

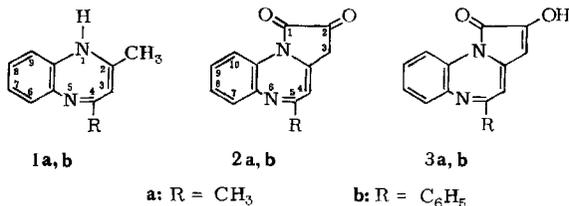
Stig Veibel und Jørgen Ilum Nielsen

Notiz über Derivate des Diazabenzazulens, II¹⁾

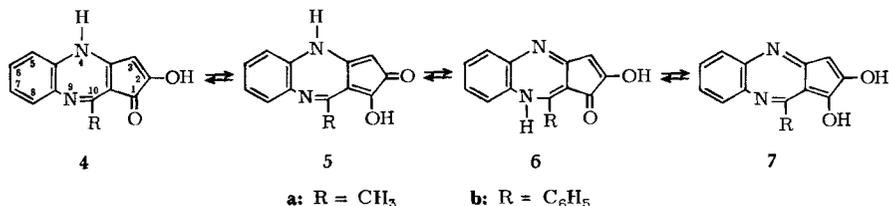
Aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität Kopenhagen

(Eingegangen am 14. Februar 1966)

Aufgrund einer vorläufigen Untersuchung der IR-Spektren haben *Veibel* und *Hromadko*¹⁾ die bei der Claisen-Kondensation von Diäthyloxalat mit 2,4-Dimethyl- (**1a**) oder 2-Methyl-4-phenyl-1*H*-1,5-benzodiazepin (**1b**) (dort¹⁾ als Benzo[*b*]-1,4-diazepine bezeichnet) entstehenden Substanzen als die Derivate **2** bzw. **3** des 6,10b-Diaza-benz[*e*]azulens (damals¹⁾ als 6,8a-Diaza-benzo[*h*]azulene bezeichnet) angesehen.



Ein genauerer Vergleich der IR- und NMR-Spektren macht jedoch die Formeln **4–7** von 4,9-Diaza-benz[*f*]azulenen wahrscheinlicher, zumal sie auch die chemischen Eigenschaften befriedigend erklären²⁾.



Chemische Eigenschaften

Die roten Substanzen sind in neutralen Lösungsmitteln beinahe unlöslich und im Gegensatz zu den Diazepinen nur schwach basisch. Mit einem Äquivalent einer starken Säure (HCl oder HClO₄) bilden sie jedoch Salze.

In 2*n* Na₂CO₃ sind die Verbindungen unlöslich, lösen sich aber in 2*n* NaOH mit roter Farbe. Aus dieser Lösung fallen die Diazaazulene nur beim schnellen Ansäuern unverändert wieder aus, denn in alkalischer Lösung zerfallen sie ziemlich schnell in 1,5-Benzodiazepin (**1**) und Oxalsäure.

In konzentrierter Natriumhydroxidlösung lösen sich die Substanzen mit gelber Farbe. Mit Essigsäure teilweise neutralisiert, färbt sich die Lösung rot, aber erst mit überschüssiger Essigsäure (etwa bei pH 5,4) scheidet sich die rote Substanz wieder aus.

Die stark alkalischen Lösungen enthalten wahrscheinlich Dienolate. Mit unterschüssiger Essigsäure wird zuerst eine undissoziierte Enolgruppe gebildet, durch deren sofortige Ketonisierung die rote Farbe wieder auftritt. Mit überschüssiger Essigsäure wird dann das freie Diazaazulenderivat (Struktur **4**, **5** oder **6**) gebildet.

¹⁾ I. Mitteil.: *S. Veibel* und *S. F. Hromadko*, Chem. Ber. **93**, 2752 (1960).

²⁾ Zwitterionische Grenzstrukturen der Formeln **4–7** sind fortgelassen.

Spektroskopische Befunde

Die IR-Spektren (KBr) zeigen eine Carbonylbande bei 1722/cm. Die Absorption im Gebiet um 3300/cm ist OH- oder NH-Gruppen zuzuordnen; die Möglichkeit, daß beide Gruppen anwesend sind, läßt sich nicht ausschließen.

Das NMR-Spektrum von **4a** (bzw. den tautomeren Formen) in Trifluoressigsäure zeigt folgende Signale:

δ (ppm)		Integration (Zahl der Protonen)
2.95	Singulett	3
6.35	Singulett, breit	1
6.7	Singulett	1
7.7–7.8	Breites Signal	4
8.2	Multipllett	1

Mit konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel werden die Signale bei $\delta = 6.35$ und 6.7 ppm nach $\delta = 6.75$ und 6.9 ppm verschoben, und ein neues Signal erscheint bei $\delta = 3.15$ ppm (1 Proton), d. h. die Substanz hat 1 Proton aufgenommen.

In Deuterioschwefelsäure bleibt das Signal bei $\delta = 3.15$ ppm aus. Die beiden Signale bei $\delta = 6.75$ und 6.9 ppm sind schon nach 15 Minuten deutlich abgeschwächt und nach 2 Stunden vollkommen verschwunden; d. h. diese beiden Protonen sind austauschfähig, also wahrscheinlich OH- oder NH-Protonen. Das Signal bei $\delta = 8.2$ ppm bleibt unverändert, einem als =CH- gebundenen, nicht enolisierbaren Proton entsprechend.

Das NMR-Spektrum von **4b** (bzw. den Tautomeren) in Dimethylsulfoxid zeigt zwei Signale bei $\delta = 5.92$ und 5.95 (2 Protonen) und zwei breite Signale bei $\delta = 7.1$ –8.0 ppm (10 Protonen). Da die Substanz, unabhängig von der ihr zugeschriebenen Struktur, 9 aromatische und 3 auf andere Weise gebundene Protonen enthält, kann man schließen, daß das Gebiet $\delta = 7.1$ –8.0 ppm 9 aromatische Protonen und ein nichtaromatisches Proton repräsentiert. Dem Gebiet $\delta = 5.9$ –6.0 ppm entsprechen 2 Protonen in =CH-, -NH- oder -OH-Gruppen.

Auch in Trifluoressigsäure findet man zwei Einzelsignale bei $\delta = 6.5$ –6.6 ppm (2 Protonen) und eine breite Absorption bei $\delta = 7.35$ –8.1 ppm (10 Protonen). Das Signal bei $\delta = 6.5$ ppm ist breiter und niedriger als das bei $\delta = 6.6$ ppm. Dieser Unterschied läßt sich dadurch erklären, daß die drei nichtaromatischen Protonen alle verschieden sind, also ein -OH-, ein -NH- und ein =CH-Proton vorhanden ist.

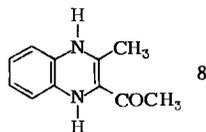
Diskussion

Der von Veibel und Hromadko¹⁾ angenommene Ringschluß zum N-Atom 1 (Amidbildung zu **2**) kann nicht zutreffen, denn die NMR-Spektren zeigen weder eine Methylengruppe noch zwei miteinander koppelnde =CH-Gruppen an. Zudem erfolgt der Ringschluß nur mit Basen, nicht aber unter Bedingungen, die sonst zur Amidbildung aus Ester und (potentieller) Aminogruppe führen. Somit bleiben nur die Strukturen **4**–**7**, zwischen denen die Befunde dieser Arbeit keine Entscheidung zulassen.

Für die rote Farbe von **4**–**7** ist die Gruppierung



als Chromophor verantwortlich. Sie ist ebenfalls in dem von *Barlthrop* et. al.³⁾ hergestellten, intensiv roten 3-Methyl-2-acetyl-1,4-dihydro-chinoxalin (**8**) vorhanden. Die *Barlthropsche* Substanz absorbiert bei 489.5 nm, unsere bei 475 nm.



Bei der Aufnahme und der Deutung der Spektren waren uns cand. pharm. *I. G. K. Andersen* (IR-Spektren) und Abteilungsleiter *J. R. Andersen*, Chemisches Laboratorium V der Universität Kopenhagen (NMR-Spektren) behilflich. Wir möchten auch hier für diese Hilfe danken. Dem *Statens Teknisk-Videnskabelige Fond* und dem *Carlsbergfondet* danken wir für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die beiden Azulenderivate *1,2-Dihydroxy-10-methyl-* (**7a**) und *1,2-Dihydroxy-10-phenyl-4,9-diaza-benz[f]azulen* (**7b**) (bzw. tautomere Formen) wurden nach den Angaben von *Veibel* und *Hromadko*¹⁾ dargestellt.

Einwirkung von Natriumhydroxid auf die Diazaazulenderivate: Beim sofortigen Ansäuern einer Lösung von **7b** in *2n NaOH* scheidet sich **7b** unverändert aus. Läßt man aber die Lösung einige Zeit stehen, so scheidet sich eine gelbliche, kristalline Substanz aus, die mit Salzsäure die violette Farbreaktion der 1,5-Benzodiazepine (**1**) gibt. Aus Petroläther Schmp. 87–88°, keine Schmp.-Depression mit authent. *2-Methyl-4-phenyl-1H-1,5-benzodiazepin* (**1b** bzw. Tautomere)^{1,4)}.

Nach Erwärmen von **7a** mit konz. *Natriumhydroxid*-Lösung läßt sich aus der gekühlten Lösung *2,4-Dimethyl-1H-1,5-benzodiazepin* (**1a**) mit Äther extrahieren. Die alkalisch-wäßr. Schicht wird mit Salzsäure angesäuert und mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Abdampfen des Äthers wird *Oxalsäure* gewonnen.

Spektroskopische Untersuchungen: Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord, Modell 137 E, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60-Spektrometer gegen TMS als inneren Standard aufgenommen.

³⁾ *J. A. Barlthrop, C. G. Richards* und *D. M. Russel*, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 1423.

⁴⁾ *G. Steimmig*, Dissertat. Univ. Straßburg 1908.