

WALTER RIED und AKHILESWAR SINHARAY¹⁾Über heterocyclische Siebenringsysteme, XV²⁾Zur Kenntnis des Bi-[5*H*-dibenzo[*d,f*][1.3]diazepinyl-(6)]

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

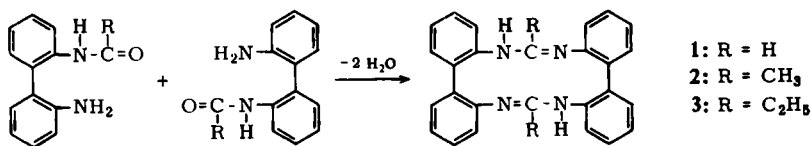
(Eingegangen am 5. Mai 1965)

Für die von *Ried* und *Storbeck*³⁾ als 14-gliedrige Ringsysteme angenommenen thermischen Kondensationsprodukte aus *o*-Amino-*o*'-acylamino-biphenyl wird die Konstitution Bi-[5*H*-dibenzo[*d,f*][1.3]diazepinyl-(6)] durch direkte Synthese aus *o,o*'-Diamino-biphenyl und Oxaldiimidsäureester bewiesen.

Bei der Einwirkung von Chloracetimidsäure-äthylester-hydrochlorid auf *o,o*'-Diamino-biphenyl in methanolischer Lösung erhält man außer *o*-Amino-*o*'-chloracetamino-biphenyl in geringer Ausbeute ein leuchtend gelbes Nebenprodukt, dem nach Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung die Summenformel C₂₆H₁₈N₄ zukommt²⁾. Dasselbe Nebenprodukt erhält man ebenfalls in geringer Menge, wenn man Hydroxyacet-, Benzoyloxyacet- und *p*-Toluolsulfonyloxyacetimidsäure-äthylester-hydrochlorid mit *o,o*'-Diamino-biphenyl in methanolischer Lösung umsetzt²⁾.

Das überraschende Auftreten des gleichen Nebenprodukts bei Umsetzungen verschiedener Imidsäureester-hydrochloride mit *o,o*'-Diamino-biphenyl verlangte eine genauere Untersuchung dieses Stoffes.

Ried und *Storbeck*³⁾ versuchten, *o*-Amino-*o*'-formylamino-, *o*-Amino-*o*'-acetamino- und *o*-Amino-*o*'-propionamino-biphenyl thermisch intramolekular zu Diazepinen zu kondensieren. Sie erhielten dabei neben entacyliertem Ausgangsmaterial leuchtend gelbe Verbindungen, für die sie durch intermolekulare Kondensation 14-gliedrige Ringe postulierten.



Als Konstitutionsbeweis wurde außer Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen ein Abbau dieser Produkte angeführt, der in einem Schritt zum *o,o*'-Diamino-biphenyl zurückführt. Von dem Produkt 3 wurde jedoch wegen Substanzmangel weder Analyse noch Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt. Da die in ihrer Konstitution nicht eindeutig gesicherten Verbindungen 1 (4.5; 6.7; 11.12; 13.14-Tetra-benzo-1.3.8.10-tetraaza-cyclotetradeca-hexaen-(2.4.6.9.11.13)), 2 (2.9-Dimethyl-) und

¹⁾ A. *Sinharay*, Teil der Dissertat., Univ. Frankfurt a. M. 1965.

²⁾ XIV. Mitteil.: W. *Ried* und A. *Sinharay*, Chem. Ber. **98**, 3523 (1965), vorstehend.

³⁾ W. *Ried* und W. *Storbeck*, Chem. Ber. **95**, 459 (1962).

3 (2.9-Diäthyl-Derivat) eine sehr große Ähnlichkeit mit dem gelben Nebenprodukt aus unseren neuen Versuchen zeigten, wurden sie nochmals überprüft.

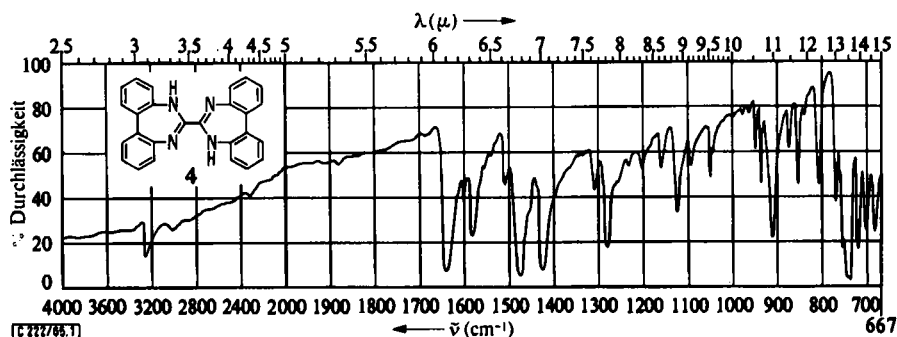
In der früheren Arbeit³⁾ werden folgende Angaben über die Substanzen 1 und 2 gemacht:

	Schmp.	Mol.- Gew. gef.	C	H	N
1 C ₂₆ H ₂₀ N ₄ (388.5)	282—284°	398	Ber. 80.39 Gef. 80.34	5.19 4.82	14.12 14.61
2 C ₂₈ H ₂₄ N ₄ (416.5)	285—287°	377 385	Ber. 80.74 Gef. 80.79 80.48	5.80 4.95 4.94	13.45 14.47 14.35

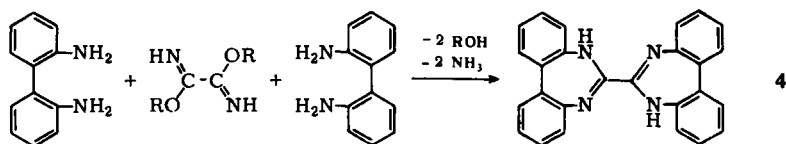
Trotz Doppelbestimmung bei Substanz 2 weichen der Wasserstoff- und Stickstoffwert von der Theorie so erheblich ab, daß eine Überprüfung wünschenswert erschien. Beachtenswert ist der geringe Unterschied zwischen den berechneten C-Werten von 1 und 2. Die für 2 gefundenen Molekulargewichte würden mit dem für 1 berechneten befriedigend übereinstimmen. Die angegebenen Schmelzpunkte für beide Verbindungen liegen sehr nahe beieinander. Durch die IR-Spektren beider Verbindungen wurde nunmehr ihre Identität erkannt. Wahrscheinlich ist auch die „2.9-Diäthylverbindung“ 3, von der nur der Schmelzpunkt von 276° und die leuchtend gelbe Farbe berichtet wurden, mit 1 und 2 identisch.

Die IR-Spektren von 1 und 2 sind überraschenderweise auch mit denen der gelben Nebenprodukte identisch. Um eine plausible Erklärung dafür zu finden, wurde die Synthese der Modellsubstanz 4 angestrebt. Diese besitzt die Summenformel C₂₆H₁₈N₄ und das Molekulargewicht 386.5 und sollte zu *o,o'*-Diamino-biphenyl hydrolysierbar sein.

Setzt man 1 Mol Oxaldiimidsäure-diäthylester mit 2 Mol *o,o'*-Diamino-biphenyl in Eisessig um, so entsteht ein leuchtend gelbes festes Produkt in praktisch quantitativer Ausbeute. Elementaranalyse und Molekulargewicht stimmen sehr gut mit den Werten für 4 überein. Das IR-Spektrum (Abbild.) zeigt die NH-Bande bei 3280 und die C=N-Bande bei 1650/cm. Diese Tatsachen reichen für den Beweis der Modellstruktur aus.

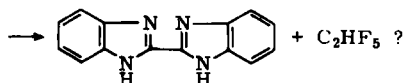
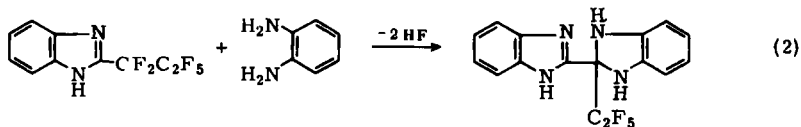
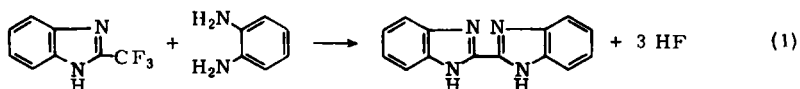


IR-Spektrum von Bi-[5H-dibenzo[d,f][1.3]diazepinyl-(6)] (4) aus *o,o'*-Diamino-biphenyl und Oxaldiimidsäure-diäthylester (1.5 mg in 250 mg KBr)



Nach Misch-Schmelzpunkt und IR-Spektrum ist diese Modells substanz mit den gelben Nebenprodukten aus eigenen Versuchen und auch mit den früher als 14-Ringe angenommenen Verbindungen identisch. Damit ist deren Struktur **4** durch direkte Synthese sichergestellt.

Ein vergleichbarer Fall wurde von Lane⁴⁾ im Jahre 1955 berichtet. Er versuchte, aus *o*-Phenylendiamin und *N*-[2-Hydroxy-äthyl]-trifluor-acetamid 2-Trifluormethyl-benzimidazol zu synthetisieren, konnte aber nur Bibenzimidazolyl-(2.2') erhalten. Er postulierte, daß zunächst gebildetes 2-Trifluormethyl-benzimidazol weiter mit *o*-Phenylendiamin zu Bibenzimidazolyl-(2.2') reagiert. Als Stütze für seine Vermutung setzte er 2-Trifluormethyl-benzimidazol, 2-Heptafluorpropyl-benzimidazol und andere 2-Fluoralkylderivate des Benzimidazols mit *o*-Phenylendiamin in siedendem Äthylenglykol in Gegenwart von 2-Hydroxy-äthylamin als Säurefänger zu Bibenzimidazolyl-(2.2') um:

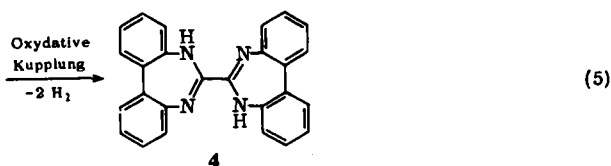
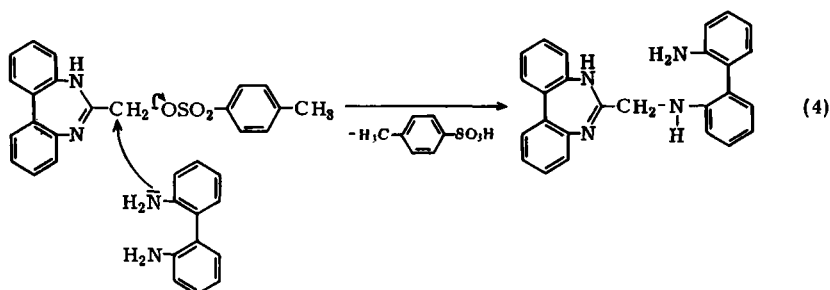
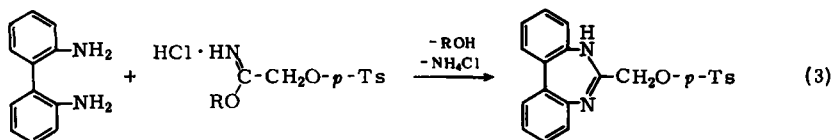


Den Reaktionsablauf im zweiten Beispiel (2) konnte Lane nicht beweisen, so daß er die Formulierung mit einem Fragezeichen versehen mußte.

Auch in unserem Fall könnte die Reaktion ähnlich verlaufen, wie am Beispiel der Umsetzung von *o,o'*-Diamino-biphenyl mit *p*-Toluolsulfonyloxycetamidsäureesterhydrochlorid gezeigt, wobei der Reaktionsweg in drei Abschnitte zerlegt wird:

Im ersten Reaktionsschritt (3) wird ein Sulfonester gebildet, der in der zweiten Stufe, unterstützt durch die benachbarte elektronenanziehende Amidin-Gruppierung, auf freies *o,o'*-Diamino-biphenyl alkylierend einwirkt, während sich die entbundene *p*-Toluolsulfonsäure mit dem Ammoniumchlorid aus der ersten Stufe zu Ammonium-*p*-toluolsulfonat umsetzt. Im dritten Schritt stabilisiert sich das Alkylierungsprodukt durch Dehydrierung (oxydative Kupplung) zum außerordentlich beständigen Bi-[5*H*-dibenzol[*d,f*][1.3]diazepinyl-(6)]. Tatsächlich konnte bei der Reaktion das Ammo-

⁴⁾ E. S. Lane, J. chem. Soc. [London] 1955, 534.



niumsalz der *p*-Toluolsulfonsäure isoliert werden, was mit dem geforderten Weg in schöner Übereinstimmung ist.

Wir danken aufrichtig dem *Fonds der Chemischen Industrie*, den *Farbwerken Hoechst AG*, insbesondere Herrn Dr. *H. Ruschig*, für die Förderung der Arbeit. A. S. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* ergebenst für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren in KBr wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21 (NaCl-Prisma) aufgenommen.

Bi-[5H-dibenzo[d.f][1.3]diazepinyl-(6)] (4)

a) 9.22 g (50.0 mMol) *o,o'*-Diamino-biphenyl in 40 ccm Eisessig werden schnell mit 3.60 g (25.0 mMol) Oxaldiimidsäure-diäthylester gemischt. Die Lösung färbt sich rot, und innerhalb weniger Sek. scheiden sich unter starker Erwärmung leuchtend gelbe Blättchen ab. Nach 30 Min. werden sie abgesaugt, mit wenig Eisessig und dann mit viel Methanol gewaschen. Das so erhaltene sehr reine Produkt kann aus Pyridin oder Toluol umkristallisiert werden. Man erhält orangefarbene Nadeln. Ausb. 9.3 g (92%); Schmp. 285–286°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (386.5) Ber. C 80.81 H 4.69 N 14.50

Gef. C 81.00 H 4.60 N 14.35 Mol.-Gew. 363 (Mikro-Rast in Campher)

b) 3.7 g (20 mMol) *o,o'*-Diamino-biphenyl werden in 30 ccm Methanol mit 2.8 g (20 mMol) Glykolimidsäure-äthylester-hydrochlorid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die rötliche Lösung wird nach Stehenlassen über Nacht i. Vak. eingeengt, mit Wasser versetzt und das ausgefallene Harz mit wenig Methanol ausgekocht. Die ungelösten, leuchtend gelben Blättchen

kristallisieren aus Pyridin in orangefarbenen Nadeln. Ausb. 120 mg (3.1 %, bez. auf *o,o'*-Diamino-biphenyl); Schmp. 284–285°.

$C_{26}H_{18}N_4$ (386.5) Ber. C 80.81 H 4.69 N 14.50 Gef. C 80.74 H 4.69 N 14.32

c) 3.7 g (20 mMol) *o,o'*-Diamino-biphenyl in 30 ccm Methanol werden mit 5.6 g (20 mMol) *p*-Toluolsulfonyloxyacetimidsäure-methylester-hydrochlorid versetzt. Die sofort gelb gewordene Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluß 15 Min. gekocht und dann 3 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle werden von der dunklen Lösung abgesaugt. Aus Pyridin leuchtend gelbe Nadeln. Ausb. 100 mg (2.6 %, bez. auf *o,o'*-Diamino-biphenyl); Schmp. 285–286°.

Die Mutterlauge wird in einer Schale bei Raumtemperatur eingedunstet und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Die daraus erhaltenen farblosen wasserlöslichen Tafeln wurden durch Vergleich mit einer authent. Probe als Ammonium-*p*-toluolsulfonat erkannt. Ausb. 1.8 g (47 %, bez. auf *p*-Toluolsulfonyloxyacetimidsäure-methylester-hydrochlorid); zersetzt sich allmählich über 300°.

$NH_4]C_7H_7O_3S$ (189.2) Ber. C 44.43 H 5.86 N 7.40 S 16.94
Gef. C 44.69 H 5.88 N 7.25 S 16.65

[222/65]