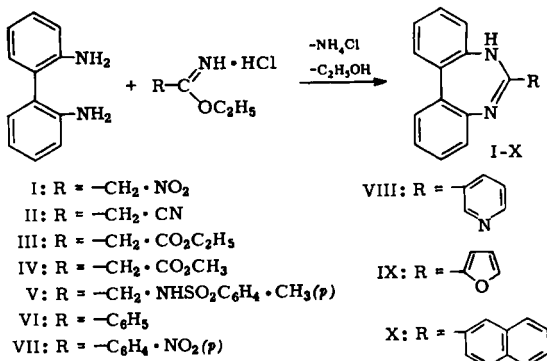


WALTER RIED und AKHILESWAR SINHARAY¹⁾Über heterocyclische Siebenringsysteme, XIII²⁾Notiz zur Ringschlußreaktion mit *o,o'*-Diamino-biphenyl

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 29. Oktober 1963)

Die von W. RIED und W. STORBECK³⁾ durchgeführten Ringschlußreaktionen mit *o,o'*-Diamino-biphenyl wurden fortgesetzt. Die bekannte Synthese von F. E. KING und R. M. ACHESON⁴⁾ für 2-substituierte Benzimidazole aus *o*-Phenylendiamin und einem Imidsäureesterhydrochlorid wurde auf *o,o'*-Diamino-biphenyl übertragen. Unter Alkohol- und Ammoniumchlorid-Abspaltung sollte der Ringschluß zum 5*H*-Dibenzo[*d,f*][1.3]diazepin erfolgen. Jedoch mißlingt dieser Versuch mit unsubstituierten, aliphatischen Imidsäureesterhydrochloriden. Dagegen reagieren die aromatischen und die α -(elektronenativ)-substituierten aliphatischen Imidsäureesterhydrochloride fast ausnahmslos unter Bildung der erwünschten 6-substituierten 5*H*-Dibenzo[*d,f*][1.3]diazepine.



Wir danken der FARBERWERKE HOECHST AG, insbesondere Herrn Dr. H. RUSCHIG, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Unterstützung dieser Arbeit. A. Sinharay dankt dem DEUTSCHEN AKADEMISCHEN AUSTAUSCHDIENST ergebenst für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Imidsäureester-hydrochloride: Die Imidsäureester-hydrochloride wurden nach dem klassischen PINNERSCHEN⁵⁾ Verfahren aus den entsprechenden Nitrilen hergestellt.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 6-substituierten 5*H*-Dibenzo[*d,f*][1.3]diazepine (s. Tab.): 1.85 g (0.01 Mol) *o,o'*-Diamino-biphenyl werden in 20 ccm Methanol gelöst, mit einer äquimolaren Menge vom Imidsäureester-hydrochlorid auf einmal versetzt und auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmasse abgekühlt, der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt und umkristallisiert.

¹⁾ A. SINHARAY, Teil der Dissertat., Frankfurt a. M. 1963.




²⁾ XII. Mitteil.: W. RIED und F. GRÜLL, Chem. Ber. 96, 130 [1963].

³⁾ Chem. Ber. 95, 459 [1962].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1949, 1396.

⁵⁾ A. PINNER, Die Iminoäther und ihre Derivate, Verlag R. Oppenheim, Berlin 1892.

Dargestellte 6-substit. 5*H*-Dibenzof[*d,f*][1,3]diazepine

Ver- bin- dung	Ausgangsverbindung:		Reakt.- Dauer (Std.n.)	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Kristallform	Formel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse			
	R =	NH·HCl						C	H	N	S
I	-CH ₂ ·NO ₂		1/4	85	257 (Zers.)	Gelbe Prismen (aus Pyridin)	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₂ (253.3)	Ber. 66.38 Gef. 66.10	4.37 4.55	16.58 16.65	
II	-CH ₂ ·CN		1	65	205—210	Farbl. Prismen (aus Methanol)	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ (233.4)	Ber. 77.22 Gef. 77.04	4.75 4.73	18.01 18.53	
III	-CH ₂ ·CO ₂ C ₂ H ₅		1/2	76	140—142	Farbl. Nadeln (aus Methanol)	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ (280.3)	Ber. 72.85 Gef. 72.50	5.71 5.70	10.00 10.45	
IV	-CH ₂ ·CO ₂ CH ₃		1/2	69	169—171	Farbl. Nadeln (aus Methanol)	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ (266.3)	Ber. 72.17 Gef. 71.90	5.30 5.00	10.52 10.65	
V	-CH ₂ ·NHSO ₂ C ₆ H ₄ ·CH ₃ (<i>p</i>)		1	35	145—150 (Zers.)	Schwach gelbe Prismen (aus Methanol)	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂ S (377.4)	Ber. 66.81 Gef. 66.88	5.07 4.98	11.13 11.55	8.50 8.16
VI	-C ₆ H ₅		1	68	165	Gelbe Nadeln (aus Benzol)	C ₁₉ H ₁₄ N ₂ (270.3)	Ber. 84.41 Gef. 84.60	5.22 5.35	10.30 10.15	
VII	-C ₆ H ₄ ·NO ₂ (<i>p</i>)		1/6	80	187—190	Orange Nadeln (aus Methanol)	C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₂ (315.3)	Ber. 72.39 Gef. 72.70	4.15 4.30	13.32 13.00	
VIII			1/4	38	200—200.5	Gelbe Nadeln (aus Methanol)	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ (271.3)	Ber. 79.68 Gef. 79.27	4.83 4.55	15.49 15.22	
IX			2	54	156	Gelbe Prismen (aus Methanol)	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O (260.3)	Ber. 78.45 Gef. 78.70	4.64 4.80	10.76 11.00	
X			2	60	176—178	Gelbe Nadeln (aus Methanol)	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ (320.4)	Ber. 86.24 Gef. 86.07	5.03 5.11	8.73 8.77	

Die Verbindungen V, VI, VII und VIII werden zunächst als Hydrochloride erhalten, aus denen man sie durch Behandlung mit einer Base (z. B. 2*n* NaOH bzw. Diäthylamin) freisetzt.