

Versuche zur Darstellung von Azatropolonen. I  
**Disubstituierte 1-Aza-4,5-cycloheptandione  
und 5-Azatropolone**

VON WILHELM TREIBS UND ANFRIED LANGE<sup>1)</sup>

Mit 2 Abbildungen

*Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet*

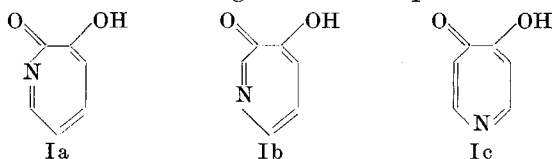
**Inhaltsübersicht**

Ausgehend vom Diester und Dinitril der  $\beta,\beta'$ -Iminodipropionsäure wurden 3,6-disubstituierte 1-Aza-4,5-cycloheptandione dargestellt und als 1,2-Diketone und Bis- $\beta$ -keto-säure-derivate charakterisiert. Das cyclische Dinitril konnte mit Schwefel zu einem 5-Azatropolonderivat dehydriert werden.

Azatropolone, also Tropolone mit Stickstoff als Ringglied, sind noch nicht beschrieben worden. Eine von BUTKA<sup>2)</sup> versuchte Synthese des  $\alpha,\beta$ -Benzo- $\gamma$ -azatropolons scheiterte bereits an der Darstellung des in zweiter Stufe noch zu dehydrierenden 2,3-Benzo-4,5-diketo-1-azacycloheptens.

Die Synthese von Azatropolonen und ihr physikalischer und chemischer Vergleich mit Azazulenen mit N im 5-Ring, die von TREIBS, NOZOE und anderen<sup>3)</sup> dargestellt und diskutiert wurden, und Azazulenen mit N im 7-Ring<sup>4)</sup> dürfte für die Theorie des aromatischen Zustandes bedeutungsvoll sein.

Von den drei theoretisch möglichen Azatropolonen



besitzt das symmetrische  $\gamma$ -Isomere Ic das größte Interesse.

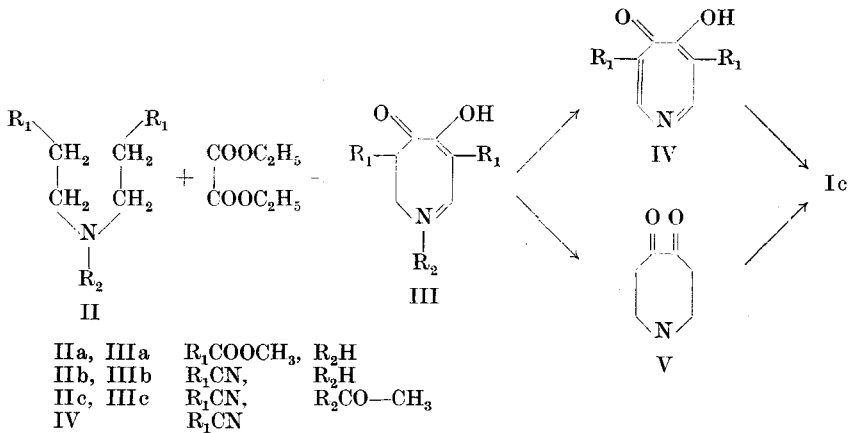
<sup>1)</sup> Dissertation A. LANGE, Univ. Leipzig, Mai 1957. Die Veröffentlichung dieser Arbeit erfolgt erst jetzt, da die beabsichtigte Fortsetzung erst jetzt möglich war.

<sup>2)</sup> H.-G. BUTKA, Dissertation TU Berlin-Charlottenburg, Dez. 1955.

<sup>3)</sup> W. TREIBS u. Mitarb., Fortschr. chem. Forsch. **3**, 334 (1955); P. L. PAUSON, Chem. Reviews 1955; Lit.-Zusammenstellung i. d. Festschrift für A. STOLL, vgl. Birkhäuser, Basel 1957, S. 774.

<sup>4)</sup> W. TREIBS u. W. SCHROTH, Liebigs Ann. Chem. (1961).

Wir versuchten folgende beiden Synthesewege:



Durch keine der beiden Reaktionsreihen konnte das unsubstituierte 5-Azatropolon Ic erhalten werden. Dagegen gelang uns die Darstellung eines substituierten-5-Azatropolons des Typs IV auf folgendem Wege:

A. Aus  $\beta,\beta'$ -Imino-dipropionsäurediester IIa und noch leichter  $\beta,\beta'$ -Imino-dipropionitril IIb wurden mit Oxalester in Gegenwart von Natriumalkoholat in Äther, Alkoholen oder Toluol die Natriumsalze der Diketone IIIa und IIIb und daraus durch Ansäuern die farblosen freien Diketone IIIa und IIIb kristallisiert erhalten.

Auch das N-acetylierte  $\beta,\beta'$ -Imino-dipropionitril IIc ließ sich analog mit Oxalsäure-dimethylester in das N-acetylierte Diketon IIIc überführen.

Die Monoenolform des Diketons IIIb wird durch die außerordentliche Stabilität, das in Stufenform und Halbstufenpotentialen einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Keton gleichende Polarogramm, den nach HOUBEN-WEYL ermittelten Enolgehalt von 101 bis 104% (bezogen auf eine Doppelbindung) und die Farblosigkeit bewiesen.

Zwischen Hydroxylwasserstoff und Ketonsauerstoff oder dem benachbarten Nitrilstickstoff muß eine sehr feste Wasserstoffbrückenbildung bestehen. Da der Ringstickstoff zu keiner Salzbildung (z. B. mit HCl) befähigt ist, muß eine Elektronenverschiebung zur Keto- und Nitrilgruppe hin eingetreten sein.

Im Polarogramm des Anions von IIIb, z. B. in den Alkalisalzen, deutet nichts mehr auf das Vorhandensein eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons hin. Da IIIb, wie oben gezeigt, sehr leicht und schnell durch Cyclisierung gewonnen werden kann, das entsprechende carbocyclische Produkt aus Pimelinsäuredinitril und Oxalester unter gleichen Bedingungen aber nicht,

könnte beim Nichtvorhandensein einer durchgehenden Konjugation ein sogenannter „energiebegünstigter“ mesomerer Zustand vorliegen, wie ihn HENECKA<sup>5)</sup> für Chelatringe der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen angibt. An substituierten Azulenen konnten wir wiederholt zeigen, daß eine Elektronenverschiebung über eine Methylengruppe hinweg möglich ist.

Neben den Salzen des Na, K,  $\text{NH}_4$  konnten auch solche des Cu, Ni, Co, Zn, Pb dargestellt werden.

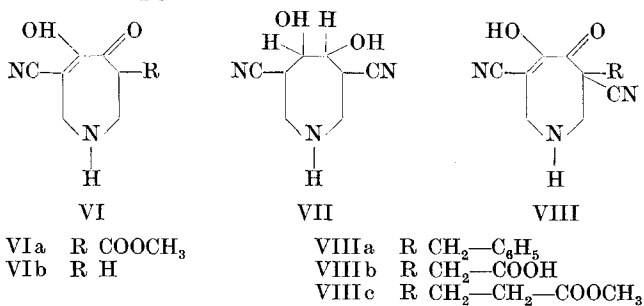
IIIb wurde in absolutem Methanol mit Chlorwasserstoffgas unter Angriff nur einer Nitrilgruppe zum Esternitril VIa verseift.

Das Polarogramm von VIa entspricht auch hier wieder dem eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons. Bei 70 Minuten Kochen von IIb mit konz. Salzsäure wurde durch Messung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung die Verseifung ebenfalls nur einer Nitrilgruppe festgestellt. Das entstandene Nitril VIb ließ sich als unreines Dinitrophenylpyrazolon-derivat isolieren.

Die N-cyclischen Verbindungen IIIa und IIIb reagieren a) als 1,2-Diketone und b) als Bis- $\beta$ -ketosäure-derivate.

a) Bei der Säurespaltung von IIIb wurde Oxalsäure nachgewiesen. Dagegen konnte die von COOK<sup>6)</sup> am Carbocyclus (Tropolon) beobachtete Benzilsäure-Umlagerung nicht verwirklicht werden. Hydrierung mit RANEY-Nickel führte zum außerordentlich hygroskopischen Glykol VII, das weder frei noch als Benzoessäureester rein erhalten werden konnte. Mit o-Phenylendiamin entstand das weinrote, flache Nadeln bildende Chinoxalin.

b) In 10proz. wäßrig-alkoholischer Lösung ließ sich das Natriumsalz von IIIb mit Halogenalkylen zu VIII umsetzen, wobei Chloride, z. B. Benzylchlorid, wesentlich besser reagieren als die entsprechenden Bromide. Mit Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin und 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden Dipyrazolon-derivate erhalten. Die Umsetzung mit Harnstoff führte zum Di-pyrimidin-derivat.



<sup>5)</sup> H. HENECKA, Chemie der Beta-Dicarbonyl-Verbindungen, Springer-Verlag 1950, S. 189–199.

<sup>6)</sup> J. W. COOK, J. D. LOUDON u. D. K. V. STEEL. J. chem. Soc. London.

B. Dehydrierung. Das Hauptziel unserer Arbeit, die Darstellung eines Azatropolons durch Dehydrierung bzw. Oxydation des Dinitrils IIIb mit den gebräuchlichen Agenzien blieb zunächst erfolglos. Erst folgender in der Tropolonchemie neuartiger Weg führte schließlich zum Erfolg.

Wurde IIIb mit Schwefel in Gegenwart von Basen (N,N-Dimethylanilin, Chinolin oder Benzimidazol) dehydriert erhitzt, so entstanden unter  $\text{SH}_2$ -Entwicklung Addukte (wohl salzartiger Natur), die keine  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion mehr gaben.

Die Reaktionsprodukte aus IIIb und Chinolin (IXa) bzw. Benzimidazol (IXb) ließen sich mittels Laugen in das Azatropolonderivat X und die Base spalten, wogegen die durch Dehydrierung aus IIIb und N,N-Dimethylanilin gebildeten intensiv tiefblauen Nadelchen (XII) durch

Laugen nicht spaltbar waren. Ihr Absorptionsspektrum im Ultraviolett und im sichtbaren Bereich weicht wesentlich von denen der Addukte IXa und IXb ab (Abb. 1 und 2). Ihr Mol.-Gew. konnte infolge überaus geringer Löslichkeit noch nicht bestimmt werden. Die Analyse entspricht der Formel  $(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_4\text{S})_n$ .

Für X wurde die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$  ermittelt. Das Kohlenstoffgerüst von IIIb blieb bei der Schwefeldehydrierung und anschließenden Laugespaltung unangegriffen. Ein Teil des bei der Dehydrierung freiwerdenden  $\text{H}_2\text{S}$  wird an einer Nitrilgruppe zur Thioamidgruppe addiert, die beim Addukt IXa durch Umsetzung mit Natronlauge, bei IXb bereits beim Umkristallisieren aus Wasser unter Ammoniakspaltung verseift und in die freie Thiocarbonsäure X übergeführt wird.

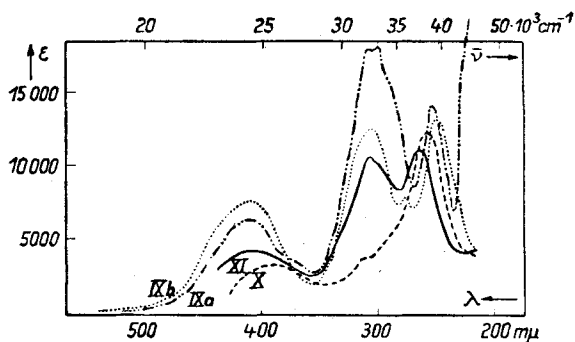


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren. IXa Chinolin-Addukt; IXb Benzimidazol-Addukt; X Azatropolon; XI Diketon

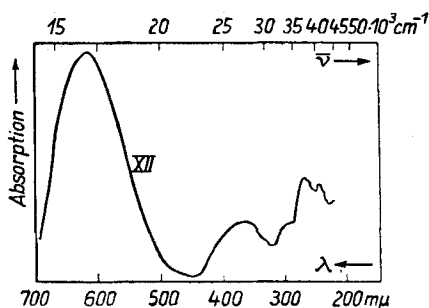
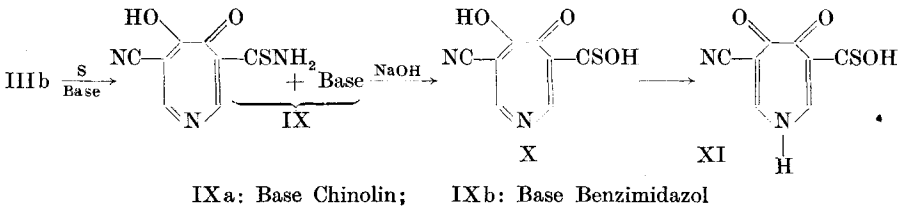


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren. XII Dimethylanilin-Addukt



X ist weder umkristallisierbar noch sublimierbar. Aus alkalischer Lösung fällt es nach Ansäuern in winzigen braunen Nadelchen aus, die sich beim Erhitzen, beim Erwärmen in Tetrahydrofuran und sogar schon beim längeren Stehen in alkoholischer Lösung (vgl. UV-Absorptionsspektrum) in zitronengelbe Kriställchen (XI) umlagern. Die umgekehrte Umwandlung von XI in X wurde niemals beobachtet. X ist stark sauer ( $p_H = 3,15$  in 0,005 molarer Lösung) und entwickelt als Thiocarbonsäure beim Kochen mit Wasser unter Verharzung Schwefelwasserstoff. Es liegt als Trihydrat (8tägiges Trocknen über  $P_2O_5$  bei Raumtemperatur), XI als Dihydrat vor. Beide Substanzen schmolzen bei 242 bis 243° unter Zersetzung. Auch bei Behandlung mit Säuren zwecks versuchter Decarboxylierung, mit Laugen zwecks versuchter Benzilsäureumlagerung und mit Thionylchlorid trat Verharzung ein. Verätherung mit Diazomethan konnte weder in Tetrahydrofuran noch in Dioxan erreicht werden.

X und XI verhalten sich sowohl spektroskopisch wie polarographisch verschieden. X zeigt sofort nach dem Lösen in Alkohol im Absorptionsspektrum einen anderen Kurvencharakter als XI (Abb. 1). Nach 12stündigem Stehen in alkoholischer Lösung bei einer Konzentration von etwa  $3 \cdot 10^{-4}$  Mol/l gibt es jedoch hinsichtlich Maxima, Extinktion und Kurvencharakter das gleiche Spektrum wie XI. Beim Übergang des Azatropolons X in XI findet Verschiebung des Hauptmaximums von  $385 m\mu$  nach  $410 m\mu$  statt. Das zweite Maximum von XI ( $307,5 m\mu$ ) ist im Azatropolon bereits als Sattelstelle angedeutet. Das dritte Maximum (um  $260 m\mu$ ) erleidet keine merkliche Verschiebung.

X wird polarographisch leichter reduziert als XI (Halbstufenpotential für X:  $-0,53$  V und  $-0,80$  V, für XI:  $-0,80$  V und  $-1,17$  V). Die Halbstufenpotentiale liegen ganz positiver als die der carbocyclischen Tropolone. Die Azatropolone sind also erwartungsgemäß weniger aromatisch.

Da die Enol-Tautomeren von Acetylaceton bzw. Acetessigester ebenfalls positivere Halbstufenpotentiale zeigen als die entsprechenden Ketone<sup>7)</sup> und X mit  $FeCl_3$  eine tiefdunkelrote, XI aber keine Färbung ergibt,

<sup>7)</sup> G. SEMERANO u. A. CHISINI, Gazz. chim. Ital. **66**, 504 (1936); Chem. Zbl. 1943 I, 1767.

dürfte es sich bei X und XI um Desmoptrope im Sinne der angegebenen Formeln handeln.

Während das unsubstituierte  $\gamma$ -Azatropolon nach unsern bisherigen Erfahrungen nur also geringe Beständigkeit zeigen wird, wird es durch geeignete Substituenten stabilisiert, lagert sich aber auch dann noch sehr leicht in das entsprechende Diketon über.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Die polarographischen Untersuchungen wurden von Dipl.-Chem. W. RÖSLER, die Spektren von Dr. R. BORS DORF und Dipl.-Chem. M. SCHOLZ und die Elementaranalysen von Herrn MARTIN ausgeführt.

### Beschreibung der Versuche

Allgemeines: Alle Schmp. sind unkorrigiert, ermittelt im KOFLER-BOETIUS-Block. Polarogramme wurden in 45proz. Äthanol mit Tetramethylammoniumjodid als Leitelektrolyt aufgenommen.

#### 1-Aza-4,5-cycloheptandion-3,6-dicarbon säuredimethylester (IIIa)

7,3 g Oxalsäurediäthylester wurden zu einer gekühlten Suspension von Natriumäthylat (aus 2,3 g Natrium) in Äther gegeben. Zutropfen von 9,5 g  $\beta,\beta'$ -Imino-dipropionsäuremethylester und 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt, Äther abdestilliert und 3 Stunden auf 120–125° erhitzt. Die wäßrige Lösung des leichtlöslichen Kristallkuchens wurde angesäuert und das sich abscheidende Öl mit viel Äther extrahiert. Sehr langsame Kristallisation. Ausbeute 15–30% d. Th. Farblose Kristalle vom Schmp. 194 bis 195° (u. Zers.) (aus Aceton und Petroläther). Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig; schwerlöslich in Äther und Petroläther.  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion: tiefrot.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$  (243,2) ber.: C 49,38; H 5,39; N 5,76;  
gef.: C 49,92; H 5,54; N 5,51.

Polarogramm: 1. Stufe bei 1,41  $\mu\text{A}$  und  $-1,35\text{ V}$ ; 2. Stufe bei 1,10  $\mu\text{A}$  und  $-2,07\text{ V}$ .

#### 1-Aza-4,5-cycloheptandion-3,6-dicarbon säuredinitril (IIIb)

46 g Natrium wurden in 1000 ml Methanol gelöst und mit 146 g Oxalsäurediäthylester versetzt. Nach einigen Stunden Zugabe von 123 g Imino-dipropionitril, stehenlassen oder rühren. Das ausgefallene Natriumsalz wurde abgefrittet, in 1000 ml Wasser gelöst, filtriert und mit konz. Salzsäure angesäuert. Aus Wasser oder Alkohol farblose rechteckige Flitter oder Nadeln vom Schmp. 178,5 bis 180°, die sich bei längerem Erhitzen auf über 120° langsam unter Braunfärbung zersetzen. 112 g = 63% d. Th. Löslich in stark polaren Lösungsmitteln.  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion: blutrot.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$  (177,2) ber.: C 54,23; H 3,99;  
gef.: C 54,39; H 4,00.

Mol.-Gew. (ebullioskop.) 182,2.

Polarogramm: 1. Stufe bei 0,88  $\mu\text{A}$  und  $-1,43\text{ V}$ ; 2. Stufe bei 1,30  $\mu\text{A}$  und  $-2,11\text{ V}$ . Natriumsalz: aus IIIb und Natriummethylat in Methanol. Schmp. 252–253° (aus verd. Äthanol).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_3\text{Na}$  (199,2) ber.: Na 11,56;  
gef.: Na 11,10.

Kaliumsalz: aus IIIb und Kaliummethylat in Methanol. Schmp. 230–232° (aus verd. Äthanol).

$C_8H_6O_2N_3K$  (215,3) ber.: K 18,14;  
gef.: K 18,12.

Palorogramm: Stufe bei 5,28  $\mu A$  und – 2,06 V.

Ammoniumsalz: aus IIIb in Methanol durch Einleiten von  $NH_3$ . Schmp. 168–169° (aus Äthanol).

$C_8H_{10}O_2N_4$  (194,2) ber.: N 28,85;  
gef.: N 28,71.

Chinoxalinderivat: aus äquivalenten Mengen IIIb und o-Phenylen-diamin, rote Kristalle, aus Wasser weinrote flache Nadeln als Dihydrat. Schmp. 214–216°

$C_{14}H_{15}O_2N_5$  (285,3) ber.: C 58,93; H 5,31;  
gef.: C 58,37; H 5,26.

Dipyrazolonderivat: IIIb in 62,5proz. Hydrazinhydrat unter mäßigem Erwärmen lösen und Lösungsmittel im Vakuum abdampfen. Farblose Kristalle vom Schmp. 146 bis 147° (aus Äthanol).

$C_8H_9O_2N_5$  (207,2) ber.: C 46,37; H 4,38;  
gef.: C 46,45; H 4,90.

Diphenyl-di-pyrazolon-derivat: Durch zweistündiges Erhitzen von Phenylhydrazin und IIIb in 50proz. Essigsäure. Das Produkt fiel erst nach Tagen aus und ließ sich sehr schwer reinigen. Schmp. 130–131°.

$C_{20}H_{17}O_2N_5$  (359,4) ber.: N 19,49;  
gef.: N 18,98.

Mono-dinitrophenylpyrazolon-derivat: IIIb und 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Alkohol-Schwefelsäure 2 Tage stehenlassen. Gelbe flittrige Stäbchen. Schmp. 204° bis 205° (aus Äthanol oder Eisessig).

$C_{14}H_{10}O_6N_6$  (358,3) ber.: C 46,93; H 2,81;  
gef.: C 47,41; H 3,21.

Di-pyrimidin-derivat: IIIb und Harnstoff wurden 7 Stunden in Äthanol gekocht, dann die Lösung eingengt, wobei das Di-pyrimidin-derivat als Alkoholat auskristallisiert. Schmp. 147–148°, farblose Kristalle; rote  $FeCl_3$ -Reaktion.

$C_{12}H_{15}O_5N_5$  (309,3) ber.: C 46,60; H 4,89; N 22,65;  
gef.: C 46,88; H 4,75; N 22,89.

### 1-Aza-4,5-cycloheptandiol-3,6-dicarbonsäuredinitril (VII)

5 g IIIb wurden in 100 ml Methanol gelöst, mit 10 g RANEY-Nickel versetzt und in einer Schüttelbirne mit Wasserstoff bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach 5 Stunden war die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Vom Nickel abfiltrieren und Methanol im Vakuum abdestillieren. Das Glykol ist äußerst hygroskopisch und nicht umkristallisierbar. Schmp. 86–88°. Auch das Benzoylderivat konnte nicht analysenrein erhalten werden.

**3-Benzyl-1-aza-4,5-cycloheptandion-3,6-dicarbonsäuredinitril (VIIIa)**

3,98 g IIIb-Natriumsalz und 2,53 g Benzylchlorid wurden in 30 ml 90proz. Methanol 3 Stunden gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten Nadeln aus, die sich sehr schwer von anhaftender Natriumverbindung befreien lassen. Schmp. 136–136,5° (aus Äthanol).

$C_{15}H_{18}O_2N_3$  (267,3) ber.: C 67,40; H 4,91; N 15,72;  
gef.: C 66,92; H 4,58; N 14,96.

Ganz analog dargestellt, aber nicht analysenrein erhalten, wurden:

**1-Aza-4,5-cycloheptandion-3,6-dicarbonsäuredinitril-3-essigsäure (VIIIb)**

aus Chloressigsäure. Schmp. 193,5–194° (aus Methanol). Wasserlöslich, stark sauer.

**1-Aza-4,5-cycloheptandion-3,6-dicarbonsäuredinitril-3-propionsäuremethyl-ester (VIIIc)**

aus  $\beta$ -Brompropionsäuremethylester. Schmp. 194,5–196° (aus 90proz. Äthanol). Derbe Kristalle.

**1-Aza-4,5-cycloheptandion-3-carbonsäuremethylester-6-carbonsäurenitril (VIa)**

In die siedende Lösung von 20 g IIIb in 200 ml Methanol wurde HCl-Gas bis 45 Minuten über die Sättigung hinaus eingeleitet. Die in der Hitze und nach dem Erkalten auskristallisierten Nadelchen (Iminoäther) wurden durch Umkristallisation aus Wasser in VI übergeführt. Zentimeterlange, blattartige Nadeln oder Schuppen. 15,2 g (59% d. Th.). Schmp. und Zers. 204–205° (aus verdünntem Äthanol). Blutrote  $FeCl_3$ -Reaktion. Vermutlich Monohydrat.

$C_9H_{12}O_5N_2$  (228,2) ber.: C 47,37; H 5,30; N 12,28;  
gef.: C 48,01; 48,06; H 5,15; 5,42; N 12,08.

Polarogramm: 1. Stufe bei 0,92  $\mu A$  und – 1,29 V; 2. Stufe bei 1,45  $\mu A$  und – 2,07 V.

**1-Aza-4,5-cycloheptandion-3-carbonsäurenitril (VIb)**

4,43 g IIIb wurden in 50 ml konz. Salzsäure 70 Minuten gekocht, wobei 510 ml  $CO_2$  (theor. 558 ml  $CO_2$ ) entwickelt wurden. Die Farbe der Lösung schlägt von farblos über gelb in orangerot um. Das freie Mononitril ließ sich nicht isolieren. Das durch Versetzen der salzsauren Lösung mit einer ebensolchen von 2,4-Dinitrophenylhydrazin gebildete Pyrazolon ließ sich nicht umkristallisieren, sondern nur durch Kochen mit Alkohol reinigen. Es liegt wahrscheinlich als Hydrat vor. Schmp. 217–218,5°.

$C_{13}H_{11}O_6N_5$  (333,3) ber.: C 46,85; H 3,33; N 21,01;  
ber.: als Hydrat C 44,44; H 3,73; N 19,93;  
gef.: C 45,24; H 4,11; N 19,07.

**N-Acetyl- $\beta,\beta'$ -imino-di-propionitril (IIc)**

110 g  $\beta,\beta'$ -Imino-di-propionitril IIb und 120 g Acetanhydrid wurden gemischt, 1 Stunde im Luftbad gekocht und im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>4</sub> 228–231°,  $n_D^{20}$  1,4855, dickflüssiges, fast farbloses Öl, das erst durch Kratzen zur Kristallisation gebracht werden konnte. Schmp. 65–66° (aus Chloroform durch Zugabe von Äther). Ausbeute 127 g (86% d. Th.).

$C_8H_{11}ON_3$  (165,2) ber.: C 58,16; H 6,71; N 25,44;  
gef.: C 57,87; H 6,88; N 25,10.



**1-Acetyl-1-aza-4,5-cycloheptandion-3,6-dicarbonsäuredinitril (IIIc)**

In die abgekühlte Lösung von 23 g Natrium in 1000 ml Äthanol wurden 73 g Oxal-säurediäthylester gegeben. Nach zweistündigem Stehen innerhalb von 40 Minuten 82,5 g N-Acetyl- $\beta,\beta'$ -imino-di-propionitril unter Rühren zutropfen und weitere 16 Stunden rühren. Das alkohollösliche Natriumsalz wurde durch Einengen und Verdünnen mit Äther erhalten. Es wurde mit 1 l Äther gewaschen, in wenig Eiswasser gelöst und mit HCl schwach angesäuert und öfters mit insgesamt 4 l Äther extrahiert. Das grießartige weiße Produkt ist in Äther, heißem Alkohol und heißem Wasser löslich, zeigt eine blutrote  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion und kristallisiert aus Äthanol als Alkoholat aus. Schmp. 128–128,5°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$  (265,3) ber.: C 54,33; H 5,70; N 15,84;  
gef.: C 54,33; 54,08; H 5,49; 5,56; N 15,37.

Die salzsaure Lösung ergibt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Monopyrazolon-derivat. Schmp. 214–215° (aus Eisessig und Petroläther).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_6$  (400,3) ber.: N 20,99;  
gef.: N 20,68.

**Blauer Farbstoff XII (aus IIIb und N,N-Dimethylanilin)**

17,7 g IIIb, 6,4 g Schwefel und 50 ml N,N-Dimethylanilin wurden in 100 ml Isoamyl-alkohol 20 Stunden flott gekocht (starke  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung), das Lösungsmittel im Vakuum bei 100° 3 Stunden lang abdestilliert und der Rückstand mit 1 l Benzol ausgekocht. Die tiefblaue Lösung wurde mit 200 ml rauch. Salzsäure durchgeschüttelt, das dabei entstandene HCl-Addukt wieder mit 2 l kaltem Wasser zerstört, erneut in Benzol aufgenommen und diese Operation dreimal wiederholt. Nach Abdestillation des Benzols im Vakuum hinterbleiben dunkelblaue Mikronädelchen vom Schmp. 193–195° (400 mg). Der Farbstoff wurde noch zweimal über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert (mit Benzol:Äther = 93:7) und aus viel Alkohol umkristallisiert. Schmp. 201,5–202°. Er ist fast unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol unter Ausbildung ganz intensiv dunkelblau gefärbter Lösungen, die mit konz. Salpetersäure in weinrot und beim Kochen in gelb umschlagen. Der Farbstoff löst sich in kochender verdünnter Natronlauge und fällt auf Säurezusatz wieder aus.

Absorptionsspektrum  $\lambda_{\text{max}}$  245, 264, 365, 614  $\text{m}\mu$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_4\text{S}$  (310,4) ber.: C 61,92; H 4,55; N 18,04; S 10,33;  
gef.: C 62,29, 62,03; H 4,64; 4,55; N 17,65; S 10,90.

**Chinolinaddukt des 3-Cyano-5-azatropolon-7-thiocarbonsäureamids (IXa)**

3,54 g IIIb, 1,28 g Schwefel und 15 ml Chinolin wurden in 30 ml Eisessig 13 Stunden unter Rückfluß im Luftbad gekocht, dann das Lösungsmittel bei 100° im Vakuum abdestilliert, der zurückbleibende grüngelbe Kristallbrei mit Äther gewaschen und dreimal aus Wasser umkristallisiert. (3,2 g = 51% d. Th.) Schmp. 192–193° (aus Wasser), gelbgrüne Kristalle. Löslich in Äthanol, Eisessig, Aceton, heißem Wasser und sehr schwer in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform. Negative  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion. Absorptionsspektrum  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 255  $\text{m}\mu$  (4,2), 301,5 (4,3), 310 (4,3), 412 (3,8); Polarogramm: HSP – 0,97 V, – 1,56 V, – 2,00 V.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$  (336,4) ber.: C 60,69; H 3,60; N 16,66; S 9,54;  
gef.: C 60,37; H 3,67; N 17,15; S 9,47.

**Benzimidazol-Addukt der 3-Cyano-5-azatropolon-7-thiocarbonsäure (IXb)**

5,2 g Benzimidazol, 7,6 g IIIb und 2,8 g Schwefel wurden in 60 ml Eisessig 12,5 Stunden gekocht. Aufarbeitung analog IXa. Umkristallisation zweimal aus Eisessig und noch viermal aus Wasser. Braungüne Kristalle vom Schmp. 197–198,5°. Negative  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion. Löslichkeit wie IXa. Absorptionsspektrum  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) 250  $m\mu$  (4,1), 277,5 (3,9), 306 (4,1), 412 (3,9); Polarogramm: HSP – 0,71 V, – 0,95 V, – 2,03 V.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$  (326,3) ber.: C 55,21; H 3,09; N 17,17; S 9,83;  
gef.: C 55,44; H 3,06; N 17,00; S 9,88.

**3-Cyano-5-azatropolon-7-thiocarbonsäure (X)**

a) 3 g Chinolinaddukt IXa wurden mit 60 ml verd. Natronlauge 5 Minuten unter Rückfluß gekocht, dann zweimal mit je 50 ml Äther extrahiert und die Mutterlauge mit 25 ml konz. Salzsäure angesäuert. Schwacher  $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch. Sofort fallen braune Nadelchen aus. (2,0 g = 87% d. Th.) Schmp. 242–243° u. Zers. Nicht umkristallisierbar, fällt als Trihydrat an (eine Woche bei 20° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet). Absorptionsspektrum  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) 260  $m\mu$  (4,1), 385 (3,5); Polarogramm: 1. Stufe bei 2,73  $\mu\text{A}$  – 0,53 V; 2. Stufe bei 2,75  $\mu\text{A}$  und – 0,80 V.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$  (262,3) ber.: C 36,63; H 3,85; N 10,68; S 12,23;  
gef.: C 37,00; H 4,03; N 10,83; S 13,05.

Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Tiefdunkelrote  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion. Das gelbgrüne Kupfersalz fällt aus wäßriger Lösung mit wäßriger Kupferacetatlösung sofort aus; ist unlöslich in Chloroform, löslich in heißem Wasser ohne wieder auszukristallisieren; nicht umkristallisierbar. Schmp. 232–234° u. Zers.

Aus dem oben erwähnten Ätherextrakt lassen sich 0,8 g Chinolin (66%) gewinnen. Nachgewiesen als Pikrat (Schmp. und Misch-Schmp. 202–203°) und als Styphnat (Schmp. und Misch-Schmp. 206–207°).

b) Gewinnung des Azatropolons X aus dem Benzimidazol-Addukt IXb erfolgt ganz analog der aus dem Chinolinaddukt. Braune Nadelchen. Schmp. 242–243° u. Zers. Misch-Schmp. mit dem unter a) gewonnenen Produkt ergab keine Depression.

Aus dem Ätherextrakt wurde Benzimidazol vom Schmp. 167–169° erhalten. Schmp. des Pikrates 224–225°.

**3-Cyano-1-aza-4,5-diketo-2,6-cycloheptadien-6-thiocarbonsäure (XI)**

Aus XII beim Erhitzen, in alkoholischer Lösung oder am besten beim Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran. Leichte zitronengelbe Kristalle, die keine  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion zeigen. Schmp. 242–243° u. Zers. Dihydrat. Absorptionsspektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) 263,5  $m\mu$  (4,0), 307,5 (4,0), 410 (3,6); Polarogramm: 1. Stufe bei 1,10  $\mu\text{A}$  und – 0,80 V; 2. Stufe bei 1,10  $\mu\text{A}$  und – 1,17 V.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$  (244,2) ber.: C 39,36; H 3,30; N 11,47; S 13,13;  
gef.: C 39,72; H 3,55; N 11,38; S 13,39.

*Leipzig, Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Mai 1961.