem Verfahren synthetisiert werden können¹³⁾.

Im Kalottenmodell ist der Siebenring von IX gespannt; der Benzol- und Chinonring sind gegeneinander abgewinkelt.

INFRAROTSPEKTREN

Das Infrarotspektrum des acyclischen Chinonanils (XIV; Abbild. 1) zeigt eine intensive Carbonylabsorption bei 1645/cm (6.08 μ) und weitere Banden bei 1618/cm (6.18 μ) und 1575/cm (6.35 μ). Die gleichen Frequenzen finden sich auch beim cyclischen Chinonimin IX (Abbild. 2; λ_{\max} 1645 (6.08), 1616 (6.19), 1577 (6.34) und zusätzlich 1515/cm (6.60 μ)) sowie bei dessen Bromderivat VII (Abbild. 3; λ_{\max} 1642 (6.09), 1610 (6.21) (Schulter), 1570 (6.37) und zusätzlich 1531/cm (6.53 μ)), woraus mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die gleiche chinoide Struktur geschlossen werden darf.

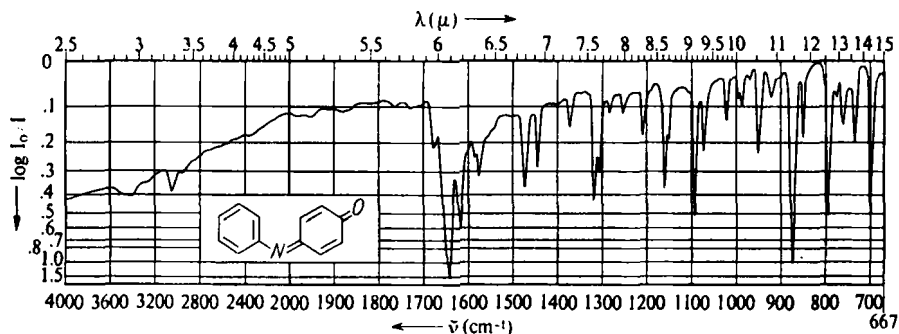
Intensive Banden werden auch bei 1300 und 900/cm beobachtet, desgleichen γ -Schwingungen bei 760–770/cm (IX; *o*-Disubstitution), 855/cm (11.70 μ) (VII; 1.2.3.5-tetrasubstituierter Benzolring) und 700/cm (14.29 μ) (XIV; monosubstituierter Benzolring). Im CH-Streckschwingungsgebiet (3000/cm) ist die Gegenwart oder Abwesenheit der aliphatischen CH₂-Gruppen unverkennbar.

¹⁰⁾ Vgl. H.-J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. **89**, 489 [1956].

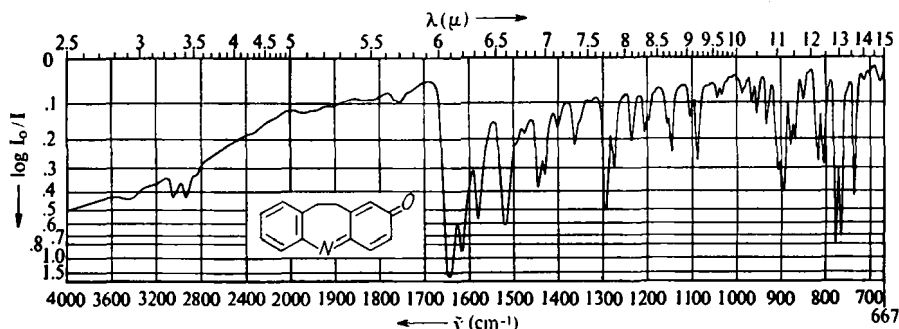
¹¹⁾ H.-J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. **87**, 1251 [1954].

¹²⁾ H.-J. TEUBER, unveröffentlicht.

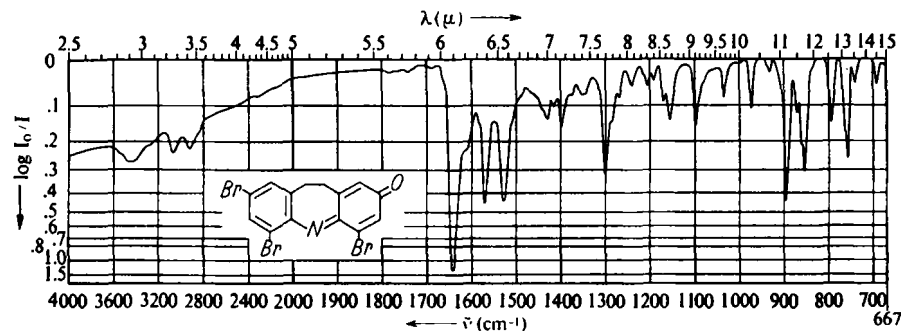
¹³⁾ W. SCHINDLER, Helv. chim. Acta **43**, 35 [1960] (Anm. b. d. Korr.).



Abbild. 1. Infrarotspektrum (KBr) von Chinonanil (XIV)



Abbild. 2. Infrarotspektrum (KBr) von cyclischem Chinonimin IX



Abbild. 3. Infrarotspektrum (KBr) von cyclischem Tribrom-chinonimin VII

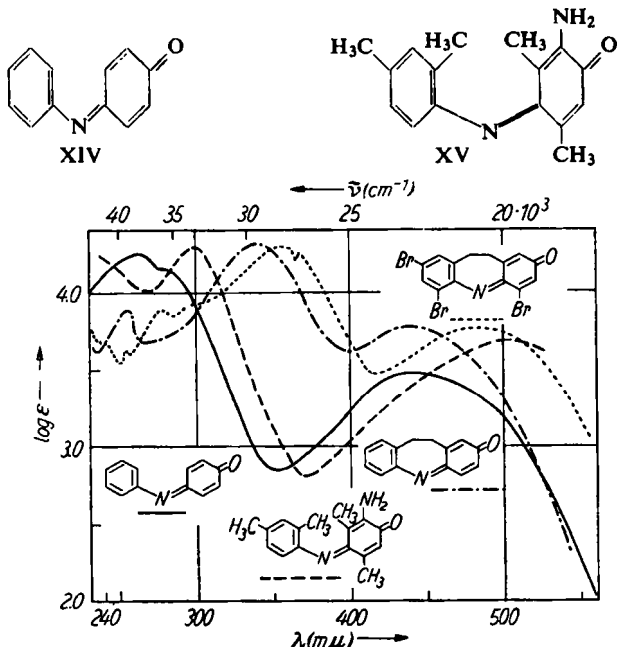
ABSORPTIONSSPEKTREN (UV UND SICHTBARER BEREICH)

Die Absorptionsspektren der Chinonimine VII und IX (Abbild. 4, Tab. 1) stimmen bis auf einen vorherzusehenden bathochromen Effekt infolge der Bromsubstitution miteinander überein. Ein Vergleich mit den Spektren ringoffener Chinonimine (XIV¹⁴, XV¹⁵) läßt jedoch bemerkenswerte Unterschiede erkennen.

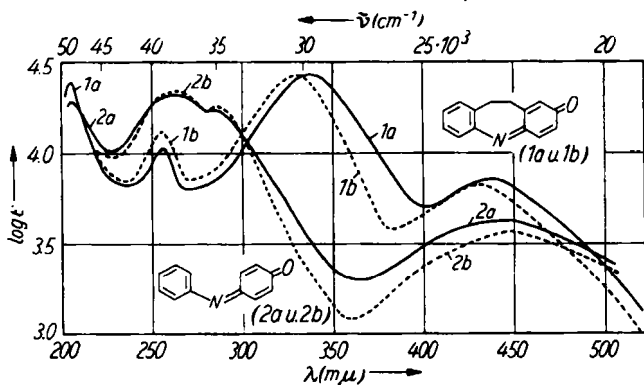
¹⁴) H.-J. TEUBER und G. JELLINEK, Chem. Ber. **87**, 1841 [1954].

¹⁵) L. HORNER und K. STURM, Chem. Ber. **88**, 329 [1955].

So besitzt die Bande von IX bei 338 $m\mu$ auf den ersten Blick kein Gegenstück beim Chinonanil (XIV), das wesentlich kürzerwellig, bei 263 und 285 $m\mu$ absorbiert. Da das substituierte Chinonanil XV¹⁶⁾ keinen gleichwertigen bathochromen Effekt



Abbild. 4. Absorptionsspektren (in Methanol) von Chinonimin XIV —, XV — — —, IX — · — · — und VII · · · · · (aufgenommen mit dem Spektralphotometer, Modell DU, der Firma Beckman Instruments)



Abbild. 5. Absorptionsspektren von cyclischem Chinonimin IX in Methanol (—— 1a) und in Cyclohexan (----- 1b) sowie von Chinonanil (XIV) in Methanol (—— 2a) und in Cyclohexan (----- 2b); aufgenommen mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK 1 (Beckman Instruments); vgl. Tab. 1

¹⁶⁾ Und ebenso die aus 4-Amino-biphenyl, 4-Amino-veratrol, 3-Methoxy-4-methyl-anilin, 2.3.4-Trimethoxy-anilin, 2.4.5-Trimethoxy-anilin und 2.4.5-Trimethyl-anilin durch Oxydation mit Kalium-nitrosodisulfonat gewonnenen Chinonanile, die in Methanol-Lösung bei 288–306 $m\mu$ und 479–517 $m\mu$ absorbieren (M. HASSELBACH).

gegenüber XIV verrät, ist dieser Effekt in erster Linie durch den Ringschluß, nicht aber durch die Alkylsubstitution bedingt.

Tab. 1. Absorptionsspektren der Chinonimine XIV und IX (Vgl. Abbild. 5. Die Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK 1 der Firma Beckman Instruments aufgenommen.)

	λ_{\max}	$\log \epsilon$	Lösungsmittel
Chinonanil XIV	206	4.19	Methanol (4.6 mg/1000 ccm)
	263	4.32	
	285	4.23	
	449	3.63	
	220	4.01	Cyclohexan (9.0 mg/1000 ccm)
	260 } 263 }	4.33	
	284	4.25	
	445	3.57 (3.48) *)	
Cyclisches	206	4.38 **)	Methanol (14 mg/1000 ccm)
Chinonimin IX	256	4.02	
	338	4.43	
	440	3.86	
	255	4.11	Cyclohexan (14 mg/1000 ccm)
	332	4.43	
	432	3.83	
Cyclisches	272		Methanol
Tribrom-chinonimin VII	349		
	365 (Nebenbande)		
	480		

*) 10-fach höhere Konzentration

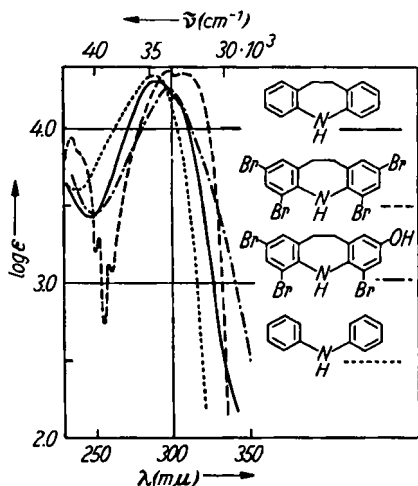
**) Wert aus Messung mit 4.2 mg/1000 ccm

Bemerkung zur Schwingungsstruktur der tabellierten Banden (Spektren in Cyclohexan): Die Schwingungsstruktur der Bande von IX bei 255 $m\mu$ ist stärker asymmetrisch als diejenige der Bande bei 263 $m\mu$ von XIV. In beiden Fällen sieht man mindestens drei zusätzliche, äquidistante Nebenbanden bis herab nach 245 $m\mu$ (bei IX mit monoton abnehmender Intensität; bei XIV ist die Teilbande bei 260 $m\mu$ gleich stark wie diejenige bei 263 $m\mu$). Die Schwingungsstruktur der vorhergehenden Hauptbande (332 bzw. 284 $m\mu$) ist hingegen symmetrisch (geringere Bindungsfestigkeit im angeregten Zustand) und weniger deutlich ausgeprägt. Die längstwellige Bande läßt keine Feinstruktur erkennen.

Den beiden kurzwelligen Banden des Chinonanils (263 und 285 $m\mu$) dürfte die Absorption des mehr oder weniger isolierten Benzol- und Chinonimin-Chromophors zugrunde liegen. Denn am Stickstoff alkylierte Chinonimine absorbieren nach unseren Erfahrungen bei 265–280 $m\mu$; durch den Ringschluß verschiebt sich diese Absorption nach längeren Wellen, entsprechend einer verstärkten mesomeren Wechselwirkung zwischen Chinon- und Benzolring. In Übereinstimmung damit ist auch die längstwellige Chinonanilbande nach dem Ringschluß bedeutend intensiver geworden.

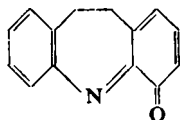
Sie zeigt eine positive Solvatochromie (Abbild. 5, Tab. 1) und wird durch Substituenten I. Ordnung (vgl. VII) bathochrom verlagert¹⁷⁾. — Auf den intensitätsmindernden Einfluß des Ringschlusses im Gebiet von 250–300 m μ (Abbild. 4) sei hingewiesen.

Vergleichbare Effekte fehlen in Spektren der Ausgangsamine (Abbild. 6). Diphenylamin und *o,o'*-Imino-dibenzyl, die sich auch im chemischen Verhalten (einschließlich der Farbreaktionen) überaus ähneln, zeigen praktisch das gleiche Spektrum. Die Äthylenbrücke bedingt einen Effekt von nur knapp 5 m μ (284–288 m μ), wie er der Alkylsubstitution, nicht aber dem Ringschluß zugeschrieben werden kann¹⁸⁾.

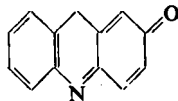


Abbild. 6. Absorptionsspektren von Iminodibenzyl (IV) —, 2,4,6,8-Tetrabrom-10,11-dihydro-5-dibenz[b,f]azepin (V) — —, 4,6,8-Tribrom-2-hydroxy-10,11-dihydro-5-dibenz[b,f]azepin (VIII) — · — und Diphenylamin — · — · —. Das Diphenylamin-Spektrum wurde in Hexanlösung aufgenommen, die übrigen Spektren in Methanol (Spektralphotometer Beckman Instruments, Modell DU)

Immerhin läßt der spektrale Unterschied zwischen Chinonanil und den cyclischen Chinonimininen (Abbild. 4) auch an die Möglichkeit denken, daß anstelle von IX ein *o*-Chinonimin XVI vorläge. Wir geben jedoch IX den Vorzug, weil Phenole und Amine mit freier *p*- und *o*-Stellung



XVI



XVII

¹⁷⁾ Im Gegensatz zum Verhalten von Vorbanden. Vgl. in diesem Zusammenhang (Spektrum des Chinonanils XIV) die Absorption des Phenolindophenols, $O=C_6H_4=N-C_6H_4-OH$, bei etwa 263, 312 und 480 m μ : H. MOHLER und J. SORGE, *Helv. chim. Acta* **21**, 1636 [1938]; LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikal.-chemische Tabellen*, 6. Aufl., Bd. 1, Teil 3, S. 288, dort Abbild. 196, Springer-Verlag, Berlin 1951.

¹⁸⁾ Daß auch der Ringschluß eine Rolle spielt, ist u. a. auf Grund der Tatsache anzunehmen, daß *o,o'*-Dimethyl-diphenylamin bei kürzeren Wellenlängen als Diphenylamin absorbiert. Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, l. c.¹⁷⁾, dort S. 282.

bei der Oxydation mit Kalium-nitrosodisulfonat regelmäßig *p*-Chinone liefern. *o*-Chinoide Nebenprodukte sind nur ausnahmsweise isoliert worden¹⁹⁾, und die alleinige Bildung eines *o*-Chinons haben wir bisher nicht beobachtet. Die Infrarotbanden der cyclischen Chinonimine sind im Carbonylbereich mit den entsprechenden Banden des Chinonanils fast identisch (Abbild. 1–3), was ebenso wie die mangelnde Polymerisationsneigung für Konstitution IX statt XVI spricht. Etwaige andere Formulierungen scheiden u. a. auf Grund der negativen C-Methylbestimmung aus²⁰⁾.

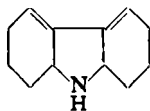
Über das im vorliegenden Zusammenhang interessierende spektrale Verhalten von Chinonimininen der *Acridanreihe*, in denen der Sieben- durch einen Sechsring ersetzt ist, können wir noch keine Aussage machen. Das Niedrighomologe von IX, die Verbindung XVII, ist nicht bekannt und dürfte wegen ihrer Aromatisierungsneigung auch nur in Form von Derivaten zu isolieren sein (Analogie zu Dihydroindolen²¹⁾).

Wir hoffen, in Fortsetzung der vorliegenden Untersuchung uns auch noch über die Frage äußern zu können, wie sich eine *Aufweitung des zentralen Ringes* in Chinonimininen vom Typ IX auf die sterischen und spektralen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse auswirkt.

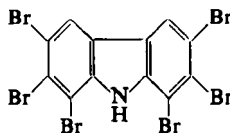
Gewisse Analogien zum Verhalten der Chinonimine VII und IX sind den Untersuchungen von H. MUSSO^{2,3)} sowie von A. BUTENANDT und Mitarbb.²⁾ über Chinonimine der Phenoxazin- und Phenazinreihe zu entnehmen.

ANHANG

Hexabrom-carbazol: In einem Modellversuch zur Bromierung und reduktiven Bromabspaltung haben wir Octahydrocarbazol (XVIII)³⁾ in Eisessig mit überschüssigem Brom behandelt und so ein Hexabromcarbazol (XIX?) vom Schmp. gegen 300° in 70-proz. Ausbeute isoliert.



XVIII



XIX

Durch Bromierung von Carbazol ist bisher allenfalls ein Tetrabromderivat erhalten worden, obwohl im Falle der Chlorierung die Substitution bis zur Einführung von sechs oder acht Chloratomen vorangetrieben werden kann²⁴⁾.

Bei der Bromierung von XVIII fällt auf, wie leicht die CH₂-Gruppen im Gegensatz zu denjenigen des Iminodibenzylringes (IV) reagieren. Durch Entbromung mit Palladium, Hydrazin und alkohol. Lauge⁸⁾ entsteht aus XIX (?) unsubstituiertes Carbazol.

Kondensation von *o*-Amino-acetophenon mit 2-Hydroxy-cyclohexanon-(1) (versuchte Bischler-Reaktion): Werden *o*-Amino-acetophenon und 2-Hydroxy-cyclohexanon-(1) in Gegenwart

¹⁹⁾ Z. B. bei der Oxydation des 1,5-Dihydroxy-naphthalins: H.-J. TEUBER und N. GÖTZ, Chem. Ber. 87, 1236 [1954].

²⁰⁾ Versuche zur Darstellung eines *o*-Chinonimins (vgl. XVI) durch Oxydation von Imino-dibenzyl-Derivaten mit blockierten *p*-Stellungen sind in Vorbereitung.

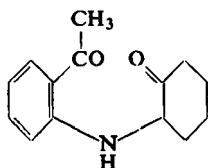
²¹⁾ I. c.¹⁰⁾; H.-J. TEUBER und E. FAHRBACH, Chem. Ber. 91, 713 [1958], dort Formel XX; SIR R. ROBINSON und H.-J. TEUBER, Chem. and Ind. 1954, 783.

²²⁾ H. MUSSO und H. KRÄMER, Chem. Ber. 91, 2001 [1958], dort S. 2011.

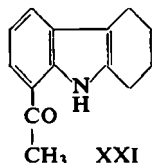
²³⁾ W. H. PERKIN und S. G. P. PLANT, J. chem. Soc. [London] 125, 1503 [1924]; S. G. P. PLANT, ebenda 1930, 1595; E. BENARY, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 708 [1934]; J. v. BRAUN und L. SCHÖRNIG, ebenda 58, 2156 [1925].

²⁴⁾ C. GRAEBE und W. KNECHT, Liebigs Ann. Chem. 202, 27 [1880]; V. MERZ und W. WEITH, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 2869, dort S. 2875 [1883]; YU. S. ZAL'KIND und M. E. KOMARENKO, J. angew. Chem. (russ.) 12, 1134 [1939]; C. A. 34, 3266 [1940].

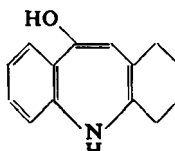
von etwas konz. Salzsäure verschmolzen (ohne Säurezusatz tritt keine Reaktion ein), so wird unter Austritt von nur einem Mol. Wasser das gelbliche Aminodiketon XX vom Schmp. 101–102° gebildet. Ein Ringschluß zu XXI oder XXII tritt nicht ein.



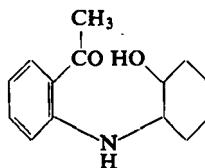
XX



XXI



XXII



XXIII

XX ist in verd. Säuren löslich und liefert ein Monoxim und Mono-dinitrophenylhydrazon. Das Infrarotspektrum des Monoxims (KBr) zeigt eine NH-Bande bei 3279/cm (3.05 μ) sowie Banden bei 1715/cm (5.83 μ) und 1642/cm (6.09 μ), von denen die eine der Carbonylfunktion, die andere der C=N-(Oxim)-Gruppe zugeordnet werden kann.

XX nimmt bei der Hydrierung mit Platin in Äthanol 1 Mol. Wasserstoff auf unter Bildung einer intensiv gelben Dihydroverbindung (XXIII). Diese verhält sich spektroskopisch (UV) wie *o*-Amino-acetophenon; es ist somit die Ketogruppe des Cyclohexanonrings reduziert worden.

Daß der Ringschluß im Sinne einer Bischler-Synthese ausbleibt, hängt offenbar mit der deaktivierenden Wirkung der Acetylgruppe in XX zusammen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir für eine Beihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

2.4.6.8-Tetrabrom-10.11-dihydro-5-dibenz[*b,f*]azepin (V): 515 mg IV, in 30 ccm Eisessig gelöst, wurden mit einer Lösung von Brom in Eisessig (1 : 1 Vol.) versetzt, bis die Bromfarbe bestehen blieb. Unter Entwicklung von Bromwasserstoff schieden sich farblose Nadeln ab, die nach 1 Stde. isoliert und aus verd. Dioxan umkristallisiert wurden (0.9 g = 66% d. Th.). Schmp. 153°. Kein Verlust bei 70°/Hochvak.

$C_{14}H_9Br_4N$ (510.9) Ber. C 32.91 H 1.78 Br 62.56 Gef. C 33.50 H 2.09 Br 61.20

UV-Absorptionsspektrum (in Methanol) (vgl. Abbild. 6): λ_{max} 234 m μ , $\log \epsilon$ 3.95; λ_{max} 295 m μ , $\log \epsilon$ 4.38.

Das Tetrabromderivat V löst sich in Dioxan und Pyridin, mäßig in Chloroform, in anderen Lösungsmitteln schwer bis sehr schwer. Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von 1 Tropfen konz. Salpetersäure oder wenig Natriumnitrat sofort tiefviolett-rot.

Bromierungsversuche in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff ergeben ebenfalls V.

Entbromung: 1.5 g Tetrabromverbindung V wurden mit 15 g Palladium⁸⁾ auf Calciumcarbonat + 50 ccm Äthanol. Kalilauge (10-proz.) + 20 ccm Hydrazinhydrat in 100 ccm Äthanol 1 Stde. gekocht (Rückfluß). Nach Filtrieren und Einengen gewann man bromfreies *o,o'*-Imino-dibenzyl vom Schmp. 110°. Positive Diphenylaminreaktion mit Salpeter/Schwefelsäure.

Durch 8stdg. Kochen mit Phenylhydrazin oder Chinolin wurde aus V kein Brom abgespalten.

*) Schmelzpunkte unkorrigiert in Schwefelsäure.

Ein Versuch der zusätzlichen Bromierung von V mit *N*-Bromsuccinimid analog wie zur Darstellung von VI (s. unten) mißlang. Es wurde nur wieder V isoliert.

2.8-Dibrom-10.11-dihydro-5-dibenz[*b,f*]azepin (VI): 3 g IV wurden in 100 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff mit 6 g *N*-Bromsuccinimid (2.1 Mol pro Mol Base) + 60 mg *Dibenzoylperoxyd* 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. (Nach 5 Min. Farbumschlag von Blaugrün nach schmutzig Braun). Nach Filtrieren sowohl der heißen als auch erkalteten Lösung wurde zur Trockne gebracht und der dunkle harzige Rückstand in Benzol über Aluminiumoxyd filtriert. Aus dem rotbraunen Eluat nach Einengen farblose Nadeln vom Schmp. 167° (Dunkelgrünfärbung; aus Cyclohexan). Kein Verlust bei 70°/Hochvak. Ausb. 25–30% d. Th.

$C_{14}H_{11}Br_2N$ (353.0) Ber. C 47.64 H 3.59 N 3.97 Gef. C 47.70 H 3.14 N 3.96

Konz. Schwefelsäure löst blaßgrün, auf Zusatz von konz. Salpetersäure vorübergehend violett bis blau, dann tiefrot.

Durch Kochen mit Phenylhydrazin konnte kein Brom abgespalten werden.

4.6.8-Tribrom-10.11-dihydro-5-dibenz[*b,f*]azepin-chinonimin-(2.5) (VII): 897 mg V, in 15 ccm konz. Schwefelsäure (tiefgrün) gelöst, wurden tropfenweise mit konz. Salpetersäure versetzt, bis eine tief violettrote Färbung entstand (etwa 4–5 Tropfen HNO_3). Man ließ 10 Min. stehen und goß dann auf 200 g Eis. Der gebildete rote Niederschlag (1.02 g) wurde mit Wasser säurefrei gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: Tiefrote Nadeln, deren Schmp. dabei von 147–149° auf 152–153° anstieg. Verlust bei 70°/Hochvak. 3.6%.

$C_{14}H_8Br_3NO$ (446.0) Ber. C 37.70 H 1.81 Br 53.76 N 3.14

Gef. C 38.01 H 2.17 Br 53.49 N 3.43

Mol.-Gew. 405; 445 (nach RAST in Campher)

Das Tribromchinonimin VII ist mäßig löslich in organischen Mitteln, so auch in Äther (tiefrot), unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren. Mit 10-proz. äthanol. Natronlauge tritt beim Erwärmen Zersetzung ein. Konz. Schwefelsäure löst permanganatfarben, im Verlauf von 24 Stdn. grün werdend. Verdünnen der frisch hergestellten schwefelsauren Lösung mit Wasser fällt das Ausgangsmaterial. Konz. Salpetersäure löst rot, dann zunehmend gelb, besonders in der Wärme. Konz. Salzsäure löst nicht, nach Zusatz des gleichen Vol. Äthanol jedoch mit roter Farbe, die beim Erwärmen verschwindet.

Die äthanol. Lösung von VII wird durch schweflige Säure nicht entfärbt, sofort jedoch mit Natriumdithionit oder Natriumborhydrid.

4.6.8-Tribrom-2-hydroxy-10.11-dihydro-5-dibenz[*b,f*]azepin (VIII): 1 mMol VII wurde in methanol. Lösung nach und nach mit 1 mMol Natriumborhydrid versetzt (Entfärbung). Nach etwa 1 Stde. wurde mit Wasser verdünnt und bei 0° kristallisieren gelassen: Blau-grünliche Nadeln vom Schmp. 144–145° (aus verd. Äthanol). Verlust bei 70°/Hochvak. 0.32%.

$C_{14}H_{10}Br_3NO$ (448.0) Ber. C 37.53 H 2.25 Gef. C 37.78 H 2.42

UV-Absorptionsspektrum (in Methanol) (vgl. Abbild. 6): λ_{\max} 294 m μ , $\log \epsilon$ 4.25.

VIII löst sich in Methanol rotstichig blau, in Chloroform rot. Konz. Schwefelsäure löst hellblau, nach Salpetersäurezusatz tiefrot; Salzsäure löst nicht. Wenig konz. Salpetersäure gibt eine Blaufärbung, ein Überschuß eine Rotfärbung. Aus der verdünnten äthanol. Lösung scheiden sich nach Zusatz von $HCl + FeCl_3$ alsbald rote Nadeln ab, mäßig löslich in Äther, identisch mit VII. Kalte verdünnte Natronlauge löst nicht.

Auch durch Reduktion mit Natriumdithionit wurde VIII aus VII erhalten (Misch-Schmp. 144°).

10.11-Dihydro-5-dibenz[*b,f*]azepin-chinonimin-(2.5) (IX): 1 g *o,o'*-Imino-dibenzyl (IV), in 100 ccm Aceton gelöst, wurde auf einmal unter Umschütteln mit 3 g Kalium-nitrosodisulfonat

in 175 ccm Wasser und 25 ccm $m/6$ Na_2HPO_4 versetzt (Farbumschlag nach Rotbraun und Abscheidung von wenig Öl). Die Lösung wurde klar filtriert und dann der größte Teil des Acetons i. Vak. entfernt. Als bald kristallisierten braunrote Nadeln (80% d. Th.); aus Benzin (Sdp. 80–110°) Prismen vom Schmp. 101°. Kein Verlust bei 70°/Hochvak.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$ (209.2) Ber. C 80.36 H 5.30 N 6.69 Gef. C 80.36 H 5.47 N 6.66, 6.81

Das in organischen Mitteln nur mäßig lösliche *Chinonimin IX* gibt keine Diphenylaminreaktion mit Salpeter/Schwefelsäure. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure wird rasch dunkel. Schweflige Säure und Dithionit entfärben sofort. Keine Reaktion mit Eisen(III)-chlorid.

2-Hydroxy-10.11-dihydro-5-dibenz[b,f]azepin (X): 1 mMol *IX* wurde in Methanol anteilweise mit 1 mMol *Natriumborhydrid* versetzt (Entfärbung). Nach 1 Stde. wurde mit Wasser verdünnt und zur Kristallisation in Eis gestellt. Der schmutzig-graue Niederschlag wurde aus verd. Methanol wiederholt umkristallisiert: Farblose, metallisch glänzende Blättchen vom Schmp. 159° (Dunkelfärbung). Kein Verlust bei 70°/Hochvak.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ (211.2) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.63
Gef. C 79.33, 79.48 H 6.12, 6.16 N 6.52, 6.80

Äthanol löst gelb, Eisen(III)-chlorid gibt eine Braunfärbung, in Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure eine Grünfärbung. Konz. Salpetersäure löst blau, zunehmend grünlich, im Überschuß rot. Auch konz. Salzsäure löst blau; die Färbung ist hier beständiger als in konz. Salpetersäure.

X wird auch durch Reduktion von *IX* mit Natriumdithionit erhalten.

Dehydrierungsversuche am o.o'-Imino-dibenzyl

a) *Mit Nitrobenzol*: 200 mg *o.o'*-Imino-dibenzyl wurden mit 20 ccm Nitrobenzol 8–10 Stdn. gekocht. Nach Entfernung des Nitrobenzols i. Vak. wurde der Rückstand in Benzol über Aluminiumoxyd filtriert. Aus dem schwach gelben Eluat kristallisierte die Ausgangssubstanz.

b) *Mit elementarem Schwefel*: 195 mg *o.o'*-Imino-dibenzyl wurden mit 32 mg Schwefel (stöchiometr. Menge) langsam auf 200° erhitzt, 2 Stdn. bei 200° belassen und noch 1 Stde. bei 230–240° gehalten. Die erkaltete kristalline Schmelze wurde in Benzol über Aluminiumoxyd filtriert. Aus dem Eluat kristallisierte Ausgangsmaterial.

c) *Mit Bleitetraacetat in Benzol*: 585 mg *o.o'*-Imino-dibenzyl, in 30 ccm Benzol gelöst, wurden nach und nach mit 1.33 g Bleitetraacetat versetzt (Dunkelfärbung, Niederschlag von Bleidiacetat). Nach Stehenlassen über Nacht wurde filtriert und in Benzol über Aluminiumoxyd gereinigt. Aus dem Eluat kristallisierte Ausgangsmaterial.

d) *Mit Chloranil in Xylol*: 585 mg *o.o'*-Imino-dibenzyl wurden mit 738 mg Chloranil in trockenem Xylol 12 Stdn. gekocht (sofortige Grünfärbung). Der gebildete schwarze Niederschlag war sehr schwer löslich; die sehr verdünnte alkalische Lösung war rötlich gefärbt. Durch chromatographische Reinigung konnte weder Ausgangsmaterial noch eine andere einheitliche Verbindung erhalten werden.

1.2.3.6.7.8-Hexabrom-carbazol (XIX): 3.5 g *1.2.3.6.7.8.10.13-Octahydro-carbazol* wurden in 35 ccm Eisessig nach und nach mit 10 ccm *Brom* versetzt. Nach Erwärmen auf dem Wasserbad (15 Min.) wurde der gebildete gelbe Niederschlag isoliert. Farblose seidige Nadeln (aus Eisessig oder Chloroform) vom Schmp. 295–300° (Verkohlen). Kein Verlust bei 70°/Hochvak.

$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_6\text{N}$ (640.6) Ber. C 22.50 H 0.74 Br 74.84 Gef. C 23.16 H 0.78 Br 74.25

Von organischen Mitteln lösen nur Dioxan und Pyridin. Die Lösung in viel Methanol oder Eisessig gibt mit Kaliumjodid und Schwefelsäure keine Jodausscheidung. Die konz. schwefelsaure Lösung zeigt mit konz. Salpetersäure eine flüchtige Blaufärbung.

Carbazol aus 1,2,3,6,7,8-Hexabrom-carbazol: 650 mg XIX wurden in 100 ccm Äthanol suspendiert und mit 20 g Palladium⁸⁾ auf Calciumcarbonat + 20 ccm 24-proz. Hydrazinhydratlösung in Gegenwart von 100 ccm 10-proz. äthanol. Kaliumhydroxyd (frisch bereitet und durch den Kühler zugetropft) 2–3 Stdn. gekocht. Dann wurde filtriert und das Filtrat zur Trockne gebracht. Der mit Wasser gewaschene Rückstand (120 mg) wurde zweimal sublimiert (760 Torr). Das isolierte Produkt war nach Schmp., Misch-Schmp. (240–241°) und Farbreaktionen mit *Carbazol* identisch. Beilstein-Probe negativ.

Kondensation von o-Amino-acetophenon mit 2-Hydroxy-cyclohexanon-(1)

o-Amino-acetophenon: 16.5 g *o-Nitro-acetophenon* (0.1 Mol) wurden in 100 ccm Äthanol mit 250 mg Palladium²⁵⁾ auf Bariumsulfat und *Wasserstoff* bei 20°/760 Torr hydriert. *o-Amino-acetophenon* fiel in 93-proz. Ausbeute nach Destillieren bei 130–132°/13 Torr an.

2-[*o*-Acetyl-anilino]-cyclohexanon-(1) (XX): 12 g *o-Amino-acetophenon* wurden mit 10 g 2-Hydroxy-cyclohexanon-(1) 20–25 Min. auf 135–140° (Badtemperatur) erhitzt. Die gelbe Schmelze schied nur wenig Wasser ab. Nun wurden 3–5 Tropfen konz. Salzsäure hinzugefügt, wobei reichlich Wasser herausdestillierte. Nach weiteren 15 Min. bei 140° wurde erkalten gelassen und die erstarrte Schmelze aus Methanol (Aktivkohle) umkristallisiert: 14 g (75% d. Th.) gelbe Prismen vom Schmp. 101–102°: Kein Verlust bei 60°/Hochvak.

C₁₄H₁₇NO₂ (231.3) Ber. C 72.70 H 7.41 N 6.06 Gef. C 71.89 H 7.48 N 5.94

XX ist leicht löslich in konz. Salzsäure (rosa); beim Verdünnen scheidet sich wieder die ursprüngliche Base ab (Schmp. 100°). Beilstein-Probe negativ. 2*n* HCl löst etwas schwerer (gelb) als 10*n* HCl. Mit methanol. Kaliumhydroxyd tritt anscheinend keine Reaktion ein, während Natriumäthylat in absol. äthanol. Lösung eine Rotfärbung gibt. Methylketon-Nachweis mit Nitroprussidnatrium nach FEIGL²⁶⁾ positiv (blaugrün).

Oxim: Aus 66-proz. Methanol mit Hydroxylaminsalz + Natriumacetat nach Kochen gelbe Nadeln vom Schmp. 157–158° (aus Methanol). Kein Verlust bei 70°/Hochvak.

C₁₄H₁₈N₂O₂ (246.3) Ber. C 68.25 H 7.69 N 11.17 Gef. C 68.27 H 7.37 N 11.37

2,4-Dinitrophenylhydrazon: XX, in Methanol gelöst, ergab mit einer verd. salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin orangegelbe Nadeln vom Schmp. 209–210° (aus Benzol). Kein Verlust bei 70°/Hochvak.

C₂₀H₂₁N₅O₅ (411.1) Ber. N 17.04 Gef. N 17.00

2-[*o*-Acetyl-anilino]-cyclohexanol-(1) (XXIII): 3 g XX nahmen, in 75 ccm warmem Äthanol gelöst, in Gegenwart von 75 mg Platindioxyd etwa 380 ccm *Wasserstoff* auf. Das Reaktionsprodukt wurde aus Äthanol/Wasser (1 + 1) zu gelben derben Prismen vom Schmp. 115–116° umkristallisiert. Kein Verlust bei 60°/Hochvak.

C₁₄H₁₉NO₂ (233.3) Ber. C 72.07 H 8.21 N 6.00 Gef. C 71.85 H 8.32 N 6.25, 6.29

UV-Absorptionsspektrum (in *n*/₁₀ methanol. NaOH): λ_{max} 232, 261 und 385 mμ.

Verd. Salzsäure löst fast farblos. Mit Nitroprussidnatrium²⁶⁾ (Reaktion auf Methylketone) schwache Grünfärbung.

Phenylhydrazon: Mit frisch dest. Phenylhydrazin in Eisessig (1 + 1) ergab die verd. äthanol. Lösung von XXIII nach 2stdg. Kochen gelbliche Nadeln vom Schmp. 160–165°. Nach Umlösen aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 169°. Kein Verlust bei 70°/Hochvak.

C₂₀H₂₅N₃O (323.4) Ber. C 74.28 H 7.79 N 12.94 Gef. C 73.91 H 7.79 N 12.85, 12.97

²⁵⁾ C. WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst, 2. Aufl., S. 158, Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1948.

²⁶⁾ F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., S. 396, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1938.