

Günter Ege, Edgar Beisiegel und Philipp Arnold

Ringspaltung cyclischer Azoverbindungen, VI¹⁾

Photolyse von 8-Oxo-8*H*-chinazolino[3.2-*c*]1.2.3-benzotriazin Darstellung neuer Diazocine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 21. April 1972)

Bei der Photolyse des 8-Oxo-8*H*-chinazolino[3.2-*c*]1.2.3-benzotriazins (1) in indifferenten Lösungsmitteln entsteht 11-Oxo-11*H*-benz[3.4]azeto[2.1-*b*]chinazolin (2) und über das in Lösung sowohl spektroskopisch als auch durch Abfangreaktionen nachgewiesene 5-Oxo-5*H*-benz[3.4]azeto[1.2-*a*]chinazolin (6) Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2')-imid (7). In Gegenwart nucleophiler Agenzien bilden sich unter denselben Photolysebedingungen aus 6 die benzokondensierten substituierten Diazocine 7, 13 und 15. HMO-Berechnungen für 2 und 6 ergeben mit den strukturverwandten Heterocyclen A–C und A'–C' eine gute Korrelation zwischen $\rho_{C=O-\pi}$ -Bindungsordnung und Carbonylwellenzahlen und vermögen die bevorzugte Addition von Nucleophilen an die C=N-Doppelbindung von 6 im Vergleich zur C=N-Doppelbindung von 2 zu erklären.

Ringfission of Cyclic Azo Compounds, VI¹⁾

Photolysis of 8-Oxo-8*H*-quinazolino[3.2-*c*]1.2.3-benzotriazine

Preparation of New Diazocines

Photolysis of 8-Oxo-8*H*-quinazolino[3.2-*c*]1.2.3-benzotriazine (1) in inert solvents leads to 11-oxo-11*H*-benz[3.4]azeto[2.1-*b*]quinazoline (2) and to diphenylamin-2.2'-dicarboximide (7) via 5-oxo-5*H*-benz[3.4]azeto[1.2-*a*]quinazoline (6), which has been detected spectrophotometrically and by trapping experiments. In the presence of nucleophiles under similar conditions the substituted dibenzo diazocines 7, 13 and 15 are formed. HMO-calculations of 2 and 6 give with the structurally similar heterocycles A–C and A'–C' a good correlation of the $\rho_{C=O-\pi}$ -bond orders and the carbonyl frequencies and can explain the preferred addition of nucleophiles to the C=N-double bond of 6 compared to the C=N-double bond of 2.

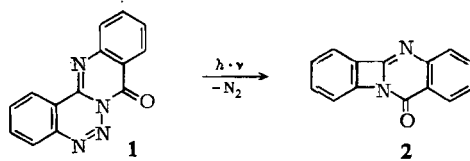
A. Photolyse von 8-Oxo-8*H*-chinazolino[3.2-*c*]1.2.3-benzotriazin (1) in indifferenten Lösungsmitteln

Ausgehend von dem erstmals in einem Patent beschriebenen 8-Oxo-8*H*-chinazolino[3.2-*c*]1.2.3-benzotriazin (1)²⁾ haben wir in Tetrahydrofuran (THF) bzw. Methylenchlorid als Lösungsmittel durch photochemisch induzierte Stickstoffabspaltung 11-Oxo-11*H*-benz[3.4]azeto[2.1-*b*]chinazolin (2) in einer Ausbeute von

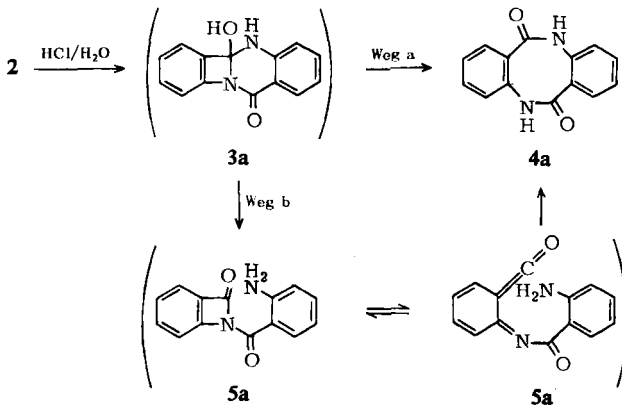
¹⁾ V. Mittel.: G. Ege und E. Beisiegel, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ 2a) Farbenfabriken Bayer AG (Erf. H. W. Schwechten) Brit. Pat. 1 129 849, C. A. 70, 38 886 b (1969); 2b) vgl. auch A. W. Murray und K. Vaughan, J. chem. Soc. [London] C 1970, 2070.

38 bzw. 12,5% hergestellt. **2** ist eine farblose aus Methanol umkristallisierbare stabile Verbindung, die beim Kochen in konzentrierter Salzsäure in das Bisanthranilid (**4a**) übergeht. Diese Reaktion verläuft sehr wahrscheinlich über das nicht gefaßte

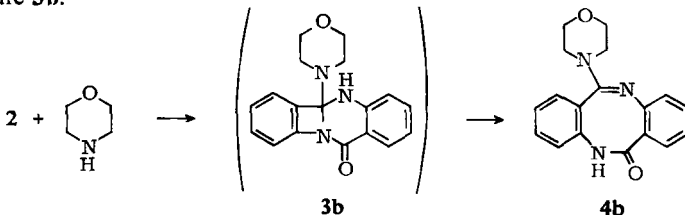


Wasseranlagerungsprodukt **3a**, aus dem **4a** entweder über eine transannulare Ringöffnungsreaktion entsteht (Weg a) oder es wird die exocyclische $-C(OH)-NH-$ -Bindung geöffnet unter Ausbildung des substituierten Benzazetinons **5a**, das über die valenzisomere Ketenform **5a'** zu **4a** weiterreagiert (Weg b).



4a stimmt mit einem authentischen Vergleichspräparat³⁾ im IR-Spektrum überein.

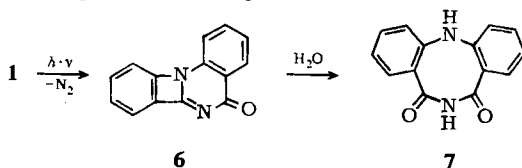
Beim Behandeln von **2** mit Morpholin bildet sich das 12-Morpholino-6-oxo-5.6-dihydro-dibenzo[*b,f*][1.5]diazocin (**4b**), wahrscheinlich über eine **3a** entsprechende Zwischenstufe **3b**.



Bei der Photolyse von **1** in Tetrahydrofuran bzw. in Methylenechlorid entsteht außer **2** das Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2')-imid (**7**) in 47- bzw. 74proz. Ausbeute. Zwischenprodukt ist das nicht isolierte, in Lösung vorhandene 5-Oxo-5*H*-benz[3.4]-

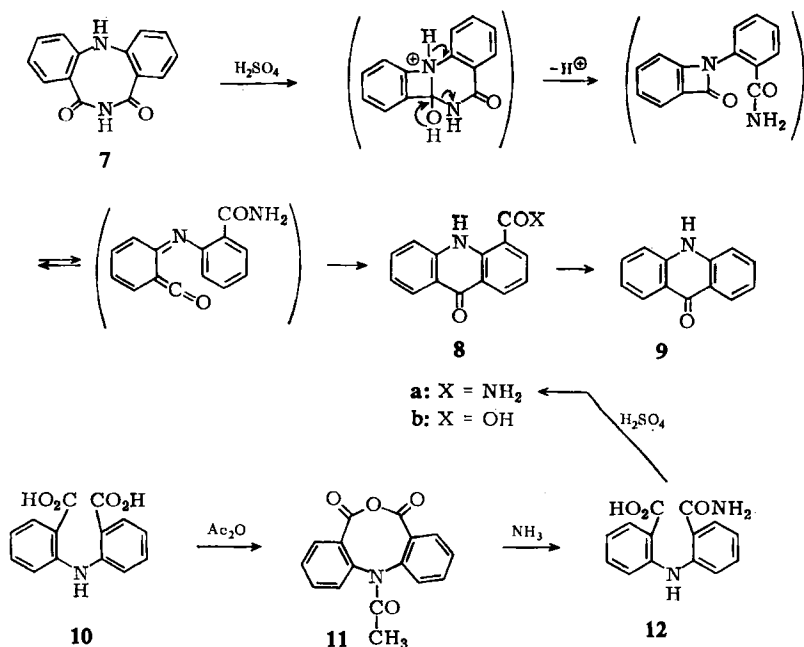
³⁾ G. Schröter und O. Eisleb, Liebigs Ann. Chem. 367, 104, 105, 107, 152, 153 (1909); G. Schröter, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 2224 (1919), dort insbesondere Fußnote ¹⁾ und frühere Literatur; E. H. Rodd, The Chemistry of Carbon Compounds, Bd. III A. S. 580, Elsevier, Amsterdam 1954.

azeto[1.2-*a*]chinazolin (**6**), das durch Wasseranlagerung während der chromatographischen Aufarbeitung zu **7** weiterreagiert.



7 zeigt im IR-Spektrum⁴⁾ die beiden für cyclische Imide charakteristischen Carbonylbanden bei 1660 und 1640/cm. Sie sind von gleicher Intensität und wegen der *o*-Aminogruppe gegenüber der Norm langwellig verschoben; so liegen die beiden C=O-Banden beim Dibenzoylamin bei 1708 und 1680/cm und bei dem **7** entsprechenden *N*-Acetylanhydrid **11** bei 1760 und 1746/cm. Das Massenspektrum von **7** enthält neben dem Molekülpeak $M^+ = 238$ (rel. Int. 62%) durch Abspaltung von HNC=O bzw. OCNHCO Fragmente bei *m/e* 195 (Acridon, rel. Int. 100%) und 167 (Carbazol, rel. Int. 83%). Durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure geht **7** in Acridon-carbonsäure-(4)-amid (**8a**) über, das alkalisch zur bekannten Acridon-carbonsäure-(4) (**8b**)⁵⁾ verseift werden kann. **8b** decarboxyliert beim Erhitzen auf 350° zu Acridon (**9**)⁶⁾ (Schema 1).

Schema 1



⁴⁾ Abkürzungen für IR-Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, m = mittel, schw = schwach.

⁵⁾ F. Ullmann und H. Hoz, Liebigs Ann. Chem. **355**, 354 (1907).

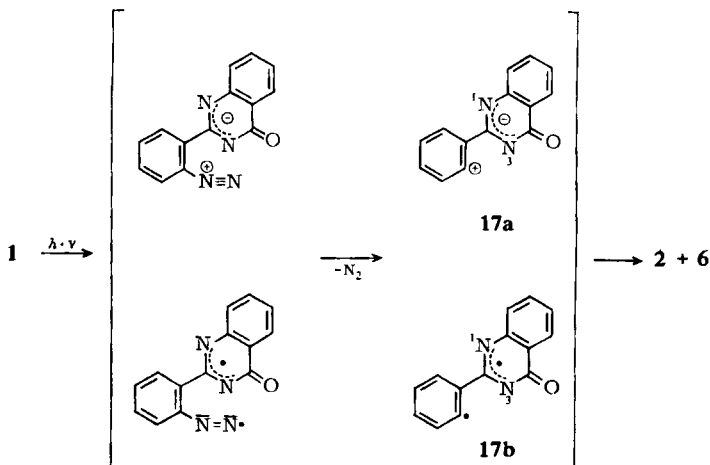
⁶⁾ Zur Decarboxylierung von Acridoncarbonsäuren vgl. R. M. Acheson und L. E. Orgel, Acridines in The Chemistry of Heterocyclic Compounds, A. Weissberger (Herausgeber), S. 116 und 190f, Interscience, New York 1956.

dibenzo[*b,g*][1.5]diazocin (**15**) in 48proz. Ausbeute und unter Reduktion das literaturbekannte 2-Phenyl-chinazolin-4(3H)-on^{2b} (**16**) (46%). **13b** und **15** verseifen wie **13a** durch Kochen in wäßrigem Alkali zu **10**.

C. Diskussion der Ergebnisse

Bildungsmechanismen von **2** und **6**

Für den Bildungsmechanismus von **2** und **6** bzw. **7** ist auf Grund früherer Markierungsversuche mit ¹⁵N¹⁰ ein ionischer oder ein entsprechender radikalischer Mechanismus anzunehmen, in dessen Verlauf die beiden Azostickstoffatome eliminiert werden.

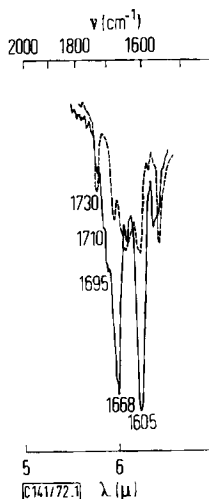


Die Produkte **2** bzw. **6** entstehen durch Angriff des kationischen Zentrums in **17a** oder des radikalischen in **17b** auf N-3 bzw. N-1. Während **2** stabil ist, addiert **6** leicht Nucleophile zu **7**, **13** oder **15**. Daß **6** in Lösung tatsächlich vorhanden ist, konnte spektroskopisch und durch Abfangreaktionen mit Nucleophilen eindeutig nachgewiesen werden. In Abständen von 40 und 60 Minuten wurden der Tetrahydrofuran-Photolyselösung von **1** Proben entnommen, die unter Feuchtigkeitsausschluß in einer NaCl-Küvette im IR vermessen wurden. Abbild. 1 zeigt, daß mit zunehmender Photolyse-dauer die Intensität der CO-Bande des Ausgangsmaterials **1** bei 1730/cm abnimmt und neue Banden bei 1710 (Schulter), 1695 (Schulter) und 1668/cm auftreten.

Tab. 1. IR-Banden der reinen Verbindungen **1**, **2** und **7** in THF zwischen 1600 und 1800/cm

1	2	7
1730 mst	1710 sst	1680 sst
1678 st	1695 sst	1660 sst
1602 sst	1600 st	1614 schw
		1602 mst

¹⁰ G. Ege und F. Pasedach, Chem. Ber. **101**, 3089 (1968).



Abbild. 1
 IR-Spektroskopische Verfolgung
 der Banden des THF-Photolysats von 1.
 - - - vor der Photolyse,
 — nach 40 Minuten Bestrahlungsdauer

Tab. 1 faßt die IR-Absorptionen der reinen Verbindungen 1, 2 und 7 in THF als Lösungsmittel im Carbonylbereich von 1600–1800/cm zusammen. Demnach schreiben wir die Schultern in Abbild. 1 bei 1710 und 1695/cm der Verbindung 2 und die starke scharfe Bande bei 1668/cm der nur in Lösung existenten Verbindung 6 zu. Die Bande bei 1605/cm ist für eine Auswertung ungeeignet, da auch 1, 2 und 7 an dieser Stelle absorbieren. Wir können ausschließen, daß die Bande bei 1668/cm allein 7 zuzuschreiben ist, weil

1. die Verbindung 7 bei 1660/cm eine starke Absorption aufweist, die in THF-Lösung breit erscheint und
2. Abfangversuche mit Nucleophilen ergeben haben, daß 7 nur in untergeordnetem Maß vorhanden sein kann.

Versetzt man THF-Photolyseproben von 1 nach dem Abschalten des UV-Brenners mit Methanol oder Morpholin, so lassen sich 34% 13a bzw. 42% 15 neben 30% 2 und 10% 7 isolieren¹¹⁾. Läßt man dagegen das Photolysat 24 Stdn. an der Luft stehen, so steigt die Ausbeute an 7 auf 55%. Demnach lag 6 mindestens zu 45% im Photolysat vor.

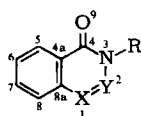
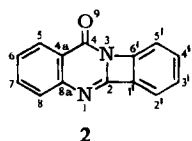
D. HMO-Berechnungen

a. π -Bindungsordnungen

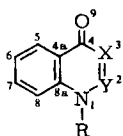
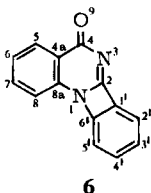
In Tab. 2 sind die π -Bindungsordnungen der Heterocyclen 2 und 6 und einiger in der Struktur vergleichbarer Heterocyclen A–C und A'–C' zusammengestellt. Als Heteroparametersatz wurde der von Streitwieser angegebene gewählt^{12a)}. Die Bindungsordnungen von 2 sind mit denen von A, B und C in der Größe vergleichbar, dasselbe gilt für die von 6 im Vergleich zu A', B' und C'.

11) Genaue Produktverteilung siehe Beschreibung der Versuche.

12) A. Streitwieser jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, 1. Aufl.; 12a) S. 135; 12b) S. 233, Wiley, New York 1961; vgl. auch M. Klessinger und W. Lüttke, *Tetrahedron* [London] 19, Suppl. 2, 315 (1963).



	X	Y
A	CH	CH
B	N	CH
C	N	N



	X	Y
A'	CH	CH
B'	N	CH
C'	N	N

Tab. 2. π -Bindungsordnungen $p_{ij} \cdot 10^3$ der Heterocyklen **2**, **6**, **A–C**, **A'–C'**

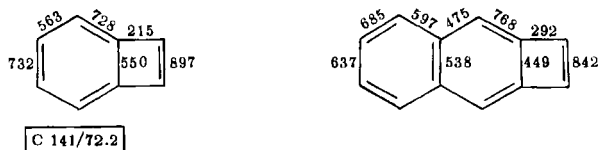
Bindungen	2	A	B	C	6	A'	B'	C'
1–2	750	815	782	817	376	462	499	500
2–3	340	404	444	421	707	766	731	780
3–4	427	448	433	444	516	543	524	496
4–9	663	637	652	655	626	591	615	626
4–4a	447	467	462	452	431	445	438	448
4a–5	602	591	592	598	597	591	594	590
5–6	687	697	696	691	692	698	696	699
6–7	635	627	630	633	639	634	636	631
7–8	688	698	695	692	682	689	687	690
8–8a	597	587	594	594	628	620	623	618
1–8a	462	483	463	466	340	364	354	372
4a–8a	544	540	545	544	572	571	573	564
2–1'	369				366			
1–6'	—				202			
3–6'	213				—			
1'–6'	575				574			
1'–2'	631				633			
2'–3'	660				655			
3'–4'	667				671			
4'–5'	645				638			
5'–6'	676				682			

Streitwieser-Heteroparameter^{12a)}: $h_{\text{N}}^{\text{N}} = 0.5$, $h_{\text{N}}^{\text{C}} = 1.5$, $h_{\text{O}}^{\text{O}} = 1.0$, $k_{\text{C}=\text{O}} = 1.0$, $k_{\text{C}=\text{N}} = 1.0$, $k_{\text{C}-\text{N}} = 0.8$, $k_{\text{N}=\text{N}} = 1.0$, $k_{\text{N}-\text{N}} = 0.8$.

In Benzo- und Naphtho[*b*]cyclobutadienen zeigen die π -Bindungsordnungen starke Abweichungen von der Benzolbindungsordnung von 0.666 und von den entsprechenden Naphthalinbindungsordnungen¹³⁾.

¹³⁾ M. P. Cava und M. J. Mitchell, Cyclobutadiene and Related Compounds, S. 398, Academic Press, New York 1967; A. G. Anastassiou, Chem. Engng. News **42**, No. 3, 37 (1964).

Dies bedeutet eine Lokalisation der Doppelbindungen im Sinne der in Abbild. 2 angegebenen Formeln.



Abbild. 2. HMO- π -Bindungsordnungen $p_{\mu\nu} \cdot 10^3$ für Benzo- und Naphtho[b]cyclobutadien

Während die unsubstituierten Acencyclobutadiene bisher unbekannt sind, existieren die am 4-Ring substituierten Diphenylderivate wie das 1.2-Diphenyl-naphtho[b]- und das 1.2-Diphenyl-anthra[b]cyclobutadien^{13,14}). Diese Unterschiede in den π -Bindungsordnungen verschwinden bei den Verbindungen **2** und **6** besonders bei den Bindungen 1'-2' und 5'-6' (Tab. 2). Lediglich die 1'-6'-Bindung im ankondensierten 6-Ring zeigt noch eine relativ kleine π -Bindungsordnung. Dies deutet darauf hin, daß die 4-Ringe in den Heterocyclen **2** und **6** die ankondensierten Benzolkerne weniger verzerren als im Benzo- oder Naphtho[b]cyclobutadien.

In konjugierten Systemen besteht zwischen der π -Bindungsordnung von C=O-Bindungen und den diesen Bindungen zukommenden IR-Frequenzen häufig eine gute Korrelation^{12b}). Diese Korrelation wird entweder als linear zwischen der Wellenzahl $\nu_{C=O}$ und der π -Bindungsordnung $p_{C=O}$ (Gl. (1)) oder als linear zwischen $\nu_{C=O}^2$ und $p_{C=O}$ (Gl. (2)) angenommen¹⁵).

$$\nu_{C=O}^I = \nu_o^I + m^I \cdot p_{C=O} \quad (1)$$

$$\nu_{C=O}^{2I} = \nu_o^{2I} + m^{II} \cdot p_{C=O} \quad (2)$$

Tab. 3 enthält die zur Korrelation mit den gemessenen Wellenzahlen $\nu_{C=O} \text{exp.}$ verwendeten π -Bindungsordnungen $p_{C=O}$ der C=O-Bindung.

Zur Ausgleichsrechnung¹⁶) wurden die mit Sternchen versehenen experimentellen Wellenzahlen $\nu_{C=O} \text{exp.}$ verwendet. Da die bezüglich der Gl. (1) und (2) berechneten Wellenzahlen für die Verbindungen **2** bis **C'** der Tab. 3 bis auf $\pm 1/\text{cm}$ übereinstimmen, sind diese in der Spalte unter $\nu_{C=O}^{I,II}$ nur einmal aufgeführt.

Die Konstanten der Gl. (1) und (2) sowie die Korrelationskoeffizienten r^I bzw. r^{II} betragen:

$$\nu_o^I = 1002/\text{cm}$$

$$m^I = 1041/\text{cm}$$

$$r^I = 0.917$$

$$\nu_o^{2I} = 566713/\text{cm}^2$$

$$m^{II} = 3466420/\text{cm}^2$$

$$r^{II} = 0.915$$

¹⁴) M. P. Cava, in *Aromaticity*, Special Publication, No. 21, S. 163, The Chemical Society, London 1967.

¹⁵) E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, S. 260, Bd. 2, S. 238, Verlag Chemie, Weinheim 1968 bzw. 1970.

¹⁶) V. V. Nalimov, *The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis*, S. 164, Pergamon, Oxford 1963; E. Kreyszig, *Statistische Methoden und ihre Anwendungen*, 3. Aufl., S. 300, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1968.

Tab. 3. $\nu_{C=O}$ - π -Bindungsordnungen, experimentelle Wellenzahlen $\nu_{C=O}^{exp.}$ und durch Ausgleichsrechnung gemäß Gl. (1) und Gl. (2) berechnete Wellenzahlen $\nu_{C=O}^{I,II}$ der Verbindungen **2**, **A**, **B**, **C**, **6**, **A'**, **B'**, **C'**

Verbindung	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=O}^{exp. a)}$	$\nu_{C=O}^{I,II}$	Lit. a)
2	0.6630	1710 ^{b)} *) 1714 ^{c)}	1693	diese Arbeit
A	0.6374	1650 ^{b)} *) 1653 ^{c)}	1666	g) h)
B	0.6523	1675 ^{d)} *)	1682	i, l)
C	0.6545	1685 ^{c)} *) 1682 ^{b)}	1684	diese Arbeit C dargestellt nach k) s. auch l)
6	0.6261	1668 ^{e)}	1654	diese Arbeit
A'	0.5909	1629 ^{f)} *)	1618	m)
B'	0.6146	1635 ^{c)} *)	1642	i, j, n, o, p)
C'	0.6264	—	1655	—

*) Zur Ausgleichsrechnung verwendet.

a) Die unter $\nu_{C=O}^{exp.}$ angegebenen Wellenzahlen beziehen sich bei den Verbindungen **A**, **B**, **C**, **A'** und **B'** auf $R = CH_3$, in den angeführten Literaturstellen bezieht sich die erste jeweils auf das $R = CH_3$ -Substitutionsprodukt, die folgenden Literaturzitate berücksichtigen strukturverwandte Verbindungen.

b) $CHCl_3$. — c) KBr . — d) Schmelze. — e) THF . — f) $CHCl_3$ - $DMSO$ (3 : 1).

g) Privatmitteil. von *J. M. Muchowski* 1971, s. auch *J. M. Muchowski*, *Canad. J. Chem.* **47**, 857 (1969).

h) *T. Hase*, *Acta chem. scand.* **18**, 1806 (1964).

i) *S. C. Pakrashi*, *J. Bhattacharyya*, *L. F. Johnson* und *H. Budzikiewicz*, *Tetrahedron* [London] **19**, 1011 (1963), besonders S. 1021, Nr. 12.

j) *H. Culbertson*, *J. C. Decius* und *B. E. Christensen*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4834 (1952).

k) *E. van Heyningen*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6562 (1955).

l) *M. S. Gibson* und *A. W. Murray*, *J. org. Chemistry* **27**, 4083 (1962).

m) *N. J. McCorkindale*, *Tetrahedron* [London] **14**, 223 (1961).

n) *D. Chakravarti*, *R. N. Chakravarti*, *L. A. Cohen*, *B. Dasgupta*, *S. Datta* und *H. K. Miller*, *Tetrahedron* [London] **16**, 224 (1961).

o) *H. M. Blatter*, *H. Lukaszewski* und *G. de Stephens*, *J. org. Chemistry* **30**, 1020 (1965).

p) *H. Schildknecht* und *W. F. Wenneis*, *Z. Naturforsch.* **21b**, 552 (1966).

Daß die Gl. (2), die einer anharmonischen Potentialfunktion für die $C=O$ -Bindung entspricht, letztlich doch keine bessere Korrelation als die Gl. (1) ergibt, haben schon *Heilbronner* und *Bock* erkannt¹⁵⁾.

Die auf Grund der Ausgleichsrechnungen für die Verbindungen **6** und **C'** berechneten $\nu_{C=O}$ -Werte betragen 1654 bzw. 1655/cm, ersterer in befriedigender Übereinstimmung mit dem für **6** gemessenen Wert von 1668/cm. Daß die $\nu_{C=O}$ -Bande von **6** kürzerwellig als berechnet liegt, dürfte auf die Ringspannung im angegliederten 4-Ring zurückzuführen sein.

b. π -Elektronendichten

Tab. 4 enthält die Elektronendichten der Verbindungen **2**, **A**, **B**, **C** und **6**, **A'**, **B'**, **C'**, unter Zugrundelegung des Streitwieser-Heteroparametersatzes. Den Atomen 1 und 2 in **2** entsprechen die Atome 3 und 2 in **6**. In **6** sind mit $q_3 = 1.270$ und $q_2 = 0.714$ die Elektronendichten größer bzw. kleiner als die entsprechenden Werte $q_1 = 1.250$ bzw. $q_2 = 0.796$ in **2**. Außerdem ist in **6** die π -Bindungsordnung mit $p_{23} = 0.707$ kleiner als die entsprechende $p_{12} = 0.750$ in **2**, d. h. in **6** ist die Bindung 2—3 mehr polarisiert als die Bindung 1—2 in **2** und somit nucleophilen Additionen leichter zugänglich.

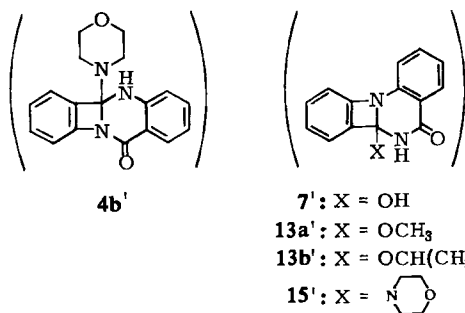
Tab. 4. π -Elektronendichten q_i der Heterocyclen **2** und **6** und einiger in der Struktur vergleichbarer Heterocyclen

Atom Nr.	2	A	B	C	6	A'	B'	C'
1	1.250	1.078	1.278	1.131	1.739	1.720	1.710	1.673
2	0.796	0.888	0.744	0.978	0.714	0.785	0.671	0.880
3	1.716	1.714	1.705	1.689	1.270	1.099	1.290	1.172
4	0.699	0.720	0.704	0.701	0.740	0.783	0.743	0.742
4a	1.037	1.036	1.038	1.012	1.043	1.034	1.035	1.023
5	0.951	0.957	0.954	0.954	0.957	0.964	0.960	0.960
6	1.012	1.014	1.017	0.994	1.025	1.020	1.019	1.013
7	0.958	0.963	0.958	0.959	0.958	0.964	0.959	0.956
8	1.017	1.017	1.025	0.999	1.039	1.034	1.034	1.030
8a	0.930	0.949	0.925	0.934	0.910	0.915	0.909	0.902
9	1.638	1.664	1.652	1.650	1.650	1.681	1.669	1.649
1'	1.062				1.070			
2'	0.959				0.939			
3'	1.028				1.031			
4'	0.971				0.954			
5'	1.029				1.031			
6'	0.947				0.930			

Streitwieser-Heteroparameter wie in Tab. 2.

E. 8-Ringstruktur der Verbindungen **4b**, **7**, **13** und **15**

Da mehrere ursprünglich als 8-Ringheterocyclen formulierte Verbindungen in neuerer Zeit als kondensierte bicyclische 5-Ring-5-Ringstrukturen erkannt wurden¹⁷⁻¹⁹⁾, ist die Frage berechtigt, ob den 8-Ringstrukturen **4b**, **7**, **13** und **15** nicht die bicyclischen 4-Ring-6-Ringstrukturen **4b'**, **7'**, **13'** und **15'** zukommen.



- ¹⁷⁾ E. J. du Pont de Nemours & Co (Erf. R. A. Carboni) Amer. Pat. 2904544 (1959), C. A. **54**, 11062d (1960); R. A. Carboni und J. E. Castle, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2453 (1962); R. A. Carboni, J. C. Kauer, J. E. Castle und H. E. Simmons, ebenda **89**, 2618 (1967).
- ¹⁸⁾ R. Pflieger, E. Garthe und K. Rauer, Chem. Ber. **96**, 1827 (1963); M. Brufani, W. Fedell, G. Giacomello und A. Vaciago, ebenda **96**, 1840 (1963).
- ¹⁹⁾ H. Beyer, A. Hetzheim und H. Honeck, Chimia [Aarau] **22**, 86 (1968); B. Loev und M. M. Goodman, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 789.

Die folgenden Befunde sprechen für das Vorliegen von heterocyclischen 8-Ring-systemen:

1. Die Carbonylabsorption von **4b** in KBr bei 1652/cm liegt im gleichen Bereich wie die des Bisanthranilids **4a** bei 1661/cm.

2. Verbindung **13a** ist unzersetzt bei 300° sublimierbar. Bei Vorliegen der Struktur **13a'** sollte man eine Methanolabsplattung erwarten. **13b** und **15** verhalten sich ebenso.

3. In **13b** sind die beiden Methylgruppen der Isopropylgruppe *enantiotop*, in **13b'** dagegen *diastereotop*²⁰. Dementsprechend sollten im ¹H-NMR-Spektrum die Methylgruppen in **13b** nur *ein* Dublett, in **13b'** dagegen *zwei* Dubletts geben. Da wir in allen Lösungsmitteln, wie CDCl₃, Benzol, Aceton-d₆, DMSO-d₆ und Pyridin, stets nur *ein* scharfes Dublett der maximalen Halbwertsbreite von 1 Hz pro Signal erhielten, spricht dies für das Vorliegen der Struktur **13b**.

4. Wie aus Tab. 5 hervorgeht, gibt es für die NH-Signale der aufgeführten Verbindungen zwei charakteristische Bereiche von δ 3.0–6.0 bzw. von δ 8.0–11.0, die durch Vergleich mit Diphenylamin bzw. Dibenzoylamin und Benzanilid der Gruppierung NH bzw. CO–NH–CO oder CO–NH zugeschrieben werden können. Würden die bicyclischen Strukturen **4b'**, **13'** und **15'** vorliegen, so wäre bei **4b'** das NH-Signal im Bereich zwischen δ 3 und 6 zu erwarten und bei den Verbindungen **13'** und **15'** im Bereich δ 8–11, was den gemessenen Werten nicht entspricht.

7 zeigt NH-Signale in beiden Bereichen, was bei der für **7** angegebenen Struktur zu erwarten ist.

Tab. 5. δ -NH-Signale im ¹H-NMR-Spektrum

Verbindung	–NH–	CO–NH–CO	CO–NH	Lösungsmittel
4a	—	—	10.2	DMSO-d ₆
4b	—	—	9.86	DMSO-d ₆
Benzanilid	—	—	8.1	CDCl ₃
13a	5.3–5.8	—	—	CDCl ₃
13b	5.0–5.6	—	—	CDCl ₃
15	3.3	—	—	DMSO-d ₆
7	3.34	10.72	—	DMSO-d ₆
Diphenylamin	5.02	—	—	CDCl ₃
Dibenzoylamin	—	11.0	—	CDCl ₃

Daraus resultiert für die oben angeführten Verbindungen:

–NH– δ 3.0–6.0; CO–NH–CO und CO–NH δ 8.0–11.0

Herrn Professor Dr. H. Plieninger danken wir für die Unterstützung der Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Sachmitteln, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein, für Chemikalien und dem Beilstein-Institut für Hilfe in Nomenklaturfragen.

²⁰ K. Mislow und M. Raban, in Topics in Stereochemistry, N. L. Allinger und E. L. Eliel (Herausgeber), Bd. 1, S. 1, Interscience, New York 1967; vgl. auch G. Ege, Naturwissenschaften **58**, 247 (1971).

Beschreibung der Versuche

Alle Photolysen wurden mit einem 450-Watt-Quecksilber-Hochdruckbrenner Nr. 679 A-36 der Firma Engelhard Hanovia Newark, N.J., USA, durchgeführt. Reaktionsgefäß war eine Umlaufapparatur mit Magnetrührung und eingesetztem wassergekühltem Lampenschacht aus Quarzglas.

Die IR-Spektren wurden mit dem Infrarotspektrometer Modell 221 von Perkin Elmer, die UV-Spektren mit einem Unicam SP 800 der Firma Leitz, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (TMS als innerer Standard) mit dem 60-MHz-Gerät A-60 der Varian Associates und die Massenspektren mit dem Massenspektrometer SM 1 A der Firma Varian MAT, Bremen, aufgenommen.

Die Ermittlung der Schmelzpunkte erfolgte auf dem Monoskop VI der Firma H. Bock, Frankfurt/Main. Sie sind nicht korrigiert. Zur Säulenchromatographie diente Kieselgel 0.05–0.20 mm, zur Dünnschichtchromatographie (DC) Kieselgel HF 254+366 der Firma E. Merck AG, Darmstadt. Absolutierte Lösungsmittel wurden im Argonstrom destilliert.

I. Photolyse von 8-Oxo-8H-chinazolino[3.2-c]1.2.3-benzotriazin (1)

1. In Tetrahydrofuran (THF) bzw. Methylenchlorid

11-Oxo-11H-benz[3.4]azeto[2.1-b]chinazolin (**2**) und Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2')-imid (**7**): 2.48 g (10 mMol) **1** (UV-Maxima bei $\lambda(\epsilon) = 213$ (20660), 235 (24600), 249 (30000), 287 (18670), 311 nm (11200)), suspendiert in 580 ccm *absol.* THF, wurden bei 14–17° 50 Min. belichtet. Unter rascher Entwicklung von Stickstoff (210 ccm) bildete sich eine klare orangefarbene Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer (Badtemp. 40°) unter Feuchtigkeitsausschluß trennte man den Rückstand an einer desaktivierten 430 × 27 mm-Kieselgelsäule. Methylenchlorid, dem gegen Ende der Chromatographie 10 Vol.-% Äther zugemischt wurde, eluierte als erstes Produkt 0.855 g (38%) **2**, Schmp. 210–216°. Nach Umkristallisieren aus Methanol weiße Fasern vom Schmp. 216–217°. R_F 0.64 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ 9:1).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (220.2) Ber. C 76.35 H 3.66 N 12.72 Gef. C 76.34 H 3.66 N 12.67

IR (KBr): 3096–3037, 1748 (schw), 1714 und 1696 (sst), 1631 (mst), 1600, 1458 und 1432 (sst), 1288 (mst), 774, 748 und 679/cm (st).

UV (CH_3OH): λ_{max} (ϵ) 333 nm (3200), 318 (4600), 287 (13400), 272 (19000) (Schulter), 264 (21600) (Schulter), 249 (35000), 218 (17500).

NMR (CDCl_3): δ 6.92–8.32 (m, arom. H).

MS: m/e 220 (M^+).

Die zweite Substanz war 1.125 g (47%) Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2')-imid (**7**), Schmp. 250–255°. Aus Methanol farblose lange Stäbchen vom Schmp. 258°. Das trockene Imid **7** färbt sich an der Luft im Tageslicht sehr schnell gelb. Es schmilzt unzersetzt, beim Erhitzen über 300° erfolgt Umlagerung zu **8a**. R_F 0.42 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$ 9:1).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (238.2) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.46 H 4.15 N 11.83

IR (KBr): 3295 und 3212 (m), 3075 (schw), 1660 und 1640 (sst), 1608 und 1600 (st), 1458 (st), 1359 (mst), 1312–1300 (sst), 1142 (mst), 810 und 780 (mst), 750/cm (st).

NMR (DMSO-d_6): δ 3.34 (s, N–H), 7.04–7.82 (m, 8 arom. H), 10.72 (s, CO–NH–CO).

MS: m/e 238 (62%, M^+); – HNCO 195 (100%); – CO 167 (83%, Carbazol).

Ausbeuten in CH_2Cl_2 : aus 2.48 g **1** 12.5% **2** und 74% **7**.

2. In Methanol

12-Methoxy-10-oxo-5.10-dihydro-dibenzo[b.g][1.5]diazocin (**13a**) und 11-Oxo-11H-benz[3.4]azeto[2.1-b]chinazolin (**2**): 2.48 g (10 mMol) **1** wurden (wie unter I. 1.) in 580 ccm Methanol 150 Min. belichtet (240 ccm N₂) und aufgearbeitet. Man eluierte nacheinander: 2.07 g (82%) **13a**, hellgelbes Kristallisat, Schmp. 195–197°. Umkristallisieren aus Methanol erhöhte den Schmp. auf 200–201°, farblose Kristalle, die unzersetzt sublimieren. *R_F* 0.34 (CH₂Cl₂).

C₁₅H₁₂N₂O₂ (252.3) Ber. C 71.42 H 4.79 N 11.10 1OCH₃ 12.29
Gef. C 71.46 H 4.81 N 11.09 OCH₃ 12.34

IR (KBr): 3298 (mst), 1692 und 1644 (sst), 1615, 1600 und 1586 (mst), 1466 (sst), 1442 (mst), 1328 (sst), 1319 und 1078 (st), 895 und 845 (schw), 768 (st), 750 und 730/cm (schw).

UV (CH₃OH): λ_{max} (ε) 338 nm (2000), 255 (8900) (Schulter), 227 (23040).

NMR (CDCl₃): δ 3.97 (s, 3H, OCH₃), 5.55 (s, N–H breit), 6.82–7.76 (m, 8 arom. H).

Hochaufgelöstes Massenspektrum (HMS): *m/e* 252.0909 (M⁺), berechnet auf C₁₅H₁₂N₂O₂ 252.0899, Fehler 3.9 ppm.

11-Oxo-11H-benz[3.4]azeto[2.1-b]chinazolin (**2**): 0.214 g (9%) **2** vom Schmp. 216° nach Umkristallisieren aus Methanol. Das IR-Spektrum stimmte mit dem unter I. 1. gewonnenen **2** überein.

3. In Isopropylalkohol

12-Isopropoxy-10-oxo-5.10-dihydro-dibenzo[b.g][1.5]diazocin (**13b**) und 11-Oxo-11H-benz[3.4]azeto[2.1-b]chinazolin (**2**): 2.48 g (10 mMol) **1** wurden (wie unter I. 1.) 6.5 Std. (der Tauchfinger mußte zweimal gereinigt werden) photolysiert und getrennt: 1.46 g (52%) **13b**, Schmp. 220–228°. Nach Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 230–231°. *R_F* 0.25 (CH₂Cl₂).

C₁₇H₁₆N₂O₂ (280.3) Ber. C 72.84 H 5.75 N 9.99 Gef. C 72.89 H 5.89 N 10.09

IR (KBr): 3272 (st), 2982 (schw), 1678 und 1648 (sst), 1602 (st), 1588 (mst), 1463 (sst), 1355 (mst), 1290 (sst), 1259 und 1229 (mst), 998 und 968 (st), 758/cm (st).

UV (CH₃OH): λ_{max} (ε) 337 nm (2160), 250 (12600) (Schulter), 223 (27300).

NMR (CDCl₃): δ 1.39, *J* = 7 Hz (d, 6H, CH₃), 5.02–5.60 (Septett, 1H und N–H), 6.80–7.72 (m, 8 arom. H).

11-Oxo-11H-benz[3.4]azeto[2.1-b]chinazolin (**2**): 0.351 g (16%), Schmp. 216° (aus Methanol). Identifiziert durch IR-Vergleich mit der unter I. 1. dargestellten Verbindung.

Ausgangsmaterial (**1**), 0.423 g (17%).

4. In THF unter Zugabe von Morpholin

2-Phenyl-chinazolin-4(3H)-on (**16**) und 12-Morpholino-10-oxo-5.10-dihydro-dibenzo[b.g][1.5]diazocin (**15**): 2.48 g (10 mMol) **1** wurden in 560 ccm THF und 20 ccm Morpholin suspendiert und 50 Min. bei 20° (Entwicklung von 230 ccm Stickstoff) (wie in I. 1.) belichtet und aufgearbeitet. Man erhielt nacheinander 2-Phenyl-chinazolin-4(3H)-on (**16**), 1.03 g (46%) vom Schmp. 236° (Lit. 2b): 239–240°. Übereinstimmendes IR-Spektrum mit authent. **16**^{2b}); 12-Morpholino-10-oxo-5.10-dihydro-dibenzo[b.g][1.5]diazocin (**15**), 1.47 g (47%) mit Schmp. 255–261°. Nach Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 264–265°. *R_F* 0.19 g (CH₂Cl₂/Äther 9:1).

C₁₈H₁₇N₃O₂ (307.4) Ber. C 70.34 H 5.58 N 13.67 Gef. C 70.39 H 5.71 N 13.75

IR (KBr): 3308 (st), 2859 (mst), 1648–1623 (sst, breit mit Schulter bei 1600), 1492 (mst), 1465 und 1439 (st), 1420 (mst), 1301 (st), 1255 (mst), 1102, 1068 und 1020 (st), 929 (mst), 760 (st) und 720/cm (mst).

UV (CH₃OH): λ_{\max} (ϵ) 325 nm (1670) (Schulter), 250 (12600) (Schulter), 223 (26800).

NMR (DMSO-d₆): δ 3.28–3.63 (m, 8H, CH₂ und N–H), 6.67–7.72 (m, 8 arom. H).

5. In THF mit anschließendem Abfangen von 7 mit Methanol, Morpholin bzw. Wasser

2.48 g (10 mMol) 1 wurden wie oben in 580 ccm absol. THF 70 Min. bis zum Abspalten der äquiv. Menge Stickstoff bestrahlt. Sofort nach Beendigung der Photolyse teilte man die Lösung, indem 200 ccm zu 250 ccm Methanol (Probe A), weitere 200 ccm zu 40 ccm Morpholin (Probe B) gegeben wurden. Unter Feuchtigkeitsausschluß ließ man einen Tag bei Raumtemperatur stehen. Die restlichen 180 ccm Photolyselösung (Probe C) blieben offen an der Luft stehen. Danach arbeitete man (wie unter I. 1.) die Proben getrennt auf und isolierte:

Verbindung	2	7	13a	15
Probe A	32.7%	11.7%	33.8%	
Probe B	30.7%	10.3%		42.0%
Probe C	27.8%	55.3%		

II. Hydrolyse der Photolyseprodukte

Hydrolyse von 11-Oxo-11H-benzo[3.4]azeto[2.1-b]chinazolin (2); „Bisanthranilsäureamid“ (4a): 55 mg (0.25 mMol) 2 wurden in 1.8 ccm konz. Salzsäure erwärmt. Den beim Abkühlen ausfallenden Niederschlag von 56 mg (95%) 4a kristallisierte man aus Äthanol um, Schmp. 333° (Lit.³): 330°). Übereinstimmendes IR-Spektrum mit einer authent. Probe³).

Hydrolyse von Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2′)-imid (7); Acridon-carbonsäure-(4)-umid (8a): Beim gelinden Erwärmen von 0.476 g (2 mMol) 7 in 3.5 ccm konz. Schwefelsäure trat eine stark grüne Fluoreszenz auf. Nachfolgendes Gießen auf Eis fällte einen voluminösen gelben Niederschlag: 0.425 g (89%) 8a, Schmp. 292–294° (aus Äthanol). R_F 0.22 (Äther).

C₁₄H₁₀N₂O₂ (238.2) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 68.85 H 4.41 N 11.37

IR (KBr): 3320–3170 (mst) (breit), 1698 (mst), 1621 und 1600 (sst), 1522 (st), 1428, 1418 und 1318 (mst), 751 (st), 692/cm (mst).

Hochaufgelöstes Massenspektrum (HMS): m/e 238.0742 (M⁺), berechnet auf C₁₄H₁₀N₂O₂ 238.0743, Fehler 0.4 ppm.

0.238 g (1 mMol) 8a verseiften in 15 ccm 10proz. Kalilauge zu 0.213 g (89%) Acridon-carbonsäure-(4) (8b), Schmp. 320° (aus Äthanol) (Lit.⁵): 325°). 8b stimmte im IR-Spektrum mit authent. Acridon-carbonsäure-(4)⁵) überein. Decarboxylierung von 8b im Metallbad bei 350° und anschließende Sublimation führte zu Acridon (9) (72% Ausb.).

Saure Verseifung von 12-Methoxy-10-oxo-5,10-dihydro-dibenzo[b,g][1.5]diazocin (13a); Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2′)-imid (7): Beim 3stdg. Stehenlassen von 0.126 g (0.5 mMol) 13a in 10 ccm 2*n* HCl und 10 ccm Methanol entstand in 69proz. Ausb. 7 vom Schmp. 254°. Übereinstimmendes IR-Spektrum mit der unter I. 1. dargestellten Verbindung.

Alkalische Verseifung von 13a; Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2′) (10): 0.252 g (1 mMol) 13a wurden in 20 ccm 10proz. Kalilauge unter Zugabe von 20 ccm Methanol gekocht. Beim Ansäuern fielen 0.248 g (96%) 10, gelbe Kristalle vom Schmp. 302–305° (unter Zers.) (Lit.⁹): 296–300°). Übereinstimmendes IR-Spektrum mit authent. 10.

Analog verseiften 13b und 15 zu 10.

III. Darstellung von 12-Morpholino-6-oxo-5,6-dihydro-dibenzo[b,f][1,5]diazocin (**4b**) und *N*-Acetyl-diphenylamin-dicarbonensäure-(2,2')-anhydrid (**11**)

12-Morpholino-6-oxo-5,6-dihydro-dibenzo[b,f][1,5]diazocin (**4b**): 0.11 g (0.5 mMol) **2** wurden in 2 ccm Morpholin unter Feuchtigkeitsausschluß erwärmt und anschließend das überschüssige Amin i. Vak. entfernt. Den Rückstand 0.152 g (99%) **4b** kristallisierte man aus Methanol um, farblose Kristalle vom Schmp. 256°. R_F 0.16 (CH₂Cl₂/Äther).

C₁₈H₁₇N₃O₂ (307.4) Ber. C 70.34 H 5.58 N 13.65 Gef. C 70.34 H 5.79 N 13.51

IR (KBr): 3155 und 3040 (mst, breit), 2968 (schw), 1652, 1615 und 1594 (sst), 1492, 1441, 1406, 1360, 1296 und 1104 (mst), 1018 (st), 774 und 760/cm (mst).

UV (CH₃OH): λ_{max} (ϵ) 218 nm (19200) mit Schultern bei 235 (16700) und 278 (7400).

NMR (DMSO-d₆): δ 3.26–3.58 (m, 8 H, CH₂), 6.60–7.22 (m, 8 arom. H), 9.86 (s, N–H).

Saure Hydrolyse des 12-Morpholino-6-oxo-5,6-dihydro-dibenzo[b,f][1,5]diazocin (**4b**); *Bisanthraniilsäureamid* (**4a**): 31 mg (0.01 mMol) **4b** wurden in 1 ccm Schwefelsäure-mono-hydrat eingetragen und nach eintägigem Stehenlassen in Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Niederschlag war alkalilöslich. Aus dieser Lösung fällte CO₂ 11 mg (46%) **4a** vom Schmp. 330°. Identifiziert durch IR-Vergleich mit authent. **4a**³.

N-Acetyl-diphenylamin-dicarbonensäure-(2,2')-anhydrid (**11**): 2.57 g (10 mMol) Diphenylamin-dicarbonensäure-(2,2') (**10**) wurden in 30 ccm Acetanhydrid bis zum völligen Lösen erwärmt. Die beim Abkühlen ausgefallenen farblosen Kristalle 2.7 g (96%) **11** schmolzen nach Umkristallisieren aus Acetanhydrid bei 280–287° unter Decarboxylierung und Sublimation.

C₁₆H₁₁NO₄ (281.3) Ber. C 68.33 H 3.94 N 4.98 Gef. C 68.03 H 3.95 N 5.14

IR (KBr): 1760 und 1746 (sst), 1612 und 1605 (st), 1591 (m), 1484 (st), 1468 (m), 1458 (st), 1390 (m), 1328, 1295 und 1268 (st), 1036 (m), 1019, 898, 773 und 750/cm (st).

UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) 324 nm (5000), 244 (11400).

NMR (CDCl₃): δ 1.93 (s, 3 H, CH₃), 7.09–8.21 (m, 8 arom. H).

Hochaufgelöstes Massenspektrum (HMS):

Elementare

Zusammensetzung:	C ₁₆ H ₁₁ NO ₄	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂	C ₁₄ H ₁₀ NO	C ₁₃ H ₈ NO
berechnet:	281.0688	237.0790	208.0762	194.0606
gefunden:	281.0688	237.0785	208.0767	194.0610
Fehler in ppm	--	2.2	2.4	2.1

Acridon-carbonsäure-(4)-amid (**8a**): 0.281 g (1 mMol) **11** wurden mit 15 ccm konz. Ammoniak im Bombenrohr 3 Std. auf 100° erhitzt. Nach Ausfällen mit konz. Salzsäure, Absaugen und Trocknen trug man das Rohprodukt in konz. Schwefelsäure ein, erwärmte und goß nach 1 Stde. auf Eis. 0.116 g (99%) **8a**, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 292–294°. Übereinstimmend im IR-Spektrum mit *Acridon-carbonsäure-(4)-amid* (**8a**) durch Hydrolyse aus **7** (siehe unter II).

[141/72]