

7a-Methyl-1^{3a}-tetrahydro-indanon-(5) (V): In Anlehnung an l.c.⁴⁾ aus *1-Methyl-cyclopentanon-(2)*, Natriumamid und *4-Diäthylamino-butanon-(2)-jodmethyle*⁸⁾, das aus der Mannich-Verbindung mit Methyljodid nahezu quantitativ entstand. Das Rohprodukt V wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und sorgfältig destilliert. Sdp.₂₀ 123–127°, n_D^{20} 1.4952, Ausb. bei 1/2 molarem Ansatz 25–38% d. Th. Das blaßgelbe, wasserdampfflüchtige Öl entfärbte sofort Kaliumpermanganat-Lösung, addierte Brom und gab mit konz. Schwefelsäure eine blauviolette Halochromie.

$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39

Gef. C 79.85 H 9.50 Mol.-Gew. (aus Oximzahl) 171.8

2,4-Dinitro-phenylhydrazone von V: Rote Prismen vom Schmp. 154° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{18}N_4O_4$ (330.4) Ber. C 58.17 H 5.49 N 16.96 Gef. C 58.20 H 5.70 N 17.30

7a-Methyl-1^{3a,5}-dihydro-indan (VI): In absoluter ätherischer Lösung durch Reduktion des Ketons V mit LiAlH₄ und Dehydratisierung des nichtisolierten Alkohols i. Vak., durch Erhitzen oder durch azeotrope Destillation mit Benzol. Farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft braun verfärbte und verharzte. Ausb. nahezu quantitativ. Das frisch destillierte Produkt gab mit Brom/Chloroform intensive über Grün nach Blauviolettt gehende Verfärbungen.

$C_{10}H_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.07 H 10.50

⁸⁾ Vgl. l.c.⁴⁾ und Org. Syntheses 37, 18 [1957].

STIG VEIBEL und SONJA FILA HROMADKO*

Notiz über Derivate des 6.8a-Diaza-benzo[*h*]azulens

Aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität Kopenhagen

(Eingegangen am 7. Juli 1960)

Herrn Professor Dr. W. Treibs zu seinem 70. Geburtstag herzlichst gewidmet

Die aus *o*-Phenyldiamin und Acetylacetone bzw. Benzoylacetone entstehenden Diazepine wurden mit Oxalsäure-diäthylester nach CLAISEN zu tiefroten Substanzen kondensiert, die als Derivate des 6.8a-Diaza-benzo[*h*]azulens erkannt wurden.

Beinahe in allen in den letzten Jahren beschriebenen Diaza-azulen¹⁾ befinden sich die Stickstoffatome im Fünfring. Diaza-azulene mit beiden Stickstoffatomen im 7-gliedrigen Ring sind u. W. noch nicht bekannt; wir möchten deshalb kurz die Synthese von zwei dieser Substanzen, und zwar des 1.2-Dihydro-1.2-dioxo-5-methyl-benzo[*h*]-6.8a-diaza-azulens und des 1.2-Dihydro-1.2-dioxo-5-phenyl-benzo[*h*]-6.8a-diaza-azulens mitteilen.

Seit den Arbeiten von THIELE und Mitarb.^{2,3)} weiß man, daß β -Diketone sich leicht mit *o*-Diaminen zu Benzo[*b*]diazepinen kondensieren. Aus Acetylacetone und *o*-Phenyldiamin

* Ständige Adresse: Forschungs-Abteilung der Pharmazeutisch-Chemischen Fabrik Pliva, Zagreb, Jugoslawien.

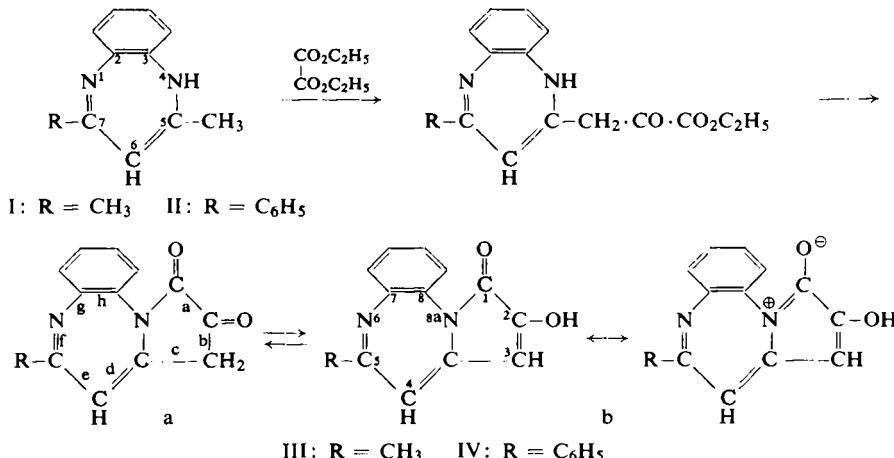
¹⁾ T. NOZOE in D. GINSBURG, Non-Benzenoid Aromatic Compounds, p. 431 ff., Interscience, New York 1959.

²⁾ J. THIELE und G. STEIMMIG, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 955 [1907].

³⁾ G. STEIMMIG, Dissertat. Univ. Straßburg 1908.

entsteht so 5,7-Dimethyl-benzo[*b*]-1,4-diazepin (I), aus Benzoylaceton und *o*-Phenyldiamin 5-Methyl-7-phenyl-benzo[*b*]-1,4-diazepin (II).

Im hiesigen Laboratorium wird seit einiger Zeit untersucht, ob die Methylgruppe als Substituent in verschiedenen heterocyclischen Systemen eine Claisen-Kondensation mit Diäthyl-oxalat unter Bildung eines heterocyclisch substituierten Brenztraubensäureesters eingehen kann. Dies gelang mit I und II. Die Reaktionsprodukte hatten aber nicht die erwarteten Eigenschaften eines substituierten Brenztraubensäureesters; in beiden Fällen wurde 1 Mol. Äthanol abgespalten, wodurch unter Cyclisierung die Diaza-azulene III und IV entstanden:



I ist, wie von STEIMMIG³⁾ angegeben, eine starke Base. Untersuchungen über die Basenstärke dieser und ähnlicher Diazepine sind im Gang.

III ist tiefrot und zersetzt sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen, was mit der polaren Struktur IIIb vereinbar ist.

Eine vorläufige Untersuchung der IR-Spektren von III und IV ließ erkennen, daß in III zwei benachbarte Carbonylgruppen und eine benachbarte Methylengruppe vorhanden sind, was mit Formel IIIa übereinstimmt. Im IR-Spektrum von IV ist die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe deutlicher erkennbar als im Spektrum von III.

Die Untersuchung dieser Substanzen wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

STATENS ALMINDELIGE VIDENSKABSFOND wird für die finanzielle Unterstützung der Arbeit gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*5,7-Dimethyl-benzo[*b*]-1,4-diazepin (I)* wurde wie üblich aus *o*-Phenyldiamin und Acetyl-aceton hergestellt. Das tiefviolette Diazepiniumchlorid wurde aus Wasser umkristallisiert.

20.8 g Diazepiniumchlorid wurden in 1000 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm 10 n NaOH versetzt. Die violette Farbe verschwand, die entstandene gelbe Flüssigkeit wurde filtriert und dann durch Zusatz von 10 n NaOH etwa 1 l alkalisch gemacht. Hierbei fiel die freie Base I aus (Ausb. 82% d. Th.), die aus Äther oder besser aus Äthanol umkristallisiert wurde (Ausb. 75–80% d. Th.); Schmp. 131–132°, übereinstimmend mit STEIMMIG³⁾.

*5-Methyl-7-phenyl-benzo[*b*]-1,4-diazepin (II)* wurde gleichfalls nach STEIMMIG³⁾ aus *o*-Phenyldiamin und Benzoylaceton hergestellt. Schmp. 87–88°, übereinstimmend mit STEIMMIG³⁾.

*1,2-Dihydro-1,2-dioxo-5-methyl-benzo[*h*]-6,8-a-diaza-azulen (III):* Eine Lösung von 39.1 g (1 Mol) Kalium in einer Mischung von 200 ccm absol. Äthanol und 125 ccm wasserfreiem Äther wurde mit 125 ccm wasserfreiem Äther und 73 g (0.5 Mol) *Oxalsäure-diäthylester* versetzt und 15–20 Min. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Alsdann wurde eine Lösung von 72.5 g (0.42 Mol) *I* in 110 ccm absol. Äthanol zugefügt und die Mischung einige Stunden im Eisschrank stehengelassen. Da das hierbei abgeschiedene Kaliumsalz wegen seiner feinkristallinen Form nur schwierig abzufiltrieren war, wurde es durch Zusatz von 425 ccm Wasser aufgelöst. Zugabe von 27.1 ccm (0.47 Mol) Eisessig bewirkte die sofortige Ausscheidung einer roten Substanz, welche abfiltriert und mit Äthanol und Wasser (hierin ist die Substanz unlöslich) gewaschen wurde. Roh-Ausbeute an *III* etwa 40% d. Th. Man löste in Dimethylformamid und füllte wieder mit Äthanol oder Wasser. Ausb. 32% d. Th.; durch Umkristallisieren aus Dimethylformamid erhält man nur schlechte Ausbeuten. Die Substanz zersetzt sich ohne zu schmelzen.

$C_{13}H_{10}N_2O_2$ (226.2) Ber. C 69.01 H 4.46 N 12.39 Gef. C 68.50 H 4.71 N 12.38 *)

*1,2-Dihydro-1,2-dioxo-5-phenyl-benzo[*h*]-6,8-a-diaza-azulen (IV)* wurde aus *II* analog der Darstellung von *III* hergestellt und gereinigt. Auch diese Substanz zersetzt sich beim Erwärmen ohne zu schmelzen.

$C_{18}H_{12}N_2O_2$ (288.3) Ber. N 9.72 Gef. N 9.93 *)

Die IR-Spektren wurden von cand. pharm. INGER GRETHE KROGH ANDERSEN mit einem Beckman IR 2 Spektrophotometer in Kaliumbromid aufgenommen. Wir möchten auch hier für diese Hilfe danken.

*) Mikroanalysen durch Herrn PREBEN HANSEN, Chemisches Laboratorium der Universität Kopenhagen.

© Verlag Chemie, GmbH, 1960

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München.
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnnummer 3635 · Fernschreiber 04 65516 chemieverl whn.

Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimerstr.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte, auch die der Übersetzung sowie der photomechanischen Wiedergabe sind vorbehalten. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190,— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlstraße 21, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 145314, Berlin-West Nr. 7430, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Dresdner Bank AG., Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahrs. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.