

Über Aza-Isologe hochacider Kohlenwasserstoffe

Von

R. Kuhn und F. A. Neugebauer

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 19. November 1962)

Die Acidität von 1,1,5,5-Tetraphenyl-aza-pentadienen nimmt um Zehnerpotenzen zu, wenn mindestens 2 der Phenylgruppen zu einem Biphenylenrest eingeebnet werden. Diese Verbindungen geben in geeigneten Lösungsmitteln bereits mit 0,1 n wäßrigen Basen tieffarbige Salze. Die mesomeren Anionen werden durch $K_3Fe(CN)_6$ zu Radikalen bzw. deren Folgeprodukten entladen; mit Methyljodid liefern sie je 2 isomere Methylverbindungen (C- und N-Derivat).

Ähnlich wie hochacide Kohlenwasserstoffe¹ geben auch analoge Verbindungen, in denen $=CH-$ durch $=N-$ ersetzt ist, Farberscheinungen, die sich durch Bildung der Anionen erklären lassen. So färbt sich Bis-biphenylen-2-aza-propen in alkoholischer Lauge nach *Ingold* und *Wilson*² tief blaugrün und 1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(1,4) nach *Wislicenus* und *Ruß*³ in alkoholischer Lauge bläulichrot. Wir haben eine Reihe von Aza-Isologen acider Kohlenwasserstoffe dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht.

Darstellung

Bis-biphenylen-2-aza-propen (I) wurde durch Kondensation von 9-Amino-fluoren mit Fluorenon dargestellt². Durch Variation der Reaktionsbedingungen ließ sich die Ausbeute von 7%⁴ auf 23—25% steigern.

¹ 3. Mitt.: *R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer* und *H. Fischer*, *Ann. Chem.* **654**, 64 (1962).

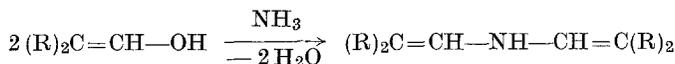
² *C. K. Ingold* und *C. L. Wilson*, *J. chem. Soc. [London]* **1933**, 1493.

³ *W. Wislicenus* und *K. Ruß*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **43**, 2719 (1910).

⁴ *W. R. Bamford, T. S. Stevens* und *J. W. Wright*, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 4334.

1,1,5,5-Tetraphenyl-3-aza-pentadien-(1,4) (II), bereits beschrieben^{5, 6}, und das 1,1,5,5-Bis-[4,5-phenanthrylen]-3-aza-pentadien-(1,4) (IV) erhielten wir nach der Methode von *Wislicenus* und *Ruß*³ aus den entsprechenden Aldehyden bzw. Vinylalkoholen mit Ammoniak:

2 (R)₂CH—CHO bzw.



I (Biph)C=N—CH(Biph)

(Biph)C=CH—NH—CH=C(Biph) III

II (Ph)₂C=CH—NH—CH=C(Ph)₂

(Phe)C=CH—NH—CH=C(Phe) IV

Ph = Phenyl, Biph = Biphenylen, Phe = 4,5-Phenanthrylen



Die angegebene Lage der Doppelbindungen bei II folgt aus der NH-Absorption der Festsubstanz bei 2,95 μ und der Absorptionsbande der Lösung bei 364 m μ . Beweisend für die Konstitution des schon von *Wislicenus* und *Ruß*³ dargestellten 1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadiens-(1,4) (III) und des Analogons IV ist der Vergleich ihrer IR- und UV-Spektren mit denjenigen der entsprechenden 3-Methyl-Verbindungen (Tab. 3). Die Umsetzung von III mit Essigsäureanhydrid in Dimethylformamid/Triäthylamin ergab 3-Acetyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(1,4); IR-Spektrum: N—COCH₃-Bande 5,93 μ , polare >C=C< -Bande 6,12 μ . Den als Ausgangsverbindung notwendigen 4,5-Phenanthrylen-vinylalkohol (IR-Spektrum: OH-Bande 3,0 μ , polare >C=C< -Bande 5,94 μ) erhielten wir nach der Methode von *Isaiah Von* und *Wagner*⁷ aus 4,5-Methylen-phenanthrenen mit Ameisensäureäthylester in Gegenwart von Kaliummethylat.

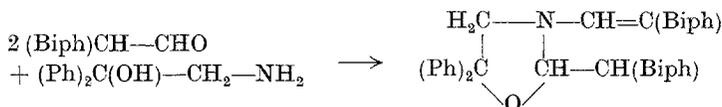
Die Synthese des unsymmetrischen 1,1-Diphenyl-5,5-biphenylen-3-aza-pentadiens-(1,4) gelang weder durch Kondensation von Biphenylen-vinylamin mit Diphenylacetaldehyd [das Biphenylen-vinylamin reagiert zum 1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(1,4) ab] noch durch Kondensation von 9-Formylfluoren mit Aminomethylen-diphenyl-carbinol. In diesem Fall erhielten wir einen gelben Körper C₄₂H₃₁NO. IR-Spektrum: schwache aliphatische CH-, keine NH-Absorption; UV-Spektrum: längstwellige Bande 359 m μ ($\epsilon = 24700$) entsprechend einer (Biph)C=CH—N—Gruppierung; saure Hydrolyse ergab Diphenylacetaldehyd und 9-Formylfluoren im Verhältnis 1:2. Die Bildung eines gelben Anions in Dimethylformamid mit Natronlauge deutet auf freies

⁵ *P. Lipp*, Ann. Chem. **449**, 15 (1926).

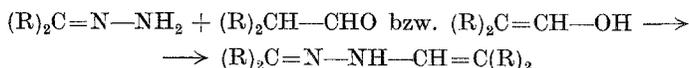
⁶ *W. Krabbe* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 64 (1938); **72**, 381 (1939).

⁷ *Isaiah Von* und *E. C. Wagner*, J. org. Chemistry **9**, 155 (1944).

CH in 9-Stellung des Fluorens. Die gelbe Verbindung ist vermutlich 5,5-Diphenyl-3-[biphenylen-vinyl]-2-[fluorenyl-(9)]-oxazolidin.



Die 2,3-Diaza-pentadiene-(1,4) ließen sich durch Kondensation der Keton-hydrazone mit den Aldehyden oder Vinylalkoholen darstellen:

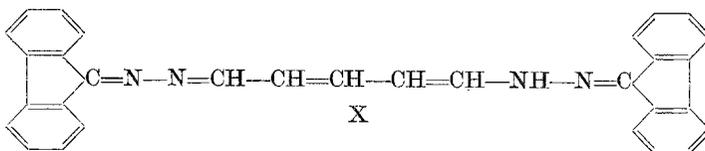


Die Lage der Doppelbindungen folgt aus der NH-Bande bei 2,95 μ und der polaren >C=C< -Bande bei $\sim 6,05 \mu$ im IR-Spektrum. Die Acetylierung von VII lieferte 3-Acetyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-2,3-diaza-pentadien-(1,4); IR-Spektrum: N—COCH₃-Bande 5,93 μ .

Tabelle 1. 2,3-Bis-aza-pentadiene-(1,4)

Verbindung	Schmp.	Ausb. (% d. Th.)	IR-Spektrum	
			NH (μ)	polare >C=C< (μ)
V $\text{(Ph)}_2\text{C=N—NH—CH=C(Ph)}_2$	118—119°	56	3,0	6,1
VI $\text{(Ph)}_2\text{C=N—NH—CH=C(Biph)}$	177—178°	98	2,95	6,06
VII $\text{(Biph)C=N—NH—CH=C(Ph)}_2$	147—148°	42	2,95	6,1
VIII $\text{(Biph)C=N—NH—CH=C(Biph)}$	263—264°	87	2,95	6,03
IX $\text{(Phe)C=N—NH—CH=C(Phe)}$	296—298°	67	2,95	6,02

Aus Fluorenon-hydrizon und dem Natriumsalz des Glutacondialdehyds erhielten wir das rote Tetra-aza-undecapentaen X, das bei 147 bis 148° schmilzt und tiefgrüne Salze mit Alkalien liefert.



Tautomerie

Bei allen aufgeführten 3-Aza-pentadienen-(1,4) und 2,3-Diaza-pentadienen-(1,4) erscheint eine Enamin—Imid-Tautomerie möglich:



Beim 1,1,5,5-Tetraphenyl-3-aza-pentadien-(1,4) (II) vermutete Seher⁸ auf Grund des Ramanspektrums eine Enamin—Imid-Tautomerie. Wir

⁸ A. Seher, Arch. Pharm. **284**, 382 (1951).

fanden im UV-Spektrum auch bei Variation der Lösungsmittel keine Bande bei 300 $m\mu$, die der Imid-Form (b) zuzuordnen wäre.

Im Falle des 1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadiens-(1,4) (IV) isolierten *Miller* und *Wagner*⁹ eine „gelbe Form“ a und eine „bläulichrote Form“ b. Wahrscheinlich war letztere basisch verunreinigtes IVa, denn das UV-Spektrum von reinem IV zeigt weitgehende Übereinstimmung mit dem des 3-Methyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-3-aza-pentadiens-(1,4), und ein Vergleich mit dem UV-Spektrum des *kürzerwellig* absorbierenden 5-Methyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-3-aza-pentadiens-(1,4) gibt keinen Anhaltspunkt für die angenommene Tautomerie.

Für keines der untersuchten 3-Aza- und 2,3-Diaza-pentadiene-(1,4) konnten wir im UV-Spektrum, auch bei Variation der Lösungsmittel, ein Tautomeriegleichgewicht nachweisen. Beim Ansäuern der Anionen-Lösung des 1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadiens und des 1,1,5,5-Bis-biphenylen-2,3-diaza-pentadiens erhielten wir sofort das Spektrum der reinen Enamin-Form (a und c).

Acidität

Die dargestellten Aza-Verbindungen geben in Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd und Tetrahydrofuran, die meisten auch in Aceton und Alkohol, auf Zusatz von 0,1 n *wäßriger* Lauge sofort tiefe Färbungen, die von der Bildung mesomerer Anionen herrühren. III, IV, VIII und IX zeigen in Dimethylformamid eine schwache Eigendissoziation. Die Farben der Anionen treten nicht nur auf Zusatz von 0,1 n Lauge auf, sondern, wenn auch schwächer, auch auf Zugabe verdünnter, wäßriger Lösungen von Natriumacetat, Natriumhydrogencarbonat und Natriumformiat. Mit Lithiumchlorid, Natriumchlorid und Natriumjodid lassen sich keine Anionen erzeugen.

Stewart und *O'Donnell*¹⁰ haben vor kurzem pK_a -Werte NO_2 -substituierter aromatischer Amine bestimmt. Der qualitative Vergleich mit diesen ergab die in Tab. 2 angegebenen, geschätzten pK_a -Werte.

Beim Übergang von der Tetraphenyl-Verbindung II zur Bis-biphenylen-Verbindung III nimmt die Acidität um mindestens 6 Zehnerpotenzen zu. Aus dem Vergleich der Diaza-pentadiene V und VIII ergibt sich für denselben Einebnungseffekt ein Unterschied von 5 Zehnerpotenzen. Die Bis-[phenanthrylen-(4,5)]-Verbindungen IV und IX unterscheiden sich kaum von den entsprechenden Bis-biphenylen-Verbindungen III und VIII. Die höchsten Aciditäten zeigen die Diaza-pentadiene VIII und IX, deren geschätzte pK_a -Werte zwischen denen von 2,4,6-Trinitroanilin und 2,4,6-Trinitro-diphenylamin liegen.

⁹ *F. D. Miller* und *E. C. Wagner*, J. org. Chemistry **16**, 286 (1951).

¹⁰ *R. Stewart* und *J. P. O'Donnell*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 493 (1962).

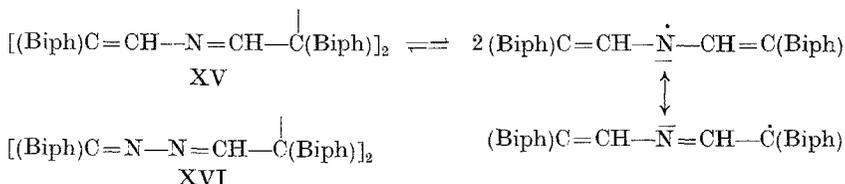
Tabelle 2. Salzbildung der Aza-Verbindungen in Dimethylformamid und Aceton

Substanz	pKa	DMF	DMF 0,1 n NaOH	DMF 0,1 n CH ₃ CO ₂ Na	DMF 0,1 n HCO ₂ Na	Aceton	Aceton 0,1 n NaOH	Aceton 0,1 n CH ₃ CO ₂ Na	Aceton 0,1 n HCO ₂ Na
I (Biph)C=N-CH(Biph)	18*	-	+	-	-	-	(+)	-	-
II (Ph) ₂ C=CH-NH-CH=C(Ph) ₂	18*	-	+	-	-	-	-	-	-
III (Biph)C=CH-NH-CH=C(Biph)	13*	(+)	+	+	+	-	+	+	(+)
IV (Phe)C=CH-NH-CH=C(Phe)	13*	(+)	+	+	+	-	+	+	(+)
V (Ph) ₂ C=N-NH-CH=C(Ph) ₂	18*	-	+	+	+	-	(+)	-	-
VI (Ph) ₂ C=N-NH-CH=C(Biph)	14*	-	+	+	+	-	+	-	-
VII (Biph)C=N-NH-CH=C(Ph) ₂	14*	-	+	+	+	-	+	-	-
VIII (Biph)C=N-NH-CH=C(Biph)	13*	(+)	+	+	+	-	+	+	(+)
IX (Phe)C=N-NH-CH=C(Phe)	13*	(+)	+	+	+	-	+	+	(+)
X (Formel S. 3)	13*	(+)	+	+	+	-	+	+	(+)
4-Nitro-anilin	18,37	-	+	-	-	-	(+)	-	-
2,4-Dinitro-anilin	15,0	-	+	(+)	-	-	-	-	-
2,4-Dinitro-diphenylamin	13,84	-	+	+	(+)	-	+	-	-
2,4,6-Trinitro-anilin	12,2	+	+	+	+	-	+	+	+
2,4,6-Trinitro-diphenylamin	10,38	+	+	+	+	-	+	+	+

* Geschätzt.

Entladung der Anionen

In Dimethylformamid werden die mesomeren Aza-Anionen durch äquivalente Mengen $K_3Fe(CN)_6$ sofort unter Bildung von Radikalen bzw. deren Folgeprodukten entfärbt. Bei I, III und VIII untersuchten wir die Reaktion präparativ. I liefert das dimere Bis-biphenylen-2-aza-allyl¹¹ (Schmp. 270—272°), III das kristallisierte gelbe Dimere XV (Schmp. 226—228°), VIII das kristallisierte gelbe Dimere XVI (Schmp. 233—235°).



Die Konstitution der Dimeren XV und XVI wird durch den Vergleich ihrer UV-Spektren mit denen der entsprechenden 5-Methyl-Verbindungen gestützt (Tab. 3). Rührt man XV oder XVI einige Zeit mit Aluminium-

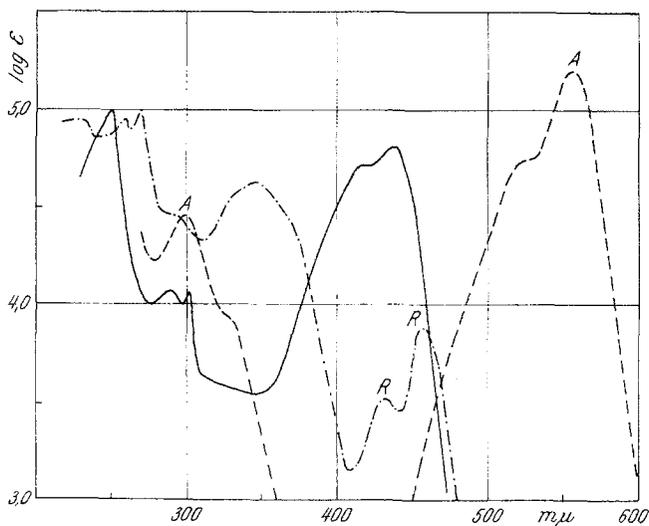


Abb. 1. Absorptionsspektren

1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(1,4) in Dioxan ———

A = Anion des 1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadiens-(1,4) in Dimethylformamid/0,1 n NaOH = 9:1 — — —, R = 1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadienyl im Gleichgewicht mit seinem Dimeren ($c = 1,05 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, 20°; die langwelligeren R-Banden siehe Tab. 3) - - - -

amalgam in wasserhaltigem Tetrahydrofuran, so erhält man die zugrunde liegenden Verbindungen III und VIII zurück. In Lösung ist das Dimere XV schwach (Abb. 1), das Dimere XVI sehr schwach dissoziiert. Die

¹¹ R. Kuhn und F. A. Neugebauer, Mh. Chem. **94**, 16 (1963).

Tabelle 3. Absorptionsspektren¹³

Verbindung	Fett: λ_{max} in m μ (<i>kursiv</i> : $\epsilon \cdot 10^{-3}$)	
(Ph) ₂ C=CH—N(CH ₃) ₂	310	
	<i>16,1</i>	
(Ph) ₂ C=CH—NH—CH=C(Ph) ₂	364	
	<i>37,2</i>	
(Ph) ₂ C=CH— $\overset{\ominus}{\text{N}}\text{—CH=C(Ph)}_2$		502 ¹⁴
(Biph)C=CH—N 	243	290 300
	<i>4,5</i>	<i>7,6 8,3</i>
(Biph)C=CH—NH—CH=C(Biph)	250	290 301
	<i>98,5</i>	<i>11,6 11,3</i>
(Biph)C=CH—N(CH ₃)—CH=C(Biph)	250	293
	<i>98,5</i>	<i>16</i>
(Biph)C=CH—N=CH—C(CH ₃) ₂ (Biph)	230	258 268 292 303 340
	<i>51,6</i>	<i>50 59 18 18 30</i>
(Biph)C=CH—CH=C(CH ₃)—C(CH ₃) ₂ (Biph)	242 257 268	305 340
	<i>50,5 42 40,3</i>	<i>18,5 37</i>
[(Biph)C=CH—N=CH—C(Biph)] ₂ ¹⁶	230	259 269
	<i>91,3</i>	<i>90 99,5</i>
(Biph)C=CH— $\overset{\ominus}{\text{N}}\text{—CH=C(Biph)}$	298	
	<i>28,3</i>	
	346	R.: 432 R.: 458 R.: 775 R.: 880
	<i>41,9</i>	<i>3,3 7,6 0,5 1,55</i>
		556
		<i>158</i>

¹³ Lösungsmittel: Dioxan; für Anionen: Dimethylformamid; 0,1 n NaOH/9:1; R = Radikalbanden.

¹⁴ Wegen der Unbeständigkeit der Anionen ließen sich in vielen Fällen keine sicheren ϵ -Werte bestimmen.

¹⁵ In Isooctan, F. D. Miller und E. C. Wagner, J. org. Chemistry **16**, 279 (1951).

¹⁶ $c = 1,05 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, 20°.

Verbindung	λ_{max} in m μ ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)				
(Biph)C=N— $\overset{\ominus}{\text{N}}$ —CH=C(Biph)	300 15	310 12,5	326 8,3	358 6,4	598 78,9
(Biph)C=N—N(COCH ₃)—CH=C(Biph)	239 52	242 52,4	250 53	330 11,8	
(Phe)C=N—NH—CH=C(Phe)	229 140		308 15	335 26,7	455 33
(Phe)C=N— $\overset{\ominus}{\text{N}}$ —CH=(Phe)			308 12,7	335 13,0	603 76
(Biph)C=N—NH—(CH=CH) ₂ —CH=N—N=C(Biph)		252 70,3			
(Biph)C=N— $\overset{\ominus}{\text{N}}$ —(CH=CH) ₂ —CH=N—N=C(Biph)					475 5
				349 13	752 75

Radikale sind paramagnetisch (ESR-Spektren, Abb. 2 und 3) und wie Stickstoffradikale sauerstoffunempfindlich, werden aber in Lösung bei hoher Temperatur, besonders in Gegenwart von Säuren oder Basen, rasch zersetzt, wobei sich größere Mengen von III oder VIII zurückbilden. Nach Einwirkung von NO konnten wir keine Nitrosamine isolieren. Die Reaktion nach *Franzen*¹² auf Radikale mit hohem Oxydationspotential (N,N,N',N'-Tetraäthyl-p-phenylendiamin) verlief erwartungsgemäß negativ.

Herrn Prof. Dr. *K. H. Hausser* und Herrn *A. Überle* sind wir für die Messung der ESR-Spektren, Herrn Dr. *W. Otting* für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren sehr zu Dank verpflichtet.

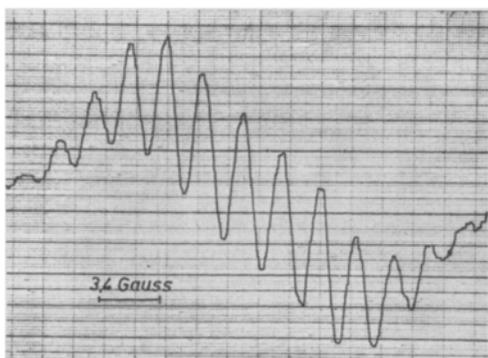


Abb. 2

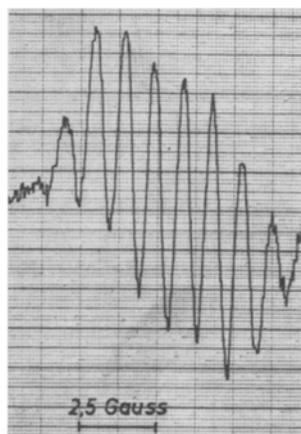


Abb. 3

Abb. 2. ESR-Spektrum des 1,1,5,5-Bis-biphenyl-3-aza-pentadienyls in Tetrahydrofuran

Abb. 3. ESR-Spektrum des 1,1,5,5-Bis-biphenyl-2,3-diaza-pentadienyls in Benzol

Experimenteller Teil

Bis-biphenyl-2-aza-propen (I)

a) 6 g 9-Amino-fluoren, 6 g Fluorenon und 10 mg AlCl_3 wurden innig verrieben, unter 10^{-3} Torr in eine Ampulle eingeschmolzen und im Ölbad 30 Min. auf 130° erhitzt (grüne Schmelze, NH_3 -Entwicklung). Die Reaktionsmischung lieferte aus Äthanol 2,9 g (25%) gelbliche Spieße vom Schmp. $179\text{--}182^\circ$ (Zers.).

b) 8 g 9-Amino-fluoren, 8 g Fluorenon und 30 mg AlCl_3 in 20 ccm Toluol wurden 4 Stdn. unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt (Grünfärbung, NH_3 -Entwicklung, Wasserabscheidung; farbloses Difluorenyl fällt aus). Wir verdünnten mit 50 ccm Benzol, filtrierten und versetzten das Filtrat mit Methanol: 3,4 g (23%) gelbliche Nadeln vom Schmp. $178\text{--}180^\circ$ (Zers.).

Umkristallisation aus Benzol liefert gelbliche Rhomben mit dem Schmp. $199\text{--}201^\circ$ (unter 10^{-3} Torr; Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}$ (343,4). Ber. C 90,9, H 5,0, N 4,1. Gef. C 90,9, H 4,9, N 4,4.

¹² V. *Franzen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **88**, 1697 (1955).

1,1,5,5-Tetraphenyl-3-aza-pentadien-(1,4) (II)

In eine Lösung von 4,5 g Diphenylacetaldehyd in 50 ccm trockenem Äther wurde 15 Min. NH_3 eingeleitet, 2 Stdn. stehengelassen und dann mit 50 ccm Eisessig versetzt. Der hellgelbe Kristallbrei wurde 2 Stdn. später abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 2,45 g (57%) farblose Nadeln vom Schmp. 146—148°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}$ (373,5). Ber. C 90,0, H 6,2, N 3,8. Gef. C 89,8, H 6,2, N 3,5.

4,5-Phenanthrylen-vinylalkohol

3,8 g 4,5-Methylen-phenanthren, 1,54 g KOCH_3 und 1,6 ccm Ameisensäureäthylester in 100 ccm Äther (trocken) wurden 30 Min. unter N_2 gerührt. Wir versetzten mit 100 ccm Wasser und extrahierten die abgetrennte Wasserphase nochmals mit Äther. Aus den vereinigten Ätherauszügen ließen sich 1,4 g 4,5-Methylen-phenanthren zurückgewinnen. Die Wasserphase wurde mit 2 n H_2SO_4 angesäuert, mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Benzol 1,8 g (65%) farblose Blättchen vom Schmp. 147—148°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}$ (218,2). Ber. C 88,1, H 4,6. Gef. C 88,2, H 4,5.

1,1,5,5-Bis-[4,5-phenanthrylen]-3-aza-pentadien-(1,4) (IV)

Eine Lösung von 800 mg 4,5-Phenanthrylen-vinylalkohol in 50 ccm trockenem Äther wurde mit NH_3 -Gas gesättigt und 2 Stdn. stehengelassen. Den Abdampfückstand erhitzen wir in 50 ccm Eisessig 10 Min. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Äthanol, Benzol, Äther gewaschen und bei 100° i. Vak. getrocknet: 680 mg (89%) gelbe Nadeln, die sich ab 330° zersetzen. Die Substanz läßt sich aus Xylol oder Dimethylformamid umkristallisieren.

$\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{N}$ (417,5). Ber. C 92,1, H 4,6, N 3,4. Gef. C 92,4, H 4,6, N 3,3.

3-Methyl-1,1,5,5-bis-[4,5-phenanthrylen]-3-aza-pentadien-(1,4)

Eine Lösung von 400 mg 4,5-Phenanthrylen-vinylalkohol in 20 ccm trockenem Äther wurde mit Methylamin-Gas gesättigt und 2 Stdn. stehengelassen. Den Abdampfückstand erhitzen wir 10 Min. in 20 ccm Eisessig unter Rückfluß und saugten nach dem Abkühlen die orangegelben Prismen ab: 290 mg (70%) vom Schmp. 266—268°.

$\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}$ (431,5). Ber. C 91,9, H 4,9, N 3,3. Gef. C 91,7, H 4,7, N 3,1.

5,5-Diphenyl-3-[biphenylen-vinyl]-2-[fluorenyl-(9)]-oxazolidin

1,94 g 9-Formyl-fluoren und 2,13 g Aminomethylen-diphenyl-carbinol in 50 ccm Eisessig blieben 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Die gelben Kristalle wurden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Benzol/Benzin umkristallisiert: 2,6 g (92%) vom Schmp. 267—268°.

$\text{C}_{42}\text{H}_{31}\text{NO}$ (565,7). Ber. C 89,2, H 5,5, N 2,5, O 2,8.
Gef. C 89,2, H 5,3, N 2,7, O 3,3.

1,1,5,5-Tetraphenyl-2,3-diaza-pentadien-(1,4) (V)

3 g Benzophenon-hydrazon und 3 g Diphenylacetaldehyd wurden in 30 ccm Butanol 1 Stde. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Kristallisat

abgesaugt und mit Methanol gewaschen: 3,25 g (56%) gelbe Stäbchen vom Schmp. 118—119°. Die Substanz zersetzt sich nach einigen Tagen.

$C_{27}H_{22}N_2$ (374,5). Ber. C 86,6, H 5,9, N 7,5. Gef. C 86,4, H 5,8, N 7,6.

1,1-Diphenyl-5,5-biphenyl-2,3-diaza-pentadien-(1,4) (VI)

4 g 9-Formyl-fluoren und 4 g Benzophenon-hydrason erhitzten wir in 40 ccm Butanol 30 Min. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 100° i. Vak. getrocknet: 7,5 g (98%) gelbe Stäbchen vom Schmp. 177—178°.

$C_{27}H_{20}N_2$ (372,5). Ber. C 87,1, H 5,4, N 7,5. Gef. C 87,6, H 5,3, N 7,4.

1,1-Biphenyl-5,5-diphenyl-2,3-diaza-pentadien-(1,4) (VII)

1,5 g Diphenylacetaldehyd und 1,5 g Fluorenon-hydrason in 20 ccm Butanol wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde i. Vak. abgedampft und an Al_2O_3 (Woelm, sauer, Aktivitätsstufe I) mit Benzol/Benzin 1:1 chromatographiert. Aus Benzol/Benzin 750 mg gelbe Prismen vom Schmp. 147—148°, aus der Mutterlauge 450 mg mit dem Schmp. 146—148°, insgesamt 42% d. Th.

$C_{27}H_{20}N_2$ (372,5). Ber. C 87,1, H 5,4, N 7,5. Gef. C 87,1, H 5,3, N 7,7.

1,1,5,5-Bis-biphenyl-2,3-diaza-pentadien-(1,4) (VIII)

15,3 g 9-Formyl-fluoren und 15,3 g Fluorenon-hydrason wurden in 150 ccm Butanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das orangefarbene Kristallisat wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit Äthanol, Benzol, Äther gewaschen: 25,8 g (87%) orange Nadeln vom Schmp. 257—259°. Aus Nitrotoluol umkristallisiert: Schmp. 263—264°.

$C_{27}H_{18}N_2$ (370,4). Ber. C 87,5, H 4,9, N 7,6. Gef. C 87,6, H 4,9, N 7,6.

4,5-Phenanthrylen-keton-hydrason:

380 mg 4,5-Phenanthrylen-keton und 0,2 ccm Hydrazinhydrat in 25 ccm Äthanol erhitzten wir 2 Stdn. unter Rückfluß. In der Kälte fielen gelbe Nadeln aus: 280 mg (69%) vom Schmp. 210—211°.

$C_{15}H_{10}N_2$ (218,3). Ber. C 82,5, H 4,6, N 12,8. Gef. C 82,8, H 4,5, N 13,1.

1,1,5,5-Bis-[4,5-phenanthrylen]-2,3-diaza-pentadien-(1,4) (IX)

220 mg 4,5-Phenanthrylen-keton-hydrason und 220 mg 4,5-Phenanthrylen-vinylalkohol in 50 ccm Butanol erhitzten wir 1 Stde. unter Rückfluß. Die ausgefallenen orangeroten Nadeln wurden mit Methanol gewaschen: 280 mg (67%) vom Schmp. 296—298° (Zers.).

$C_{31}H_{18}N_2$ (418,5). Ber. C 89,0, H 4,3, N 6,7. Gef. C 89,3, H 4,3, N 6,5.

1,1,11,11-Bis-biphenyl-2,3,9,10-tetraza-undecapentaen-(1,3,5,7,10) (X)

4,05 g Fluorenon-hydrason, 10 ccm Eisessig und 1,56 g Natriumsalz des Glutacondialdehyds, in 200 ccm Butanol in der Wärme gelöst, stand 24 Stdn. bei Raumtemp. Die ausgefallenen rotbraunen Kristalle wurden mit Methanol gewaschen: 3,6 g (80%) vom Schmp. 147—148°; zur Analyse aus Chloroform/Benzin umkristallisiert.

$C_{31}H_{22}N_4$ (450,5). Ber. C 82,6, H 4,9, N 12,4. Gef. C 82,5, H 4,7, N 12,5.

Dimeres 1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadienyl-(1,3) (XV)

1,85 g 1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(1,4) wurden in 200 ccm warmem Dimethylformamid gelöst, abgekühlt, mit 5 ccm 1 n NaOH versetzt und mit 25 ccm 0,2 m $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung oxydiert. Die Oxydation wiederholten wir mit 1 ccm 1 n NaOH und 5 ccm 0,2 m $K_3Fe(CN)_6$. Dann wurde mit 500 ccm Wasser versetzt, die Fällung abzentrifugiert und mit Wasser und Methanol gewaschen. 2mal aus Benzol: 1,3 g (70%) hellgelbe Prismen vom Schmp. 226—228° (10^{-3} Torr, Zers.).

$C_{56}H_{36}N_2$ (736,9). Ber. C 91,3, H 4,9, N 3,8. Gef. C 90,9, H 5,1, N 3,6.

Dimeres 1,1,5,5-Bis-biphenylen-2,3-diaza-pentadienyl-(1,3) (XVI)

1,1 g 1,1,5,5-Bis-biphenylen-2,3-diaza-pentadien-(1,4) in 200 ccm Dimethylformamid wurden mit 15 ccm 0,2 n NaOH versetzt (gelb → blau) und mit 15 ccm 0,2 m $K_3Fe(CN)_6$ -Lösung oxydiert (blau → gelb). Das Verfahren wiederholten wir mit 1 ccm 0,2 n NaOH und 1 ccm 0,2 m $K_3Fe(CN)_6$ und verdünnten dann mit 1 l Wasser. Die Fällung wurde abzentrifugiert, mit Wasser und Methanol gewaschen. Aus Benzol/Benzin 840 mg (76%) gelbe Prismen vom Schmp. 233—235° (10^{-3} Torr, Zers.).

$C_{54}H_{34}N_4$ (738,8). Ber. C 87,8, H 4,6, N 7,6. Gef. C 88,1, H 4,7, N 7,5.

Methylierung von 1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(1,4) (III)

2 g III in 200 ccm Dimethylformamid schüttelten wir mit 50 ccm 2 n NaOH und 15 ccm Methyljodid 1 Stde. (Farbumschlag rot → orange). Dann wurden 5 ccm 2 n NaOH zugegeben und nach ca. 10 Min. Schütteln (Farbumschlag abwarten) nochmals 5 ccm 2 n NaOH. Nach kurzem Schütteln trennten wir die orangegelbe Lösung zwischen Wasser und Chloroform auf; die Chloroformphase wurde 3mal mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. abgedampft. Aus Äthanol ergaben die 2 ersten Kristallfraktionen 1,1 g (53%) orangefarbene Stäbchen vom Schmp. 213—214°; Mischschmp. mit 3-Methyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(1,4) (XI): 213—214°.

$C_{29}H_{21}N$ (383,5). Ber. C 90,8, H 5,5, N 3,7. Gef. C 91,1, H 5,4, N 3,8.

Die 3. Kristallfraktion lieferte aus Äthanol 370 mg (18%) gelbe Nadeln vom Schmp. 146—148°, nochmals aus Äthanol Schmp. 151—152°: 1-Methyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(2,4) (XII).

Gef. C 90,9, H 5,4, N 3,8.

Hydrolyse: 50 mg XII wurden in 5 ccm Eisessig kurz aufgekocht; es fielen 20 mg 1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(1,4) aus, Schmp. 320—322°; Mischschmp. 320—322°. Das Filtrat versetzten wir mit 20 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin und erhielten 25 mg 9-Methyl-9-formyl-fluoren-2',4'-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 189—191°; synthet. Substanz Schmp. 191—192°; Mischschmp. 189—191°.

$C_{21}H_{16}N_4O_4$ (388,4). Ber. C 64,9, H 4,2, N 14,5. Gef. C 65,1, H 4,1, N 14,6.

1,1-Biphenylen-vinyl-methylamin und 3-Methyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(1,4) (XI)

In eine Lösung von 5 g 9-Formyl-fluoren in 50 ccm trockenem Äther wurde 15 Min. Methylamin eingeleitet und 3 Stdn. bei 20° stehengelassen. Ein Teil

des Abdampfrückstandes lieferte aus Benzol/Cyclohexan 350 mg farblose Stäbchen: Biphenylen-vinyl-methylamin vom Schmp. 111°.

$C_{15}H_{13}N$ (207,3). Ber. C 86,9, H 6,3, N 6,8. Gef. C 86,8, H 6,2, N 6,7.

Der Rest des Abdampfrückstandes ergab aus Eisessig 4,8 g gelbe Nadeln: 3-Methyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(1,4) (XI) vom Schmp. 213—214°. Gesamtausb. 92% d. Th.

$C_{29}H_{21}N$ (383,5). Ber. C 90,8, H 5,5, N 3,7. Gef. C 90,7, H 5,5, N 3,8.

Methylierung von 1,1,5,5-Bis-biphenylen-2,3-diaza-pentadien-(1,4) (VII)

2 g VII in 200 ccm Dimethylformamid wurden mit 5 ccm 2 n NaOH und 5 ccm Methyljodid 1 Stde. geschüttelt (Farbumschlag blau → braunrot). Die Lösung trennten wir mit Wasser und Chloroform auf, die Chloroformphase wurde 3mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Aus Äthanol ergaben die 2 ersten Kristallfraktionen 815 mg (39%) dunkelrote Stäbchen vom Schmp. 174—175°: 3-Methyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-2,3-diaza-pentadien-(1,4) (XIII).

$C_{28}H_{20}N_2$ (384,5). Ber. C 87,5, H 5,2, N 7,3, (N)CH₃ 3,9.
Gef. C 87,6, H 5,3, N 7,2, (N)CH₃ 3,8.

3. Kristallfraktion: 350 mg (17%) gelbe Blättchen vom Schmp. 170—171° (nach Umkristallisation); Mischschmp. mit 1-Methyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-2,3-diaza-pentadien-(2,4) (XIV) 170—171°.

Gef. C 87,4, H 5,2, N 7,3.

1-Methyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-2,3-diaza-pentadien-(2,4) (XIV)

2,1 g 9-Methyl-9-formyl-fluoren und 1,9 g Fluorenonhydrazon wurden in 20 ccm Eisessig unter Umschütteln gelöst. Nach 2 Stdn. wurde das ausgefallene Kristallinat abgesaugt. Durch Umkristallisation aus Benzol läßt sich das schwerer lösliche Fluorenonazin abtrennen. Aus der Mutterlauge erhielten wir nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol 700 mg (18%) gelbliche Blättchen vom Schmp. 169—170°.

$C_{28}H_{20}N_2$ (384,5). Ber. C 87,5, H 5,2, N 7,3. Gef. C 87,1, H 4,9, N 7,6.

3-Acetyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(1,4)

1 g 1,1,5,5-Bis-biphenylen-3-aza-pentadien-(1,4) in 50 ccm Dimethylformamid + 20 ccm Acetanhydrid + 18 ccm Triäthylamin wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und dann die Reaktionsmischung i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Essigester 960 mg (86%) gelbe Prismen vom Schmp. 251—252°.

$C_{30}H_{21}NO$ (411,5). Ber. C 87,6, H 5,1, N 3,4. Gef. C 87,3, H 4,9, N 3,3.

3-Acetyl-1,1,5,5-bis-biphenylen-2,3-diaza-pentadien-(1,4)

1 g 1,1,5,5-Bis-biphenylen-2,3-diaza-pentadien-(1,4) wurde wie oben umgesetzt. Der Abdampfrückstand lieferte aus Benzol/Benzin 540 mg (49%) orangefarbene Stäbchen vom Schmp. 216—218° (Zers.).

$C_{29}H_{20}N_2O$ (412,5). Ber. C 84,4, H 4,9, N 6,8. Gef. C 84,2, H 5,0, N 7,1.