

## CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

87. Jahrg. Nr. 12

S. 1801 – 1922

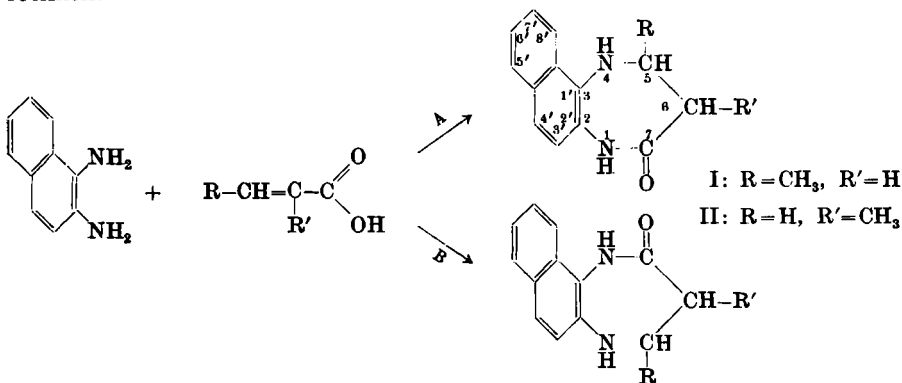
## 281. Walter Ried und Werner Höhne: Über heterocyclische Siebenringssysteme, II. Mitteil.\*): Synthesen kondensierter 7-gliedriger Heterocyclen mit 2 Stickstoff-Atomen\*\*)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 16. August 1954)

Es wird die Umsetzung von 4,5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin und Naphthylendiamin-(1.2) mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren,  $\beta$ -Ketosäureestern und 1.3-Diketonen beschrieben. Die dabei gewonnenen heterocyclischen Siebenringe mit 2 Stickstoff-Atomen werden katalytisch hydriert und die entstehenden sekundären cyclischen Amine nitrosiert.

In einer früheren Mitteilung\*) wurde gezeigt, daß sich *o*-Phenylendiamin mit Crotonsäure unter Bildung eines heterocyclischen Siebenringssystems mit 2 Stickstoff-Atomen umsetzt. Im Benzolkern symmetrisch substituierte *o*-Phenylendiamine, z. B. 4,5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin, reagieren analog unter Bildung einheitlicher Reaktionsprodukte. Bei asymmetrischer Substitution des Benzolringes ist ein Gemisch von isomeren Produkten zu erwarten. Als Modellreaktion hierfür haben wir die Umsetzung von Naphthylendiamin-(1.2) mit ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren (Methacrylsäure und Crotonsäure) gewählt. Je nachdem, ob die Aminogruppe in 1- oder 2-Stellung zuerst an die Doppelbindung der ungesättigten Carbonsäure angelagert wird, haben wir nach dem Lactamringschluß mit 2 isomeren Ringsystemen zu rechnen.



Crotonsäure läßt sich auf verschiedene Weise mit Naphthylendiamin zur Reaktion bringen. Durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Ölbad bei 180° wurden die besten Ausbeuten erzielt. Auch mehrstündiges Kochen

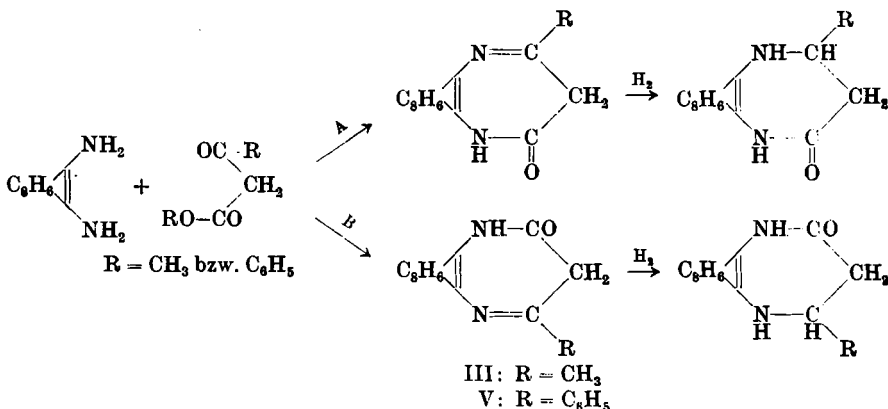
\*) I. Mitteil.: W. Ried u. G. Urlass, Chem. Ber. 86, 1101 [1953].

\*\*) Werner Höhne, Dissertat. Frankfurt a. M., 1953.

der Reaktionspartner in Xylol-Lösung oder Erwärmen in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad führt zu dem gewünschten Heterocyclus. Methacrylsäure dagegen liefert ausschließlich beim Erwärmen mit Naphthylendiamin in konz. Salzsäure in befriedigender Ausbeute das Hydrochlorid einer Verbindung, der wir die Konstitution des 6-Methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten-(2)-ons-(7)] (II) zuschreiben.

Bemerkenswert ist, daß bei beiden Reaktionen, wenn sie in Xylol oder in der Schmelze ausgeführt werden, neben dem gewünschten Heterocyclus noch ein rot gefärbtes, außerordentlich schwer lösliches Produkt in einer Ausbeute von etwa 20% auftritt, das vermutlich ein mehrfaches Eigenkondensationsprodukt des Naphthylendiamins darstellt. Die Analyse des Produktes stimmt gut auf die Summenformel  $C_{30}H_{24}N_2$ .

Um Aussagen über den Reaktionsmechanismus und die Konstitution des Endproduktes machen zu können, haben wir Naphthylendiamin-(1.2) mit  $\beta$ -Ketosäureestern umgesetzt. Bei der Verwendung von Acetessigester war nach Hydrierung des 7gliedrigen Heterocyclus' ein Produkt zu erwarten, das entweder mit dem Umsetzungsprodukt von Naphthylendiamin und Crotonsäure identisch oder isomer ist.

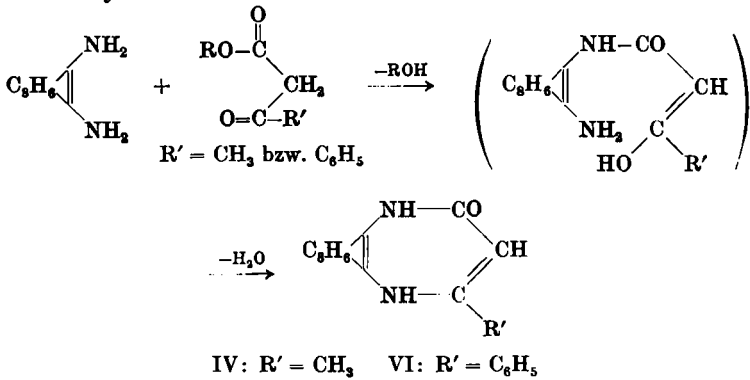


Der Kondensationsverlauf zwischen Naphthylendiamin-(1.2) mit  $\beta$ -Ketosäureester bestätigte in jeder Weise die Arbeiten von W. A. Sexton<sup>1)</sup>, der *o*-Phenylendiamin mit Acetessigester reagieren ließ. Wir erhielten in unserem Falle bei der Umsetzung mit Acetessigester in siedendem Toluol ein Gemisch aus 7-Methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptadien-on-(5)] (III bzw. IV) und 2-Acetonyl-naphthimidazol, das sich durch Extraktion mittels Äthers trennen ließ. Dabei machten wir die Beobachtung, daß bei Verwendung von frisch destilliertem Acetessigester, der nach Angaben von K. H. Meyer und V. Schoeller<sup>2)</sup> 72–78% Enolform enthält, bei gleichbleibender Gesamtausbeute der Anteil an III bzw. IV wesentlich erhöht ist. Auf Grund der Tatsache, daß die  $\alpha$ -Stellung in Naphthalinabkömmlingen reaktionsfreudiger als die  $\beta$ -Stellung ist, nehmen wir für die erwähnten Reaktionen folgenden Verlauf an: Acetessigester reagiert mit der  $\alpha$ -ständigen Aminogruppe des Naph-

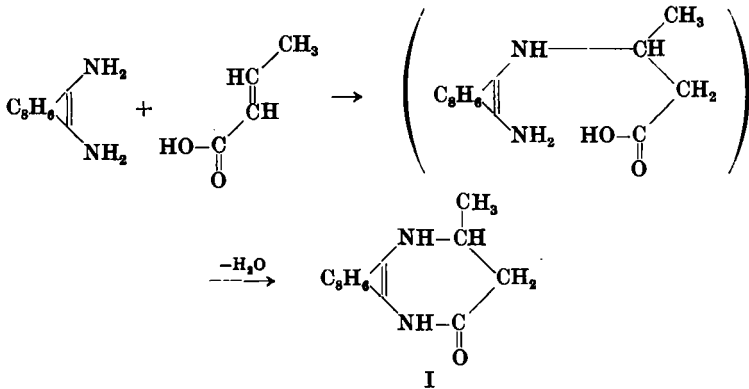
<sup>1)</sup> J. chem. Soc. [London] 1942, 303.

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1410 [1920].

thylen-diamins-(1.2) entsprechend der Auffassung von W. A. Sexton unter Bildung eines *N*-Acetyl-acet-Derivates, das sich sofort aus der Enolform heraus zu IV cyclisiert.



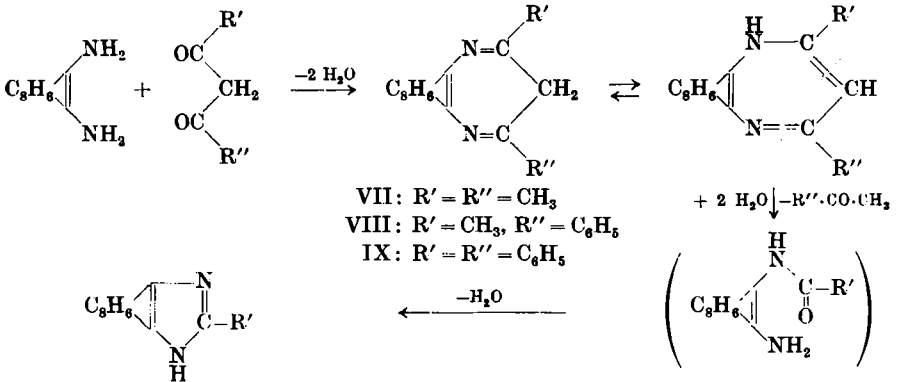
Bei der Verwendung von Crotonsäure findet primär Anlagerung der  $\alpha$ -ständigen Aminogruppe an die C=C-Doppelbindung zur  $\beta$ -[ $\alpha$ -Naphthylen-diamin-(1.2)]-buttersäure statt, die sich sofort unter Lactambildung zum 5-Methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten-(2)-on-(7)] (I) cyclisiert.



Auch die Tatsache, daß bei der Hydrierung von III bzw. IV ein von dem Kondensationsprodukt I aus Naphthylen-diamin-(1.2) und Crotonsäure verschiedenes, isomeres Produkt entsteht, spricht für das tatsächliche Vorliegen des postulierten Reaktionsablaufes. Versuche, durch Abbau der erhaltenen Produkte oder durch Aufspaltung des Lactamringes den eindeutigen Struktur-beweis zu liefern, hatten bisher keinen befriedigenden Erfolg. Verbindung III bzw. IV wandelte sich lediglich beim Kochen mit 4*n* HCl unter Abspaltung von Aceton in 2-Oxy-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] um.

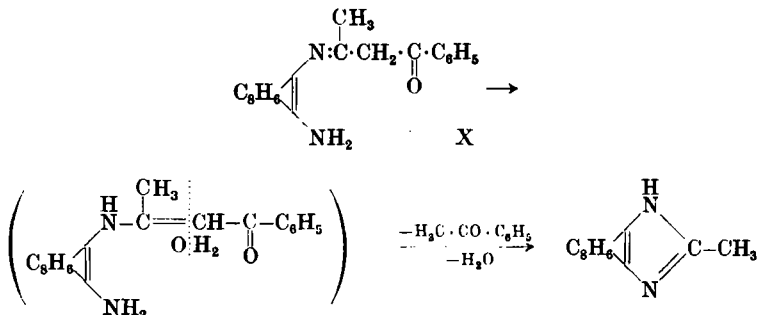
Mit Benzoylessigester wurde das erwartete 7-Phenyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptadien-on-(5)] (V bzw. VI) – allerdings in geringerer Ausbeute – erhalten. Infolge der stärkeren Enolisierung des Benzoylessigesters trat das ebenfalls erwartete 2-Acetophenyl-naphthimidazol nicht in bemerkenswerten Mengen auf.

Die Umsetzung von Naphthylen-diamin-(1.2) mit Acetylaceton, Benzoylaceton und Dibenzoylmethan entsprach in jeder Weise den Beobachtungen von J. Thiele und G. Steimig<sup>3)</sup>, die *o*-Phenylendiamin mit den genannten 1.3-Diketonen umgesetzt hatten.



Die 7gliedrigen Kondensationsprodukte fielen in der Kälte aus der essigsalzsaurer Reaktionslösung als Hydrochloride aus; sie erwiesen sich als ziemlich temperaturempfindlich. Bei Erwärmen mit Wasser über 50° entstehen farblose Lösungen, aus denen nach kurzem Aufkochen beim Abkühlen die Hydrochloride der substituierten Naphthimidazole auskristallisieren. Das Kondensationsprodukt aus Naphthylen-diamin-(1.2) und Acetylaceton spaltet dabei Aceton und das des Benzoylacetons Acetophenon ab. Die freien 7gliedrigen Basen dagegen zeichnen sich durch große Beständigkeit aus.

Bei der Umsetzung von Naphthylen-diamin-(1.2) mit Benzoylaceton konnten wir im Gegensatz zu den beiden anderen 1.3-Diketonen die vermutliche Zwischenstufe auf dem Wege der Siebenringbildung abfangen und daraus Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf und die Konstitution der Endprodukte ziehen. Läßt man die alkoholisch essigsaurer Lösung von Naphthylen-diamin-(1.2) mit Benzoylaceton kurze Zeit ohne Zusatz von konz. Salzsäure stehen, so erhält man eine Verbindung, deren Analyse und chemisches Verhalten für das Vorliegen des ringoffenen Monokondensationsproduktes X



<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 935 [1907].

sprechen. Die reaktionsfähige Aminogruppe in  $\alpha$ -Stellung des Naphthylen-diamins-(1.2) reagiert zuerst mit der weniger enolisierten Ketogruppe des Benzoyl-acetons unter Anilbildung. Saugt man dieses Monokondensationsprodukt nicht sofort ab, so geht es innerhalb von 4–5 Stdn. wieder in Lösung. Aus der stark nach Acetophenon riechenden Lösung läßt sich dann das 2-Methyl-naphthimidazol isolieren, das durch Hydrolyse des Monokondensationsproduktes unter Abspaltung von Acetophenon entstanden ist. Andererseits läßt sich das isolierte Monokondensationsprodukt X in Eisessig-Methanol-Lösung mit konz. Salzsäure in das Hydrochlorid von VIII umwandeln.

Um direkt 5-Methyl-7-phenyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptatrien] (VIII) zu erhalten, ist es erforderlich, zu der Reaktionslösung möglichst rasch unter Kühlung konz. Salzsäure hinzuzufügen. Diese bewirkt sofortige Kondensation zum 7gliedrigen Heterocyclus, der alsbald als Hydrochlorid auskristallisiert.

Die ungesättigten Siebenringsysteme aus Naphthylendiamin und  $\beta$ -Keto-carbonsäureestern sowie die aus Naphthylendiamin und 1.3-Diketonen wurden mit Raney-Nickel katalytisch hydriert. Die dabei entstehenden 1.4-Diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptene] bzw. -cycloheptenone ließen sich mittels Salpetriger Säure in die Dinitroso- bzw. Mononitroso-Verbindungen überführen.

Katalytisch erregter Wasserstoff eignete sich nicht für die Reduktion der Nitrosogruppen; sie wurden abgespalten und die Ausgangssubstanzen zurückerhalten. Zinkstaub und Eisessig greift dagegen die Nitrosogruppen leicht an. Das Zinkacetat wird mit Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat, welches das sehr leicht lösliche Reduktionsprodukt enthält, zeigt sich nicht nur Oxydationsmitteln gegenüber, wie Bromdampf, Wasserstoffperoxyd oder Natriumnitrit sehr empfindlich, sondern wird bereits durch den Luftsauerstoff rot gefärbt. Es gelang weder die Isolierung der Reduktionsprodukte in Substanz, noch die Erfassung definierter Oxydationsprodukte.

### Beschreibung der Versuche

4'.5'.7-Trimethyl-1.4-diaza-[benzo-1'.2':2.3-cyclohepten-(2)-on-(5)]: Das Gemisch aus 6.8 g 4.5-Dimethyl-1.2-diamino-benzol und 4.3 g Crotonsäure werden im Ölbad 1 Stde. auf 150° erhitzt. Nach etwa 25 Min. erstarrt die zunächst zähflüssige Schmelze kristallin. Nach weiteren 35 Min. wird das noch heiße Reaktionsprodukt mit 20 ccm Methanol versetzt. Aus der Lösung kristallisieren beim Erkalten 5.9 g (58.1% d. Th.) 4'.5'.7-Trimethyl-1.4-diaza-[benzo-1'.2':2.3-cyclohepten-(2)-on-(5)] aus. Es wird aus Essigester in kleinen derben Nadeln vom Schmp. 172° erhalten. Das Reaktionsprodukt ist löslich in verd. Säuren, Alkohol, Essigester und Dioxan. Es ist schwer löslich in Wasser und Alkaliläugen, unlöslich in Kohlenstofftetrachlorid, Benzol und Benzin.

$C_{12}H_{16}ON_2$  (203.3) Ber. C 70.90 H 7.44 N 13.79 Gef. C 70.87 H 7.63 N 13.78

5-Methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten-(2)-on-(7)] (I): 1. durch Kondensation in der Schmelze: Die Mischung aus 15.8 g Naphthylen-diamin-(1.2) und 8.6 g Crotonsäure wird im Ölbad etwa 40 Min. auf 180° erhitzt. Die noch heiße Schmelze wird alsdann mit 100 ccm Methanol versetzt. Verbindung I kristallisiert beim Abkühlen in kleinen hellgelben Nadeln vom Schmp. 215–217° in einer Ausbeute von 13.6 g (80.1% d. Th.) aus. Das Rohprodukt wird aus Testbenzin unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes, das daraus in langen, dünnen, farblosen Nadeln anfällt, liegt bei 226°. Es ist löslich in verd. Säuren,

Alkohol, Essigester und Dioxan; schwer bzw. unlöslich in Wasser, verd. Alkalilauge und Äther. In der Wärme ist es löslich in Benzin, Benzol und Kohlenstofftetrachlorid.

$C_{15}H_{12}ON_2$  (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38 Gef. C 74.30 H 6.46 N 12.54

2. durch Kondensation mit konz. Salzsäure: 15.8 g Naphthylendiamin-(1.2) und 8.6 g Crotonsäure werden in 100 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei scheidet sich ein violetter Niederschlag ab, der abgesaugt und getrocknet wird. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 22.5 g (85.5% d.Th., ber. für das Hydrochlorid). Das Salz ist praktisch unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus 19.7 g (0.075 Mol) des Salzes wird durch Digerieren mit halbkonzentriertem Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt. Sie scheidet sich als hellgelber voluminöser Niederschlag ab. Nach dem Trocknen beträgt die Ausbeute des Rohproduktes 9.6 g (56.6% d.Th.) vom Schmp. 205–208°, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Testbenzin unter Kohlezusatz auf 226° steigt. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhaltenen Produkt zeigt keine Erniedrigung.

3. Durch Kondensation in siedendem Xylol: 4.3 g Crotonsäure in 25 ccm Xylol läßt man im Laufe einer halben Stunde in die Lösung von 7.9 g Naphthylendiamin-(1.2) in 50 ccm Xylol eintropfen. Im Laufe einer weiteren halben Stunde werden 30 ccm Xylol abdestilliert. Dabei kristallisiert ein rotgefärbtes Produkt aus, dessen Gesamtmenge nach dem Abkühlen 7.4 g beträgt. Es wird durch zweimaliges Extrahieren mit Essigester von einem unlöslichen rotgefärbten Nebenprodukt befreit. Der Rückstand der Essigesterlösung wird aus Testbenzinen umkristallisiert. Ausb. an reinem Produkt 5.5 g (48.7% d.Th.); Schmp. und Misch-Schmp. 226°.

6-Methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten-(2)-on-(7)] (II): 15.8 g Naphthylendiamin-(1.2) werden mit 8.6 g Methacrylsäure in 100 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Der gebildete violette Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute an Hydrochlorid beträgt 21 g (79.7% d.Th.). 19.7 g des Salzes werden mit halbkonz. Ammoniak behandelt; die freie Base scheidet sich als gelblicher voluminöser Niederschlag ab. Nach dem Absaugen und Trocknen beträgt die Ausbeute an Rohprodukt 8.2 g (48.4% d.Th.). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Testbenzin werden kurze farblose Nadeln vom Schmp. 212° erhalten.

$C_{14}H_{14}ON_2$  (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38 Gef. C 74.35 H 6.36 N 12.20

Kondensationsversuche in der Schmelze und in siedendem Benzol lieferten nur unbefriedigende Ergebnisse.

Bei der Kondensation von Naphthylendiamin-(1.2) mit Crotonsäure und Methacrylsäure anfallendes Nebenprodukt: Bei sämtlichen Kondensationen wird die Bildung des gleichen rotgefärbten Nebenproduktes beobachtet. Dieser rote Stoff ist in allen laboratoriumsüblichen Lösungsmitteln, außer Pyridin, unlöslich. Auch im Pyridin ist die Löslichkeit gering. 1 g des Stoffes benötigen mindestens 100 ccm Pyridin zur Auflösung. Aus heißem Pyridin fällt er beim Abkühlen amorph mit ziegelroter Farbe aus; in konz. Schwefelsäure löst er sich mit intensiv dunkelgrüner Farbe, die auch bei mehrtägigem Stehen unverändert bleibt. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine durchscheinende rote Lösung. In Alkalilauge und verd. Mineralsäuren ist der Stoff unlöslich und wird auch nicht verändert. Oberhalb von 300° färbt er sich langsam dunkel ohne einen klaren Schmelzpunkt zu besitzen. Da der gleiche Stoff bei allen Umsetzungen anfiel, dürfte er vermutlich ein Eigenkondensationsprodukt des Naphthylendiamins-(1.2) darstellen. Aus dem Analysenergebnis wurde die Bruttoformel  $C_{15}H_{12}N_2$  errechnet, die jedoch vermutlich zu verdoppeln ist. Die Ausbeute beträgt an rotem Nebenprodukt durchschnittlich 17–20% der Theorie.

$C_{30}H_{24}N_4$  (440.5) Ber. C 81.68 H 5.50 N 12.72 Gef. C 81.56 H 5.65 N 12.74

Über die Konstitution des Produktes können noch keine Aussagen gemacht werden.

5.7-Dimethyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptatrien] (VII): 15.8 g Naphthylendiamin-(1.2) werden in 100 ccm Methanol gelöst und mit einer Mischung von 10 g Acetylaceton und 15 ccm Eisessig versetzt. Dabei tritt leichte Erwärmung und tiefrote Verfärbung ein. Nach einigen Minuten gibt man 50 g Eis in das Gemisch

und läßt, unter Kühlung von außen, 40 ccm konz. Salzsäure eintropfen. Das Hydrochlorid des Kondensationsproduktes fällt in kleinen glitzernden, tiefvioletten Nadeln aus. Nach 12stdg. Stehenlassen im Eisschrank saugt man das Salz ab und trocknet es bei Zimmertemperatur (bei höherer Temperatur zersetzt es sich). Ausb. 21 g (81.2% d.Th.). In Wasser und Alkohol ist das Salz mäßig löslich; in konz. Salzsäure löst es sich farblos; auf Zusatz von Wasser bildet sich wieder die intensiv violette Farbe zurück.

**Darstellung der freien Base:** 12.9 g (0.05 Mol) des Hydrochlorids werden in halbkonz. Ammoniak digeriert. Nach 5–10 Min. scheidet sich die freie Base als gelber, öligler Niederschlag ab. Sie wird in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther langsam abgedunstet. Dabei kristallisiert die Base in hellgelben, derben Kristallen aus. Die Ausbeute an verhältnismäßig reinem Rohprodukt beträgt 8.9 g (80% d.Th.); Schmp. 102°. Die Base löst sich in allen laboratoriumsüblichen Lösungsmitteln, außer Benzin, spielend leicht. Für die Analyse kristallisiert man aus Äther um. Schmp. 106°.

$C_{18}H_{14}N_2$  (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60 Gef. C 81.15 H 6.31 N 12.84

**Pikrat:** Aus der alkoholischen Lösung der Base kristallisiert es auf Zusatz alkohol. Pikrinsäurelösung in tiefvioletten Blättchen aus. Schmp. 197° (aus Alkohol).

$C_{15}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$  (451.4) Ber. N 15.52 Gef. N 15.57

**5-Methyl-7-phenyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptatrien] (VIII):** 15.8 g Naphthylen-diamin-(1.2) werden in 100 ccm Methanol gelöst und mit einer Mischung von 16.2 g Benzoylacetone in 60 ccm Methanol und 15 ccm Eisessig versetzt. Auf sofortigen tropfenweisen Zusatz von insgesamt 40 ccm konz. Salzsäure beginnt die Abscheidung eines dunkelroten Kristallbreies aus der violetten Lösung, die in 3–4 Stdn. beendet ist. Ausb. 25.2 g (78.6% d.Th.) an Hydrochlorid.

**Darstellung der freien Base:** 16.0 g (0.05 Mol) des Hydrochlorids werden, wie beschrieben, mit halbkonz. Ammoniak behandelt und ausgeäthert. Beim Abdampfen des Äthers bleibt die Base als Öl zurück, das beim Anreiben mit Aceton kristallisiert. Die Base ist in den meisten Lösungsmitteln, außer Wasser, Benzin und Kohlenstofftetrachlorid, löslich. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man kleine, schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 127°. Ausb. 7.2 g (50.6% d.Th.).

$C_{20}H_{16}N_2$  (284.3) Ber. C 84.48 H 5.67 N 9.85 Gef. C 84.45 H 5.75 N 9.90

**Pikrat:** Aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 243°.

$C_{20}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$  (513.5) Ber. N 13.96 Gef. N 13.82

**5.7-Diphenyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptatrien] (IX):** 7.9 g Naphthylen-diamin-(1.2) werden in 50 ccm Methanol gelöst und mit einer Mischung aus 11.2 g Dibenzoylmethan und 8 ccm Eisessig versetzt. Unter sorgfältiger Kühlung werden langsam 20 ccm konz. Salzsäure zugefügt. Dabei scheidet sich ein tieferer Niederschlag ab, der nach 12stdg. Stehenlassen im Kühlschrank abgesaugt wird. Ausb. an Hydrochlorid 15.7 g (82% d.Th.).

**Darstellung der freien Base:** 5.3 g (0.04 Mol) des Hydrochlorids werden mit halbkonz. Ammoniak behandelt. Die sich abscheidende gelbe Base wird mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat scheiden sich beim Verdunsten des Äthers orangegelbe Nadelchen ab. Die Ausbeute an reiner Base beträgt 2.2 g (16.6% d.Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Benzol unter Tierkohlezusatz liegt der Schmp. bei 158°.

$C_{23}H_{18}N_2$  (346.4) Ber. C 86.68 H 5.24 N 8.09 Gef. C 86.75 H 5.20 N 7.98

**Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Naphthylen-diamin-(1.2) mit Benzoylactone:** Versetzt man die alkoholisch essigsäure Lösung von 15.8 g Naphthylen-diamin-(1.2) und 16.2 g Benzoylacetone nicht sofort mit konz. Salzsäure, so beobachtet man nach etwa 4–5 Min. die allmähliche Abscheidung eines gelben, kristallinen Stoffes, der schließlich die ganze Lösung zu einem Kristallbrei erstarren läßt. Nach etwa 1 Stde. wird abgesaugt und der Filtrückstand mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 24 g (79.4% d.Th., bezogen auf das Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Naphthylen-diamin-(1.2) und 1 Mol. Benzoylacetone unter Austritt von nur 1 Mol. Wasser).

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol werden dünne, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 157° erhalten. Das Kondensationsprodukt ist in verd. Mineralsäuren löslich und gibt eine positive Isonitritreaktion.

$C_{20}H_{18}ON_2$  (302.4) Ber. C 79.44 H 6.00 N 9.27 Gef. C 79.64 H 6.08 N 9.33

Saugt man das auskristallisierte Zwischenprodukt nicht nach 1 Stde. ab, so geht der gesamte Niederschlag im Laufe von 4–5 Stdn. wieder völlig in Lösung. Gleichzeitig macht sich der charakteristische Geruch des Acetophenons bemerkbar. Auf Zusatz von konz. Salzsäure fällt aus der klaren Lösung ein violett gefärbter Niederschlag aus, der jedoch im Gegensatz zu der aus dem Hydrochlorid von VIII isolierten Base auch in Alkalilaugen löslich ist. Man versetzt den Niederschlag vorsichtig bis zum Neutralpunkt mit verd. Natronlauge und saugt ihn ab. Nach dem Trocknen wird der Stoff aus Äther umkristallisiert. Es handelt sich um das 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] vom Schmp. 169°. Die Analyse bestätigt, daß aus dem primär gebildeten Zwischenprodukt durch Abspaltung von Acetophenon ein Imidazolderivat entstanden ist.

$C_{12}H_{10}N_2$  (182.2) Ber. C 79.09 H 5.53 N 15.38 Gef. C 78.80 H 5.72 N 15.28

### 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]

1. aus dem Hydrochlorid von VII: 10.5 g (0.04 Mol) des Salzes werden in 200 ccm Wasser suspendiert und zum Sieden erhitzt. Bereits bei 50° beginnt die Zersetzung des Hydrochlorids, das allmählich unter Farbumschlag von Violett nach Farblos völlig in Lösung geht. Die farblose Lösung wird mit Kohle gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-hydrochlorid als farblose dünne Nadelchen aus. Die Ausbeute beträgt 8.25 g (94.3% d.Th.).

$C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl$  (216.7) Ber. C 66.51 H 5.12 N 12.93 Gef. C 66.47 H 5.24 N 12.81

Die daraus isolierte freie Base schmilzt bei 168–169°.

2. aus dem Hydrochlorid von VIII: aus 8.0 g des Salzes werden auf die oben beschriebene Weise 5.0 g 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (91% d.Th.) erhalten. Bei der Zersetzung des Salzes spaltet sich Acetophenon ab, das sich durch seinen Geruch verrät. Der Mischschmelzpunkt der aus dem Hydrochlorid isolierten freien Base mit dem unter 1. isolierten Produkt zeigt keine Erniedrigung.

### 7-Methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptadien-on-(5)] (III bzw. IV) und 2-Acetyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]:

1. aus Naphthylendiamin-(1.2) und Acetessigester, der nach der Destillation mehrere Tage bei Zimmertemperatur gestanden hat: 15.8 g Naphthylendiamin-(1.2) werden in 100 ccm Xylol zum Sieden erhitzt. Innerhalb von einer halben Stunde läßt man das Gemisch aus 13 g Acetessigester und 10 g Xylol in die siedende Diaminlösung eintropfen. Innerhalb einer weiteren halben Stunde destilliert man 50 ccm Xylol neben etwas Wasser, das sich bei der Reaktion bildet, ab. Beim Abkühlen kristallisieren 18.9 g (84.3% d.Th.) eines gelben, aus 2 Komponenten bestehenden, Reaktionsproduktes aus. Das Reaktionsgemisch besteht aus leicht zu unterscheidenden feinen hellgelben Nadelchen und kleinen derben, hellgelben Spießen, die man auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Äther trennen kann. Die feinen Nadelchen lösen sich spielend in Äther, während die derben Spieße sehr viel schwerer löslich sind. Aus 11.2 g Rohprodukt gehen 4.2 g = 37.4% der eingesetzten Substanz in Lösung, während 7 g ungelöst bleiben. Die mit Äther extrahierte Substanz ist in Wasser unlöslich, dagegen in verd. Mineralsäuren und verd. Alkalilaugen löslich. Auf Zusatz von diazotiertem Anilin zu der alkoholischen Lösung entsteht ein tiefroter Farbstoff. Versetzt man das in Wasser suspendierte Produkt mit überschüss. Jod und gibt tropfenweise Kalilauge dazu, dann tritt bereits ohne Erwärmen des Gemisches der charakteristische Jodoformgeruch auf. Diese Tatsache spricht für das Vorliegen eines Acetonabkömmlings. Der Schmp. des 2-Acetyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazols] liegt nach dem Umkristallisieren aus Xylol bei 198°; Ausb. 4.2 g (31.6% d.Th.).

$C_{14}H_{12}ON_2$  (224.3) Ber. C 74.98 H 5.39 N 12.49 Gef. C 74.95 H 5.34 N 12.58

Der bei der Extraktion ätherunlösliche Rückstand ist in Wasser und Alkalilaugen unlöslich, in verd. Mineralsäure nur wenig löslich. Er kuppelt nicht mit diazotiertem



Anilin. Es handelt sich um das 7-Methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptadien-on-(5)] (III bzw. IV): Ausb. 7 g (52.7% d.Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Xylol derbe Spieße vom Schmp. 228°.

$C_{14}H_{12}ON_2$  (224.3) Ber. C 74.98 H 5.39 N 12.49 Gef. C 74.82 H 5.29 N 12.45

2. aus Naphthylen-diamin-(1.2) und frisch destilliertem Acetessigester: 100 ccm Acetessigester werden unter den von K. H. Meyer und V. Schoeller<sup>2)</sup> angegebenen Bedingungen destilliert. Er enthält 72–78% der Enolform des Acetessigesters. Der frisch dargestellte Acetessigester wird sofort in kleinen Portionen in eine siedende Lösung von Naphthylen-diamin-(1.2) in Xylol eingetragen. Aus einem  $\frac{1}{10}$  mol. Ansatz (15.8 g Naphthyldiamin und 13.0 g Acetessigester) erhält man 19.4 g (86.5 g d.Th.) an Rohprodukt. Die Trennung der beiden Komponenten erfolgt wie vorher beschrieben. Es wurden 15.9 g (70.9% d.Th.) 7-Methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptadien-on-(5)] als ätherunlösliches und 3.5 g (15.6% d.Th.) an ätherlöslichem 2-Acetonyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] erhalten.

7-Phenyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptadien-on-(5)] (V bzw. VI): 7.9 g Naphthylen-diamin-(1.2) werden in 50 ccm Xylol gelöst und im Laufe einer halben Stunde mit einer Lösung von 8.6 g Benzoylessigester in 50 ccm Xylol in der Siedehitze versetzt. Dann werden 50 ccm Xylol abdestilliert; beim Abkühlen kristallisieren 5.6 g des Reaktionsproduktes in feinen gelben Nadeln aus, das durch weiteres Einengen der Mutterlauge um ein zusätzliches Gramm vermehrt werden kann. Die Gesamtausbeute beträgt 6.6 g (46.2% d.Th.). Der Schmp. liegt nach dem Umkristallisieren aus Xylol bei 246°. Das Produkt ist löslich in verd. Säuren, Alkohol und Essigester, schwer bzw. unlöslich in Wasser, Alkalilauge und Benzin.

$C_{16}H_{12}ON_2$  (286.3) Ber. C 79.90 H 4.93 N 9.76 Gef. C 79.82 H 4.84 N 9.81

2-Oxy-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (Hydrochlorid): 5.6 g (0.025 Mol) 7-Methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptadien-on-(5)] werden in 50 ccm 4 n HCl suspendiert und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; dabei geht die Base vollständig in Lösung. Nach 2stdg. Kochen hat sich der größte Teil des Hydrolysenproduktes als gelb-weißer Niederschlag abgeschieden, während ein weiterer Teil beim Abkühlen der Lösung in feinen Nadelchen auskristallisiert. Das Rohprodukt wird aus 4 n HCl umkristallisiert; die feinen farblosen Nadelchen färben sich oberhalb von 320° allmählich dunkel, ohne jedoch zu schmelzen. Die Ausbeute beträgt 4.3 g (78.2% d.Th.).

$C_{11}H_8ON_2 \cdot HCl$  (220.7) Ber. N 12.70 Gef. N 12.62

7-Methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten-on-(5)]: Die Lösung von 5.6 g (0.025 Mol) 7-Methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptadien-on-(5)] in 100 ccm Essigester wird mit Raney-Nickel katalytisch hydriert. Nach etwa 12 Stdn. sind 600 ccm Wasserstoff aufgenommen, was der für die Hydrierung einer Doppelbindung berechneten Menge entspricht. Die Lösung wird vom Katalysator abfiltriert, der Essigester verdampft und das durch Schmierer verunreinigte Rohprodukt aus Dioxan unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Es werden so kleine Blättchen vom Schmp. 212° erhalten.

$C_{14}H_{14}ON_2$  (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38 Gef. C 74.25 H 6.06 N 12.41

Der Misch-Schmelzpunkt des Hydrierungsproduktes mit dem durch Kondensation von Naphthylen-diamin-(1.2) und Crotonsäure dargestellten isomeren Heterocyclus zeigt eine Erniedrigung von 20° und liegt bei 190–193°.

5.7-Dimethyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten]: Die katalytische Hydrierung des 5.7-Dimethyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cycloheptatriens] verläuft unter Atmosphärendruck mit Raney-Nickel außerordentlich langsam. Man hydriert deshalb zweckmäßig unter Druck bei 20 atü und 40–50°; als Lösungsmittel eignet sich Essigester und als Katalysator Raney-Nickel. Aus der vom Katalysator abfiltrierten Lösung kristallisiert das Hydrierungsprodukt in weißen Nadeln vom Schmp. 147° aus. Es ist löslich in verd. Säuren und allen laboratoriumsüblichen Lösungsmitteln. Seine wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

$C_{18}H_{18}N_2$  (226.3) Ber. C 79.60 H 8.02 N 12.38 Gef. C 79.80 H 7.96 N 12.44

4-Nitroso-5-methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten-on-(7)]: In die Lösung von 11.3 g (0.05 Mol) 5-Methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten-on-(7)] in 50 ccm Eisessig läßt man die konz. wäßrige Lösung von 3.5 g Natriumnitrit langsam eintropfen. Die Lösung färbt sich grünlich; nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation feiner glitzernder farbloser Nadelchen, die man nach 12 Stdn. absaugt. Ausb. an exsiccatorrockenem Produkt 10.6 g (83.7% d.Th.).

Das gleiche Produkt erhält man auch aus einer entspr. Eisessiglösung beim Zusatz von 6 g Isoamylnitrit. Es kristallisieren 9.1 g Nitrosoverbindung aus; weitere 2.1 g werden durch Anspritzen der Mutterlauge mit Wasser erhalten. Die Gesamtausbeute beträgt 11.2 g (87.7% d.Th.). Das Produkt zeigt eine positive Liebermann-Reaktion. Es ist mäßig löslich in Alkohol, Dioxan und Essigester, schwer bzw. unlöslich in Wasser, verd. Säuren, Alkalilaugen, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Benzol. Durch Erhitzen in Eisessig wird die Nitrosogruppe abgespalten. Aus Dioxan wird es in derben, farblosen Kristallen vom Schmp. 206° (Zers.) erhalten.

$C_{14}H_{13}O_2N_3$  (255.3) Ber. C 65.87 H 5.13 N 16.46 Gef. C 65.98 H 5.24 N 16.30

1.4-Dinitroso-5.7-dimethyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten]: Die Lösung von 11.3 g (0.05 Mol) 5.7-Dimethyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten] in 60 ccm Eisessig wird unter Kühlung mit 6 g Isoamylnitrit versetzt. Die Dinitrosoverbindung kristallisiert langsam in weißen derben Kristallen aus. Die Ausbeute beträgt 7.9 g. Durch Anspritzen der Mutterlauge mit Wasser erhält man weitere 2.4 g. Die Gesamtausbeute beträgt 12.1 g (85.2% d.Th.). Das Produkt ist löslich in Alkohol, Dioxan und Essigester, schwer bzw. unlöslich in Wasser, verd. Säuren, Alkalilaugen, Benzol und Benzin. Die Liebermann-Reaktion ist positiv. Aus Dioxan kristallisiert es in kleinen glitzernden Kristallen vom Schmp. 152° (Zers.).

$C_{15}H_{16}O_2N_4$  (284.3) Ber. C 63.36 H 5.67 N 19.71 Gef. C 63.48 H 5.75 N 19.59

Die katalytische Hydrierung der oben beschriebenen Nitrosoverbindungen führt nicht zu den erwarteten Aminoverbindungen, sondern unter reduktiver Abspaltung der Nitrosogruppen zu den Ausgangssubstanzen.

Versuch zur Darstellung von 4-Amino-5-methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten-on-(7)]: 7 g 4-Nitroso-5-methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten-on-(7)] wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit 40 ccm Methanol und 10 ccm Wasser versetzt. Unter ständigem Rühren wurden 8.9 g Zinkstaub allmählich eingetragen. Die zu Beginn der Reduktion rotgefärbte Lösung entfärbte sich nach Zusatz der genannten Zinkstaubmenge völlig. Ein Teil des gebildeten Zinkacetats war auskristallisiert und wurde abgesaugt. Das Filtrat, das neben dem freien Hydrazin-Derivat noch Zinkacetat enthielt, wurde mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Aus der farblosen Lösung schied sich Zinksulfid in schlecht filterbarer, kolloidaler Form ab. Durch Zusatz der wäßrigen Lösung von 1 g Quecksilber(II)-chlorid zu der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung wurde das kolloidale Zinksulfid durch das ausfallende Quecksilbersulfid mitgerissen und konnte filtriert werden. Das farblose Filtrat färbte sich an der Luft rasch tiefrot, nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff verköcht worden war. Durch Zusatz von Zinkstaub konnte die Lösung wieder völlig entfärbt werden. Die luftempfindliche Lösung wurde nach dem Abtrennen des Zinksulfids sofort i. Vak. unter Durchleiten von Reinstickstoff eingedampft. Der Rückstand stellte ein gelblich-braunes dickflüssiges Produkt dar, das sofort beim Öffnen der Apparatur durch den Luftsauerstoff rot gefärbt wurde. Die Rotfärbung konnte durch Zugabe von Reduktionsmitteln wieder beseitigt werden. Wegen der großen Luftempfindlichkeit des Reduktionsproduktes war es nicht möglich, das erwartete 4-Amino-5-methyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten-on-(7)] in Substanz zu isolieren.

Versuch zur Darstellung von 1.4-Diamino-5.7-dimethyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten]: 8.5 g 1.4-Dinitroso-5.7-dimethyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten] wurden in 180 ccm Eisessig, dem wenig Methanol und Wasser zugesetzt waren, durch allmähliche Zugabe von 14 g Zinkstaub in der gleichen Weise, wie beim vorhergehenden Ansatz beschrieben, reduziert und aufgearbeitet. Die vom Zinksalz befreite Lösung erwies sich noch empfindlicher gegen Luftsauerstoff als das im vorigen Ansatz erhaltene Reduktionsprodukt. Es gelang uns deshalb nicht, das zweifelloso primär gebildete 1.4-Diamino-5.7-dimethyl-1.4-diaza-[naphtho-1'.2':2.3-cyclohepten] in Substanz zu isolieren.