

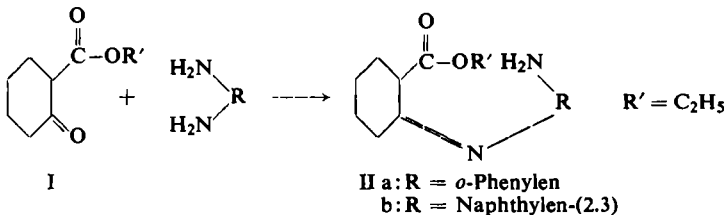
WALTER RIED und ANTON DRAISBACH¹⁾Über heterocyclische Siebenringsysteme, IX²⁾**Synthesen kondensierter 6- und 7-gliedriger Heterocyclen mit 2 Stickstoffatomen**

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

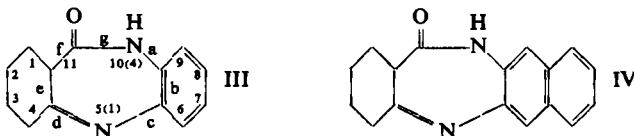
(Eingegangen am 19. Dezember 1958)

Die Umsetzung von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit *o*-Phenylendiamin bzw. Naphthylendiamin-(2.3) zu Diazepin-Derivaten und die von Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester mit Hydrazinhydrat bzw. Phenylhydrazin zu Cinnolin-Derivaten wird beschrieben.

Im Rahmen unserer Studien über die Bildung heterocyclischer 7-Ringsysteme mit mehreren Heteroatomen kondensierten wir Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (I) mit *o*-Phenylendiamin bzw. Naphthylendiamin-(2.3) mit dem Ziel, höher kondensierte 7-gliedrige Heteroringsysteme aufzubauen. Beim Zusammenschmelzen der Komponenten unterhalb von 200° oder 1½ stdg. Erhitzen bei der Siedetemperatur des Cyclohexanon-carbonsäure-äthylesters bzw. 3 stdg. Kochen in alkoholischer Salzsäure bilden sich durch Kondensation einer Aminogruppe des Diamins mit der Keto-Carbonylgruppe von I die Schiffschen Basen IIa und IIb. Die verbliebene freie Aminogruppe wurde durch Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol zum Azofarbstoff nachgewiesen.



Der Ringschluß zum 11-Oxo-1.2.3.4.10.11 a-hexahydro-dibenzo[b,e][1.4]diazepin (III)³⁾ und 11-Oxo-1.2.3.4.10.11 a-hexahydro-benzo[e]naphtho[2.3-b][1.4]diazepin (IV)³⁾ läßt sich aber ohne weiteres verwirklichen, wenn man die Komponenten mehrere Stunden bei der Siedetemperatur von I so lange kocht, bis eine entnommene



1) Teil der Dissertat. A. DRAISBACH, Univ. Frankfurt a. M. 1958.

2) VIII. Mittel.: W. RIED und W. MARX, Chem. Ber. 90, 2683 [1957].

3) Analog Ring-Index Nr. 2059.

reiben mit Äther. Aus Methanol erhält man glänzende Blättchen vom Schmp. 118°. Ausb. 2.6 g (50 % d. Th.).

$C_{15}H_{20}N_2O_2$ (260.3) Ber. C 69.21 H 7.74 N 10.76 Gef. C 69.39 H 7.77 N 10.92

11-Oxo-1.2.3.4.10.11a-hexahydro-dibenzo[b,e][1.4]diazepin (III): 3.4 g (0.02 Mol) *I* und 2.16 g (0.02 Mol) *o*-Phenylendiamin werden 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Eine Probe, mit Äther angerieben, ergibt *IIa* (Schmp. 119°). Man erhitzt so lange weiter, bis eine entnommene Probe beim Verreiben mit Äther kein kristallines Produkt, sondern ein gelbes viskoses Öl ergibt, das aus Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 182–183° kristallisiert. Ausb. 1.8 g (41.9 % d. Th.).

$C_{13}H_{14}N_2O$ (214.3) Ber. C 72.87 H 6.59 N 13.08 Gef. C 72.88 H 6.67 N 13.16

1-Carbäthoxy-cyclohexanon-(2)-[3-amino-naphthyl-(2)-imid] (IIb): 1.7 g (0.01 Mol) *I* und 1.58 g (0.01 Mol) *Naphthylendiamin-(2.3)* werden im Ölbad $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 180° belassen. Das beim Abkühlen der Schmelze dunkelbraun erstarrende Rohprodukt kristallisiert man aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle um. Farblose Nadeln vom Schmp. 114–115°. Ausb. 1.4 g (45 % d. Th.).

$C_{19}H_{22}N_2O_2$ (310.4) Ber. C 73.52 H 7.14 N 9.03 Gef. C 73.32 H 7.32 N 9.27

11-Oxo-1.2.3.4.10.11a-hexahydro-benzo[e]naphtho[2.3-b][1.4]diazepin (IV): 1.7 g (0.01 Mol) *I* und 1.58 g (0.01 Mol) *Naphthylendiamin-(2.3)* werden 2–2 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß zu lebhaftem Sieden erhitzt. Das beim Abkühlen erstarrende Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 218–219°. Ausb. 0.9 g (34.6 % d. Th.).

$C_{17}H_{16}N_2O$ (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60 Gef. C 77.18 H 6.18 N 10.80

3-Oxo-2.3.4.5.6.7.8.10-octahydro-cinnolin (VI): 3.68 g (0.02 Mol) *Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester* und etwas mehr als die berechnete Menge (0,025 Mol) *Hydrazinhydrat* werden im Bombenrohr 5 Stdn. bei 100–110° gehalten. Die erstarnte Schmelze wird aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 110°. Ausb. 1.4 g (46 % d. Th.).

$C_8H_{12}N_2O$ (152.2) Ber. C 63.13 H 7.95 N 18.41 Gef. C 63.20 H 8.04 N 18.42

2-Phenyl-3-oxo-2.3.4.5.6.7.8.10-octahydro-cinnolin (VII): 3.68 g (0.02 Mol) *Cyclohexanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester* und 2.16 g (0.02 Mol) *Phenylhydrazin* werden im Bombenrohr mit 3 Tropfen Piperidin 6 Stdn. auf 170–180° erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man durch kurzes Anreiben ein festes Produkt, das aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 79–80° kristallisiert. Ausb. 1.9 g (41.7 % d. Th.).

$C_{14}H_{16}N_2O$ (228.3) Ber. C 73.66 H 7.06 N 12.27 Gef. C 73.66 H 6.95 N 12.42