

## 1*H*-2.1.3-Benzothiadiazin-2.2-dioxide\*

(Cyclische und bicyclische Sulfamide, 2. Mitt.)

Von

M. Knollmüller

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien,  
A-1060 Wien, Getreidemarkt 9

(Eingegangen am 9. März 1971)

### *Cyclic and Bicyclic Sulfamides II: 1H-2.1.3-Benzothiadiazine-2.2-dioxides*

On treating 2-aminobenzyl amine with sulfamide 3.4-dihydro 1*H*-2.1.3-benzothiadiazine-2.2-dioxide (**3**) is formed which can be dehydrogenated to yield 1*H*-2.1.3-benzothiadiazine 2.2-dioxide (**6**). By reacting **3** with alkyl halides the corresponding mono- and dialkyl derivatives **5**, **4** and **8** are obtained. **3** reacts with methylene iodide to give the dimer product **9** but with ethylene bromide, 1.3-dibromopropane and  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*o*-xylene the 1.3-bridged derivatives **12**, **13** and **15** are formed.

Treatment of 6-chloro-4-phenyl-3.4-dihydro-1*H*-2.1.3-benzothiadiazine-2.2-dioxide (**16**) with ethylene bromide and 1.3-dibromopropane, resp., yields the corresponding 1.3-bridged derivatives **17** and **18**, resp., in the two possible stereoisomeric forms; on the analogous reaction of **16** with  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*o*-xylene the 1.3-*o*-xyleno-derivative **25** was obtained in only one form.

Beim Umsetzen von 2-Aminobenzylamin mit Sulfamid entsteht 3.4-Dihydro-1*H*-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid (**3**), das sich zu 1*H*-2.1.3-Benzothiadiazin-2.2-dioxid (**6**) dehydrieren läßt. Durch Alkylierung von **3** erhält man die Mono- bzw. Dialkyl-derivate **5** bzw. **4** und **8**. Während **3** mit Äthylenbromid, 1.3-Dibrompropan und *o*-Xylylenbromid zu den entsprechenden 1.3-überbrückten Verbindungen **12**, **13** und **15** reagiert, entsteht mit Methylenjodid das Dimerisierungsprodukt **9**.

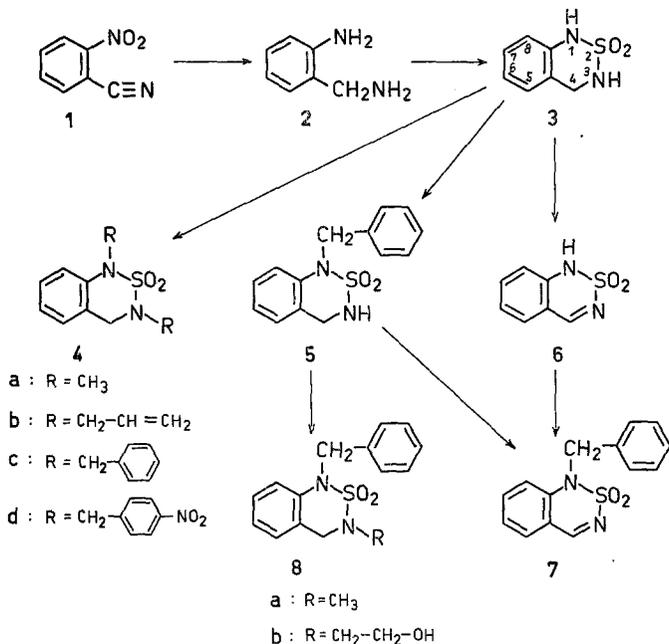
Bei der Reaktion von 6-Chlor-4-phenyl-3.4-dihydro-1*H*-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid (**16**) mit Äthylenbromid bzw. 1.3-Dibrompropan werden die entsprechenden 1.3-überbrückten Derivate **17** bzw. **18** in den beiden möglichen stereoisomeren Formen erhalten, während bei der Umsetzung mit *o*-Xylylenbromid die 1.3-*o*-Xylenoverbindung **25** nur in einer Form isoliert werden konnte.

\* Über einen Teil dieser Arbeit wurde im Rahmen eines Vortrages vor dem Verein Österreichischer Chemiker am 20. Juni 1969 berichtet.

3.4-Dihydro-1*H*-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxide

Wie in der 1. Mitt. dieser Reihe<sup>1</sup> berichtet wurde, läßt sich 2-Amino-5-chlorbenzhydrylamin mit Sulfurylchlorid zu 6-Chlor-4-phenyl-3.4-dihydro-1*H*-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid cyclisieren. Versucht man, diese Cyclisierung unter den gleichen Bedingungen mit 2-Aminobenzylamin (2), das man durch Hydrierung mit *Raney*-Ni-W6 aus 1 erhält\*, durchzuführen, dann entsteht ein Produkt, das neben 3 eine geringe Menge einer chlorhaltigen Verbindung enthält, die vermutlich durch Kernchlorierung entsteht; diese hat im *DC* fast den gleichen *R<sub>f</sub>*-Wert wie 3 und konnte weder durch Umkristallisation noch durch Sublimation oder Säulenchromatographie von 3 abgetrennt werden.

## Reaktionsschema 1



Um diese Kernchlorierung zu vermeiden, wurde die Cyclisierung mit Sulfamid in siedendem Pyridin durchgeführt. In einer Reihe von Ver-

\* Über die Hydrierung von 2-Nitrobenzonitril in Gegenwart eines *Adams*-Katalysators wurde von *N. Kornblum* und *D. C. Ifland* [J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2137 (1949)] berichtet. Da aber bei Verwendung von *Raney*-Ni-W6 die Reaktion wesentlich schneller abläuft und eine bessere Ausbeute erzielt wird, wurde diese Hydrierung in den exper. Teil aufgenommen.

<sup>1</sup> *M. Knollmüller*, Mh. Chem. **101**, 1443 (1970).

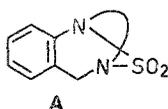
suchen wurde die beste Ausbeute (79%) bei Verwendung des doppelt molaren Überschusses an Sulfamid nach 75 Min. Rückfluß erzielt.

Das Dinatriumsalz von **3** reagiert in *DMF* mit überschüssigen Alkylhalogeniden glatt zu den 1.3-Dialkylderivaten **4**. Um zu Verbindungen mit verschiedenen Substituenten an den beiden Stickstoff-Atomen zu gelangen, wurde das Mononatriumsalz von **3** mit der äquimolaren Menge Benzylbromid umgesetzt und das entstandene **5** weiter substituiert unter Bildung von Verbindungen der Formel **8**.

Daß bei der Behandlung von **3** mit 1 Äquivalent Alkali die Salz- bildung und die nachfolgende Alkylierung tatsächlich, wie zu erwarten, am Stickstoff in Stellung 1 eintritt, wurde auf folgende Weise bewiesen: läßt man auf **5** alkal. Permanganat einwirken, dann erhält man ein Oxydationsprodukt (**7**), das identisch ist mit der Verbindung, die entsteht, wenn man **3** zuerst dehydriert — die Doppelbindung kann hier nur zwischen dem N-Atom 3 und dem C-Atom 4 unter Bildung von **6** entstehen — und anschließend den Benzylrest einführt.

### 1.3-überbrückte 3.4-Dihydro-1*H*-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxide

Läßt man auf das Dinatriumsalz von **3** Dihalogenverbindungen einwirken, dann sind 1.3-überbrückte Ringsysteme der Formel **A** zu erwarten:



Verbindungen, in denen die Stickstoff-Atome des Sulfamids Brücken- kopfatome bilden, wurden erstmals von *van Alphen*<sup>2</sup> hergestellt, indem er „ $\Delta^2$ -1.3.4.6-Tetraphenyltrimidin“ in starker Schwefelsäure erhitzte und ein Produkt erhielt, dem er die Struktur des  $\Delta^2$ -5.7-Sulfono-1.3.4.6-tetraphenyltrimidins\* zuschrieb. Später wurden auch einige Verbindungen vom Adamantan-Typ hergestellt, die das Strukturelement des Sulfamids enthalten<sup>3-5</sup>.

\* Nach den IUPAC-Regeln wäre die Verbindung als 1.3.4.6-Tetraphenyl-8-thia-2.5.7-triaza-tricyclo[2.2.1.1<sup>2,7</sup>]oct-5-en-8.8-dioxid zu bezeichnen.

<sup>2</sup> *J. van Alphen*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **52**, 478 (1933).

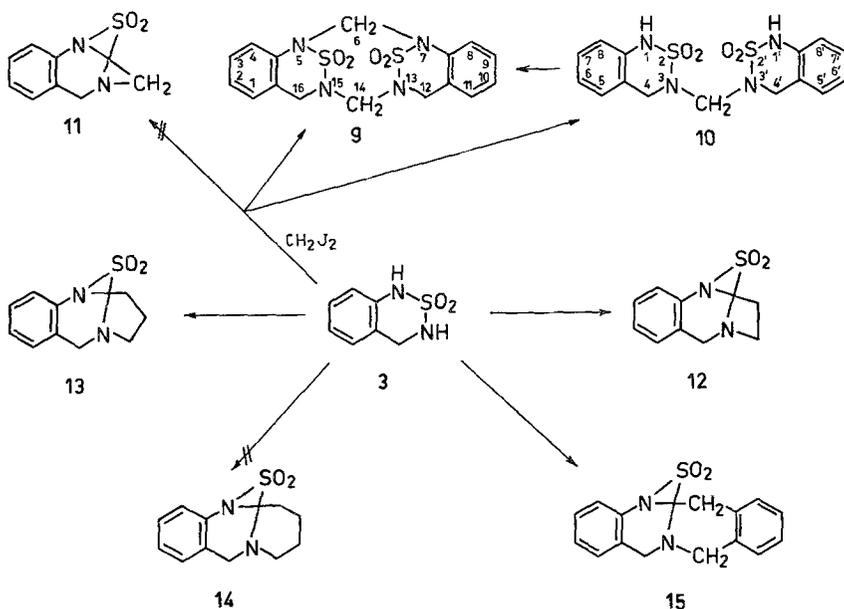
<sup>3</sup> *A. M. Paquin*, Angew. Chem. **60**, 316 (1948).

<sup>4</sup> *G. Hecht* und *H. Henecka*, Angew. Chem. **61**, 365 (1949).

<sup>5</sup> *D. Misti* und *S. Chiavarelli*, Gazz. chim. Ital. **96**, 1696 (1966).

Die Umsetzungen von **3** mit den Dihalogeniden wurden in der Weise vorgenommen, daß das zunächst hergestellte Dinatriumsalz in *DMF* suspendiert und tropfenweise mit dem Dihalogenid versetzt wurde:

## Reaktionsschema 2



Während mit Äthylenbromid bzw. mit 1,3-Dibrompropan die erwarteten überbrückten Verbindungen **12** bzw. **13** in 40% bzw. 70% Ausbeute erhalten wurden, entstand bei der Umsetzung mit Methylendiodid nicht das analoge 1,3-Methanoderivat **11**, sondern die dimere Verbindung **9** und deren Vorstufe **10**, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß **11** wegen zu großer Spannung im Thiadiazetidin-Ring instabil ist bzw. sich überhaupt nicht bildet.

Die Summenformel von **10** ergibt sich aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum, die Struktur konnte durch Vergleich des NMR-Spektrums mit dem Spektrum von **3** ermittelt werden: bei der Verbindung **3** läßt sich das 1H-Signal bei  $\tau = 3.90$  ppm eindeutig dem Proton am N-Atom in Stellung 3 zuordnen, da es infolge Kopplung mit der benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe in ein Triplett aufgespalten ist ( $J = 8$  Hz). Das Dublett der CH<sub>2</sub>-Gruppe liegt bei  $\tau = 5.40$  ppm und das Signal des Protons am N-1 bei  $\tau = 1.16$  ppm. Das Spektrum von **10** zeigt ein 2H-Signal bei  $\tau = 0.85$ , das den Protonen an den N-Atomen in Stellung 1

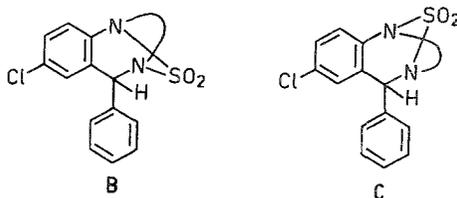
und 1' zuzuordnen ist; das Signal der 4 Protonen an den C-Atomen 4 und 4' tritt als Singulett bei  $\tau = 5.20$  ppm auf, was beweist, daß an den benachbarten N-Atomen keine Protonen vorhanden sein können. Die CH<sub>2</sub>-Gruppe zwischen den beiden Stickstoffen bildet ein Singulett bei  $\tau = 5.77$  ppm.

Die Struktur von **9** folgt aus der Tatsache, daß bei der Umsetzung des Dinatriumsalzes von **10** mit CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> ein identisches Produkt (depressionsloser Mischschmelzpunkt) erhalten wurde; auch das massenspektrometrisch bestimmte Molgewicht stimmt mit dem berechneten überein.

Beim Versuch, aus **3** und 1.4-Dibrombutan die 1.3-Butanoverbindung **14** zu synthetisieren, wurde ein harziges Produkt erhalten, aus dem kein **14** isoliert werden konnte. Offenbar ist infolge der längeren Butankette die Wahrscheinlichkeit für die intramolekulare Brückenbildung zu gering und es tritt Polymerisation ein. Dafür spricht auch die Tatsache, daß mit *o*-Xylylenbromid der Ringschluß unter Bildung von **15** gelingt. Im *o*-Xylylenbromid sind die Bromatome zwar auch durch 4 C-Atome getrennt, die aber in einer Ebene liegen.

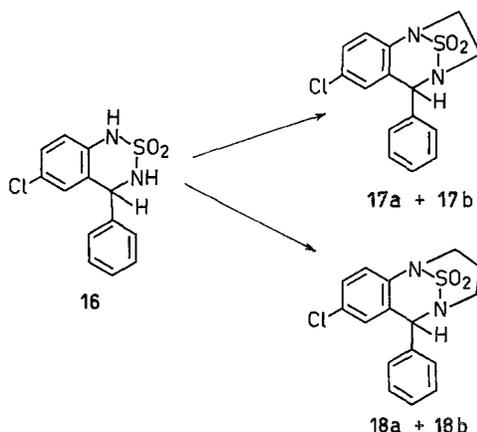
#### 1.3-überbrückte 6-Chlor-4-phenyl-3.4-dihydro-1*H*-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxide

Nimmt man statt **3** ein Derivat, das an Stelle eines Wasserstoffs am C-Atom in Stellung 4 einen anderen Rest trägt, z. B. das 6-Chlor-4-phenyl-3.4-dihydro-1*H*-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid (**16**)<sup>1</sup> als Ausgangsprodukt für 1.3-überbrückte Systeme, dann können die entstehenden Verbindungen in zwei stereoisomeren Formen auftreten, die sich dadurch unterscheiden, daß der Wasserstoff in Stellung 4 entweder auf der gleichen Seite steht wie die SO<sub>2</sub>-Gruppe (Formel **B**) oder auf der gegenüberliegenden Seite (Formel **C**). **B** und **C** sind ihrerseits wieder Racemate.



Da aus **3** nur das 1.3-Äthano- bzw. 1.3-Propanoderivat glatt erhalten worden waren, wurde auch **16** zunächst mit Äthylenbromid und 1.3-Dibrompropan umgesetzt, wobei die gleiche Arbeitsweise angewendet wurde.

## Reaktionsschema 3



In beiden Fällen wurden als Reaktionsprodukt farblose Kristalle mit weitem Schmelzintervall isoliert, die sich im *DC* als Gemisch zweier Verbindungen erwiesen. Die Trennung in die 2 stereoisomeren Komponenten **17 a** (Schmp. 227—228°) und **17 b** (Schmp. 246—247°) bzw. **18 a** (Schmp. 245—246°) und **18 b** (Zers. > 263°) erfolgte auf chromatographischem Weg.

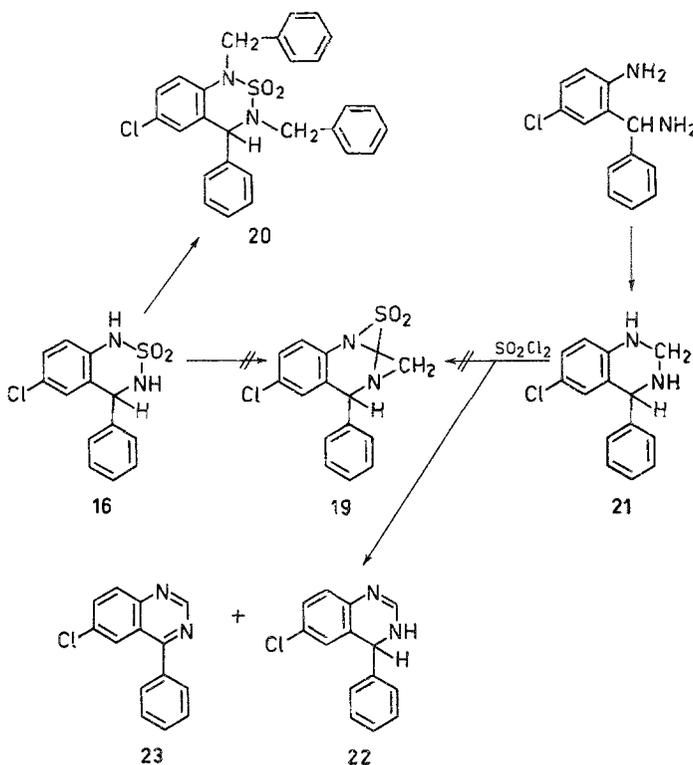
Versuche, in **16** die beiden Stickstoffatome durch eine Methanogruppe zu überbrücken, schlugen fehl. Bei der Umsetzung des Dinatriumsalzes mit  $\text{CH}_2\text{J}_2$  entstand weder **19** noch bildete sich — wie bei **3** — ein dimeres Produkt. Auch durch Erhitzen mit Paraformaldehyd in Eisessig und Schwefelsäure — Bedingungen, unter denen Paraformaldehyd sich mit N-Methyltosylamid zu N,N'-Dimethyl-N,N'-ditosyldiaminomethan kondensiert<sup>6</sup> — konnte **16** nicht in **19** übergeführt werden.

Daß bei diesen Versuchen auch nicht das der Verbindung **9** analoge Dimerisierungsprodukt entstand, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der Phenylrest in Stellung 4 durch seine Raumerfüllung eine Verknüpfung zwischen dem N-Atom 3 und einem zweiten Molekül durch eine einzige  $\text{CH}_2$ -Gruppe verhindert. Wie sehr sich dieser raumerfüllende Effekt der Phenylgruppe auswirkt, sieht man daran, daß in dem Dibenzylderivat **20** im Gegensatz zu **4 c** die Rotation der Benzylgruppe in Stellung 3 behindert ist. Während nämlich im NMR-Spektrum von **4 c** die drei vorhandenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen je ein Singulett-Signal bei den  $\tau$ -Werten 4.95, 5.50 bzw. 5.80 ppm bilden, tritt im Spektrum von **20** neben einem 2H-Singulett bei  $\tau = 4.90$  ppm ein 2H-Signal als AB-Quartett auf ( $\tau = 5.42$  und 5.85 ppm,  $J = 15$  Hz), das der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Benzylrestes in 3 entspricht, denn das Signal bei  $\tau = 4.90$  ppm läßt sich durch Vergleich mit dem Spektrum von **8 a** der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Benzylrestes in 1 zuordnen: bei **8 a** tritt nämlich die

<sup>6</sup> L. McMaster, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 204 (1934).

Benzyl-CH<sub>2</sub>-Gruppe fast an der gleichen Stelle ( $\tau = 4.99$  ppm) auf, während das zweite 2H-Signal bei  $\tau = 5.37$  ppm liegt und den 2 Protonen am C-4 zuzuordnen ist, da diese Protonen auch in der Verbindung **3** praktisch die gleiche chemische Verschiebung ( $\tau = 5.40$  ppm) haben.

## Reaktionsschema 4



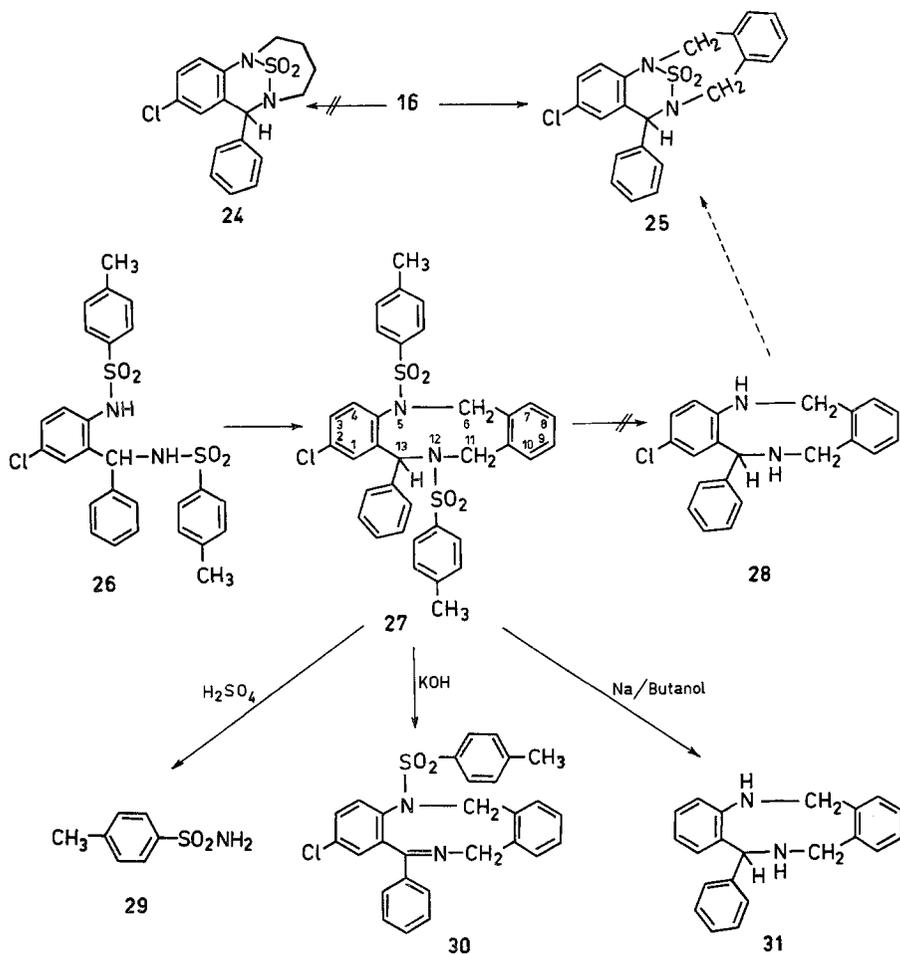
Auch der Versuch, durch Einbau der SO<sub>2</sub>-Brücke in 6-Chlor-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydrochinazolin (**21**), das aus 2-Amino-5-chlorbenzhydramin und Formaldehyd hergestellt wurde, zu **19** zu gelangen, schlug fehl. Bei der Reaktion mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde **21** lediglich zum Dihydrochinazolin **22** bzw. Chinazolin **23** dehydriert.

Das Chinazolin **23** wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe<sup>7</sup> identifiziert. Für **22** wurde das Vorliegen des Chinazolin-Ringsystems durch Umwandlung in **23** mittels KMnO<sub>4</sub> bewiesen. Daß es sich um das 6-Chlor-4-phenyl-3.4-dihydrochinazolin handelt, ergibt sich aus

<sup>7</sup> O. Hromatka, M. Knollmüller und D. Binder, Mh. Chem. **100**, 872 (1969).

dem Schmelzpunkt (176—178°), der mit den Angaben der Lit.<sup>8</sup> gut übereinstimmt (dagegen schmilzt das 6-Chlor-4-phenyl-1,2-dihydrochinazolin bei 149—152°<sup>7</sup>). Das 1,4-Dihydro-Isomere kann ausgeschlossen werden, da 1,4-Dihydrochinazoline nur beständig sind, wenn sie in der 1- und 2-Stelle substituiert sind<sup>9</sup>.

## Reaktionsschema 5



<sup>8</sup> S. C. Bell und S. J. Childress, J. Org. Chem. **27**, 1691 (1962). Die Autoren, die **22** durch Cyclisierung von 2-Amino-5-chlorbenzhydramin mit Ameisensäure bzw. durch Decarboxylierung von 6-Chlor-4-phenyl-3,4-dihydrochinazolin-2-carbonsäure synthetisierten, geben als Schmelzpunkt 173—174° bzw. 173—175° an.

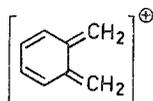
<sup>9</sup> R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, Vol. **6**, 366. New York: Wiley. 1957.

Beim Versuch, in **16** durch Umsetzen des Dinatriumsalzes mit 1.4-Dijodbutan die Butanobrücke einzubauen, konnte aus dem komplizierten Substanzgemisch kein **24** isoliert werden. Die Überbrückung der beiden Stickstoffe mit einer C<sub>4</sub>-Kette gelang aber wieder mit *o*-Xylylenbromid, wobei jedoch von **25** im Gegensatz zu **17** und **18** nur ein Isomeres isoliert werden konnte.

Der Versuch, ausgehend von **26**<sup>1</sup> über **27** zu **28** zu gelangen und daraus bei der Cyclisierung mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auch das zweite Isomere von **25** zu erhalten, scheiterte schon daran, daß die Enttosylierung von **27** zu **28** nicht gelang.

Bei der sauren Hydrolyse mit Schwefelsäure konnte praktisch kein basisches Produkt isoliert werden, sondern es entstand unter Aufspaltung der Benzylamin-Bindungen 11—12 und 12—13 *p*-Toluolsulfamid (**29**).

Bei der Behandlung mit KOH wurde nur *ein* Tosylrest abgespalten und es entstand praktisch quantitativ **30**, dessen Struktur aus dem Massen- und NMR-Spektrum abgeleitet wurde. Im Massenspektrum ist die Molgewichtsspitze (486) nur schwach ausgebildet. Eine intensivere Spitze tritt bei der *MZ* 409 = *M*—77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) auf, die intensivste Spitze des Spektrums liegt bei der *MZ* 331 = *M*—155 (SO<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>). Es tritt also weitgehend Fragmentierung der S—N-Bindung ein, ein Verhalten, das z. B. auch bei Tosylhydrazonen beobachtet wurde, bei denen ebenfalls die relative Intensität der Molgewichtsspitze nur wenige Prozente der *M*—155-Spitze erreicht<sup>10</sup>. Weiters tritt eine intensive Spitze bei der *MZ* 104 auf, die auch im Spektrum von **31** vorkommt und dem Bruchstück



zuzuschreiben ist. Im NMR-Spektrum von **30** treten neben dem 3H-Signal der CH<sub>3</sub>-Gruppe im Tosylrest ( $\tau = 7.83$  ppm) und den Phenylprotonen ( $\tau = 2.15$ — $3.35$  ppm) zwei *AB*-Quartette auf, die den beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen zuzuordnen sind und die bei  $\tau = 4.96$  und  $5.65$  ppm ( $J = 16.6$  Hz) sowie bei  $\tau = 5.34$  und  $5.75$  ppm ( $J = 10.4$  Hz) liegen.

Beim Versuch, die Abspaltung der Tosylreste in **27** reduktiv mit Na in siedendem Butanol zu erreichen, wurde neben den Tosylgruppen auch das Chlor abreduziert und es entstand **31**.

### Experimenteller Teil

*PÄ* = Petroläther, *EE* = Essigsäureäthylester, *DC* = Dünnschichtchromatogramm.

Sämtliche Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt und sind unkorrigiert.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt.

<sup>10</sup> *A. Bhati, R. A. W. Johnstone und B. J. Millard, J. Chem. Soc., Org. 1966, 358.*

Die angegebenen Molgewichte wurden massenspektrometrisch mit einem Massenspektrometer SM1 — B (Varian MAT, Bremen) bestimmt. Für die Aufnahmen der Massenspektren danke ich Herrn Dipl.-Ing. Dr. K. Varmuza vom Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-NMR-Spektrometer R-12 A aufgenommen; die chemischen Verschiebungen wurden in  $\text{CDCl}_3$  (**4 c**, **8 a** und **30**), Aceton- $\text{d}_6$  (**3**, **10**) und  $\text{DMSO-d}_6$  (**20**) gegen *TMS* als inneren Standard gemessen. Für die Aufnahmen danke ich Herrn Dipl.-Ing. Dr. G. Sengstschmid.

Die UV-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer UV-Spektrophotometer 402\* in absol. Äthanol aufgenommen.

### 2-Aminobenzylamin (**2**)

22.2 g 2-Nitrobenzonnitril wurden in 200 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  gelöst, 3 Löffelchen *Raney-Ni-W6* zugesetzt und bei einem  $\text{H}_2$ -Anfangsdruck von 4 atü 3 Stdn. geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde bei vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand mit 200 ml Wasser und 100 g NaOH versetzt und unter  $\text{N}_2$  30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch 40stdg. Perforieren mit Äther wurden 13.86 g (75.7% d. Th.) **2** als rasch kristallisierendes Öl erhalten. Schmp. (nach Waschen mit Äther) 57—61° (Lit. 59 bis 59.5°).

### 3.4-Dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxyd (**3**)

5.25 g **2** und 8.25 g Sulfamid wurden in 50 ml absol. Pyridin 75 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen bei vermind. Druck wurde mit 50 ml konz. HCl versetzt, wobei sich **3** in farblosen Nadeln ausschied: 6.25 g (79% d. Th.). Aus Methanol wurde **3** in farblosen Nadeln, Schmp. 192—194°, erhalten.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (184.218). Ber. C 45.64, H 4.38, N 15.21.  
Gef. C 45.51, H 4.30, N 15.44.  
Molgew. 184.

Setzt man in der gleichen Weise 2-Amino-5-chlorbenzhydrylamin mit Sulfamid um, dann erhält man 6-Chlor-4-phenyl-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxyd (**16**) in 74% Ausb.

### 1.3-Dimethyl-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxyd (**4 a**)

1.14 g 4-Dinatriumsalz (hergestellt durch Eindampfen von **4** mit der berechneten Menge absol. methanol. 1*m*- $\text{NaOCH}_3$ -Lösung) wurden in 10 ml *DMF* suspendiert, mit 2.84 g  $\text{CH}_3\text{J}$  versetzt und 10 Min. stehengelassen. Nach Verdünnen mit 100 ml Wasser wurde mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt mit verd. NaOH gewaschen, getrocknet und eingedampft: 0.91 g (86% d. Th.). Aus Methanol kristallisierte **4 a** in farblosen Kristallen, Schmp. 69—70°.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ . Ber. C 50.93, H 5.70, N 13.20.  
Gef. C 51.08, H 5.65, N 13.29.

\* Der Ankauf dieses Gerätes wurde dem Institut in dankenswerter Weise durch eine Spende aus dem Jubiläumsfonds der Oesterreichischen Nationalbank ermöglicht.

Analog wurden aus jeweils 1.14 g **4**-Dinatriumsalz die folgenden Verbindungen erhalten:

*1.3-Diallyl-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid* (**4 b**)

1.87 g Allylbromid, 15 Stdn., 93%, gelbliche Flüssigkeit, Sdp.<sub>0,03</sub> 120 bis 125°.

$C_{13}H_{16}N_2O_2S$ . Ber. C 59.07, H 6.10, N 10.60.  
Gef. C 59.17, H 6.09, N 10.52.

*1.3-Dibenzyl-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid* (**4 c**)

1.88 g Benzylbromid, 15 Stdn., 80%, farblose Nadeln (Äthanol), Schmp. 117—119°.

$C_{21}H_{20}N_2O_2S$ . Ber. C 69.20, H 5.53, N 7.69.  
Gef. C 69.38, H 5.52, N 7.49.

*1.3-Di-(p-nitrobenzyl)-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid* (**4 d**)

2.10 g p-Nitrobenzylbromid, 15 Stdn., 89%, gelbliche Kristalle, Schmp. (*EE*/Methanol) 161—162°.

$C_{21}H_{18}N_4O_6S$ . Ber. C 55.50, H 3.99, N 12.33.  
Gef. C 55.65, H 3.99, N 12.37.

*1-Benzyl-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid* (**5**)

Die Mischung von 0.92 g **3**, 10 ml 0.5*n*-NaOH, 5 ml Äthanol und 0.94 g Benzylbromid wurde 30 Min. geschüttelt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Durch Ansäuern der alkal. Lösung und Extraktion mit Äther wurden 1.03 g (75% d. Th.) **5** erhalten; aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 146—148°.

$C_{14}H_{14}N_2O_2S$ . Ber. C 61.30, H 5.14, N 10.21.  
Gef. C 61.37, H 5.19, N 10.42.

*1H-2.1.3-Benzothiadiazin-2.2-dioxid* (**6**)

Die Lösung von 1.84 g **3** in 20 ml 1*n*-NaOH wurde in 20 Min. mit 100 ml 0.2*m*-KMnO<sub>4</sub>-Lösung tropfenweise versetzt. Nach dem Absaugen wurde mit konz. HCl angesäuert und mit NaCl gesättigt. Durch Extrahieren mit Äther wurden 0.98 g (53.8% d. Th.) **6** erhalten. Aus Benzol gelbe Nadeln, Schmp. 144—146°.

UV: 223 nm ( $\epsilon = 18\,500$ ), 269 nm ( $\epsilon = 6\,250$ ), 356 nm ( $\epsilon = 2\,000$ ).

$C_7H_6N_2O_2S$ . Ber. C 46.15, H 3.32, N 15.38.  
Gef. C 46.52, H 3.25, N 15.45.

*1-Benzyl-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid* (**7**)

a) Aus **5**: Die Lösung von 0.55 g **5** in 20 ml 0.1*n*-NaOH wurde unter Rühren mit 0.21 g KMnO<sub>4</sub> in 20 ml Wasser innerhalb 5 Min. tropfenweise versetzt und 1.5 Stdn. weiter gerührt. Durch Extraktion mit *EE* wurden 0.53 g (97% d. Th.) **7** gewonnen. Aus *EE* gelbe, körnige Kristalle, Schmp. 119—120.5°.

UV: 210 nm ( $\epsilon = 20\,900$ ), 228 nm ( $\epsilon = 18\,500$ ), 275 nm ( $\epsilon = 6\,800$ ), 358 nm ( $\epsilon = 3\,000$ ).

$C_{14}H_{12}N_2O_2S$ . Ber. C 61.75, H 4.44, N 10.29.  
Gef. C 61.92, H 4.38, N 10.33.

b) Aus **6**: 0.36 g **6** wurden in 10 ml Äthanol und 2.0 ml 1*n*-NaOH gelöst, mit 0.36 g Benzylbromid versetzt und über Nacht stehengelassen. Nach Versetzen mit verd. NaOH wurden durch Extraktion mit *EE* 0.44 g (80.9% d. Th.) **7** erhalten; aus *EE* gelbe Kristalle, Schmp. 119—120.5°. Der Mischschmp. mit dem unter a) erhaltenen Produkt zeigte keine Depression.

*1-Benzyl-3-methyl-3,4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2,2-dioxid (8a)*

Die Mischung von 0.41 g **5**, 1.5 ml 1*n*-NaOH, 5 ml Äthanol, 3.5 ml Wasser und 1 ml  $CH_3J$  wurde über Nacht stehengelassen. Nach Versetzen mit verd. NaOH und Wasser wurde mit Äther extrahiert. Durch Eindampfen der Ätherlösung wurden 0.39 g (90% d. Th.) **8a** als rasch kristallisierendes Öl erhalten. Aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 86—88°.

$C_{15}H_{16}N_2O_2S$ . Ber. C 62.48, H 5.59, N 9.71.  
Gef. C 62.48, H 5.35, N 9.79.

*1-Benzyl-3-( $\beta$ -hydroxyäthyl)-3,4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2,2-dioxid (8b)*

0.41 g **5** wurden durch Eindampfen mit 1.5 ml 1*n*-methanol.  $NaOCH_3$ -Lösung in das Na-Salz übergeführt. Nach Versetzen mit 3 ml *DMF* und 1 ml 2-Chloräthanol wurde 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, mit Wasser verdünnt und alkalisch gemacht. Durch Extrahieren mit Äther wurden 0.21 g (44% d. Th.) **8b** als gelbliches Öl erhalten, das im Kugelrohr bei 0.03 Torr und 190—195° Luftbadtemp. überging.

$C_{16}H_{18}N_2O_3S$ . Ber. C 60.36, H 5.70, N 8.80.  
Gef. C 60.59, H 5.76, N 8.84.

*5.15 : 7.13 - Disulfonyl - 5.6.7.12.13.14.15.16 - octahydro - dibenzo [d,k] [1.3.7.9] - tetraazadodecin (9) und 3.3'.4.4' - Tetrahydro-3,3' - methylenbis (1H-2.1.3-benzothiadiazin) - 2.2.2'.2' - tetroxid (10)*

1.84 g **3** wurden mit 20 ml 1*m*-methanol.  $NaOCH_3$ -Lösung zur Trockene eingedampft. Das verbleibende Dinatriumsalz wurde fein zerrieben, in 50 ml absol. *DMF* suspendiert, in 80 Min. mit 2.68 g  $CH_2J_2$  in 30 ml *DMF* unter Rühren tropfenweise versetzt und 36 Stdn. weiter gerührt. Nach Einengen bei vermind. Druck wurde mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und mit *EE* extrahiert. Durch Eindampfen des getrockneten *EE*-Extraktes wurden 0.95 g (48.2% d. Th.) **9** erhalten. Aus Acetonitril/Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 229—232° (Zers.).

$C_{16}H_{16}N_4O_4S_2$  (392.448). Ber. C 48.97, H 4.11, N 14.28.  
Gef. C 49.10, H 4.08, N 14.45.  
Molgew. 392.

Der alkal. Extrakt wurde mit HCl angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Eindampfen der Ätherlösung verblieben 0.95 g weitgehend kristalliner

Rückstand. Durch Umkristallisieren aus Methanol/Wasser und aus *EE/PÄ* wurde **10** in farblosen Kristallen, Schmp. 207—209°, erhalten.

$C_{15}H_{16}N_4O_4S_2$  (380.437). Ber. C 47.36, H 4.24, N 14.73.  
Gef. C 47.31, H 4.17, N 14.71.  
Molgew. 380.

### 9 aus **10** und $CH_2J_2$

10 mg **10** wurden in 2 ml absol. Methanol gelöst, mit 52  $\mu$ l 1*m*-absol. methanol.  $NaOCH_3$ -Lösung versetzt und zur Trockene eingedampft. Nach Aufnehmen in 1.5 ml *DMF* wurden 2.1  $\mu$ l  $CH_2J_2$  zugegeben und 50 Stdn. stengelassen. Es wurde bei vermind. Druck eingedampft, mit verd.  $NaOH$  versetzt und mit *EE* extrahiert. Die *EE*-Phase wurde neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft: 5.5 mg kristalliner Rückstand. Nach Waschen mit Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 228—231° (Zers.). Der Mischschmp. mit dem oben erhaltenen **9** zeigte keine Depression.

### 1.3-Äthano-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid (**12**)

Die Suspension von 1.14 g **3**-Dinatriumsalz in 25 ml *DMF* wurde innerhalb 80 Min. mit 0.94 g Äthylbromid in 15 ml *DMF* unter Rühren tropfenweise versetzt. Es wurde 1 Stde. weitergerührt, über Nacht stengelassen und bei vermind. Druck eingedampft. Nach Aufnehmen in Wasser und Alkalischemachen wurde mit Äther extrahiert, der Äther verdampft und der rasch kristallisierende Rückstand (0.42 g, d. s. 39.8% d. Th.) im Kugelrohr bei 12 mm destilliert; bei 190—200° (Luftbadtemp.) ging **12** als zähes, farbloses Öl über, das beim Stehen über Nacht kristallisierte: Schmp. 113—114.5°.

$C_9H_{10}N_2O_2S$  (210.251). Ber. C 51.41, H 4.79, N 13.32.  
Gef. C 51.50, H 4.76, N 13.45.  
Molgew. 210.

### 1.3-Propano-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid (**13**)

1.14 g **3**-Dinatriumsalz wurden mit 1.01 g 1.3-Dibrompropan in der gleichen Weise umgesetzt, wie bei **12** beschrieben. Nach Verdünnen mit Wasser wurde alkal. gemacht und 2mal mit je 50 ml Äther extrahiert, wobei etwas klebriges Produkt ungelöst blieb. Durch Eindampfen der Ätherextrakte wurden 0.78 g (69.5% d. Th.) **13** als farblose Kristalle erhalten; Schmp. nach Umkrist. aus Methanol 140—141°.

$C_{10}H_{12}N_2O_2S$  (224.278). Ber. C 53.55, H 5.39, N 12.49.  
Gef. C 53.55, H 5.35, N 12.32.  
Molgew. 224.

### 1.3-o-Xyleno-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid (**15**)

Zur Suspension von 2.28 g **3**-Dinatriumsalz in 20 ml *DMF* wurden innerhalb 20 Min. 2.64 g o-Xylylenbromid in 20 ml *DMF* unter Rühren getropft. Es wurde 6 Stdn. weitergerührt, in verd.  $NaOH$  gegossen, der feste Niederschlag abgesaugt, mit verd.  $NaOH$  und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Aufkochen in *EE*, Absaugen von unlöslichem, harzigem Produkt und Einengen des Filtrates schieden sich 1.02 g (35.7% d. Th.) **15** in farblosen

Kristallen ab. Für die Analyse wurde nochmals aus *EE* umkristallisiert; Schmp. 194—195.5°.

$C_{15}H_{14}N_2O_2S$  (286.355). Ber. C 62.92, H 4.93, N 9.78.  
Gef. C 63.06, H 5.04, N 9.56.  
Molgew. 286.

*6-Chlor-4-phenyl-1.3-äthano-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid*  
(**17 a** und **17 b**)

Die Lösung von 0.68 g **16**-Dinatriumsalz in 50 ml *DMF* wurde in 100 Min. mit 0.38 g Äthylbromid in 20 ml Äther tropfenweise unter Rühren versetzt. Nach zweitäg. Stehen bei Raumtemp. wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und bei vermind. Druck eingedampft. Nach Aufnehmen in Äther und Wasser wurde die Ätherschicht zweimal mit 10proz. NaOH geschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und eingedampft: 0.30 g (46.8% d. Th.). Durch Umkristallisieren aus *EE*/Äthanol wurden farblose Kristalle erhalten, die bei 203—247° schmolzen.

$C_{15}H_{13}ClN_2O_2S$  (320.800). Molgew. 320.

0.33 g dieses Gemisches wurden in  $CHCl_3$  gelöst und auf 4 präparative Platten (20 × 20 cm) aufgetragen. Nach Entwickeln mit Benzol wurden zwei etwa 2.5 cm breite Zonen bei  $R_f \sim 0.55$  und  $R_f \sim 0.70$  abgekratzt und mit  $CHCl_3$  eluiert. Dabei lieferte die Zone bei  $R_f \sim 0.55$  70 mg **17 a** in Form farbloser Plättchen, Schmp. 227—228°.

$C_{15}H_{13}ClN_2O_2S$ . Ber. C 56.16, H 4.08. Gef. C 56.07, H 4.12.

Durch Eluieren der Zone bei  $R_f \sim 0.70$  wurden 80 mg **17 b** als farblose Kristalle, Schmp. 246 bis 247°, erhalten.

$C_{15}H_{13}ClN_2O_2S$ . Ber. C 56.16, H 4.08, N 8.73.  
Gef. C 56.22, H 4.06, N 8.62.

*6-Chlor-4-phenyl-1.3-propano-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid* (**18 a** und **18 b**)

Die Lösung von 5.75 g **16**-Dinatriumsalz in 150 ml *DMF* wurde unter Schütteln mit 3.43 g 1.3-Dibrompropan portionenweise versetzt und über Nacht stehengelassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **17**. Die Ausbeute betrug 3.15 g (55% d. Th.). Aus *EE*/Äthanol farblose Kristalle, die bei 212—233° schmolzen.

$C_{16}H_{15}ClN_2O_2S$ . Ber. C 57.39, H 4.52, N 8.37.  
Gef. C 57.26, H 4.67, N 8.44.

2.79 g **18** (Rohprodukt) wurden in einer Säule (50 × 3 cm) an  $Al_2O_3$  (Merck, Aktivitätsstufe II bis III) chromatographiert, wobei mit Benzol eluiert wurde. Es wurden Fraktionen zu je 150 ml abgenommen. Durch Eindampfen der Fraktionen 4—7 wurden 1.02 g **18 a** als farblose Kristalle erhalten. Aus *EE* Plättchen, Schmp. 245—246°.

$C_{16}H_{15}ClN_2O_2S$ . Ber. C 57.39, H 4.52, N 8.37.  
Gef. C 57.28, H 4.43, N 8.49.

Die Fraktionen 10, 11 und 12 lieferten 0.49 g **18 b**. Aus Benzol farblose Kristalle, Schmp. 262—269°. Für die Analyse wurde aus *EE* umkristallisiert: körnige Kristalle, Schmp. 263—290°.

$C_{16}H_{15}ClN_2O_2S$  (334.827). Ber. C 57.39, H 4.52. Gef. C 57.25, H 4.27. Molgew. 334.

Es konnte im *DC* (DSF-O, Benzol/*EE* = 20 : 1) gezeigt werden, daß **18 b** eine einheitliche Substanz ist ( $R_f = 0.50$ ), daß aber nach Erhitzen über 263° ein zweiter Fleck bei  $R_f = 0.31$  auftritt, dessen Intensität mit der Erhitzungsdauer rasch zunimmt.

*6-Chlor-1.3-dibenzyl-4-phenyl-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxid (20)*

Die Lösung von 2.03 g **16**-Dinatriumsalz und 1.52 g Benzylehlorid in 10 ml *DMF* wurde 2 Tage stehengelassen. Es wurde bei vermind. Druck eingedampft und in Wasser und Äther aufgenommen. Nach mehrmaligem Schütteln mit verd. NaOH und Waschen mit Wasser wurden durch Eindampfen der Ätherlösung 1.50 g (52.6% d. Th.) **20** in farblosen Nadeln erhalten; Schmp. nach Umkrist. aus *EE*/Äthanol: 147.5—149°.

$C_{27}H_{23}ClN_2O_2S$ . Ber. C 68.26, H 4.88. Gef. C 68.53, H 4.78.

*6-Chlor-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydrochinazolin (21)*

Die Mischung von 9.0 g 2-Amino-5-chlorbenzhydrylamin, 3.15 g 40proz. Formalin und 100 ml Äthanol wurde 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. (Ein *DC* zeigte vollständige Umsetzung des Ausgangsproduktes an.) Nach Einengen kristallisierten 6.10 g (64% d. Th.) **21** aus. Aus Äthanol/Aktivkohle farblose, körnige Kristalle, Schmp. 108—110°.

$C_{14}H_{13}ClN_2$ . Ber. C 68.71, H 5.35, N 11.45.  
Gef. C 68.58, H 5.39, N 11.55.

*Umsetzung von 21 mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*

Zur Lösung von 3.66 g **21** in 80 ml absol. Pyridin wurden in 30 Min. 2.02 g SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 8 ml frisch absolutiertem CHCl<sub>3</sub> unter Rühren getropft, wobei die Temp. bei — 6 bis — 8° gehalten wurde. Es wurde 30 Min. bei dieser Temp. weitergerührt und 4 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Versetzen mit 3 ml Wasser wurde bei vermind. Druck eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit 2*n*-HCl (Lösung A) und verd. NaOH wurde die Ätherlösung getrocknet und eingedampft: 0.66 g *6-Chlor-4-phenylchinazolin (23)*. Aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 137—139°.

Der Mischschmp. von **23** mit authent. *6-Chlor-4-phenylchinazolin*<sup>7</sup> zeigte keine Depression und die IR-Spektren beider Proben stimmten völlig überein.

Die Lösung A wurde alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert, die Ätherlösung eingedampft und der kristalline Rückstand nach Waschen mit Äther aus Äthanol/Wasser umkrist.: 1.83 g *6-Chlor-4-phenyl-3.4-dihydrochinazolin (22)*. Aus Benzol farblose Plättchen, Schmp. 176—178°.

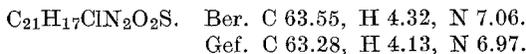
$C_{14}H_{11}ClN_2$ . Ber. C 69.28, H 4.57, N 11.54.  
Gef. C 69.45, H 4.61, N 11.53.

*Oxydation von 22 zu 23*

Zur Lösung von 0.20 g **22** in 10 ml Aceton wurden 0.10 g  $\text{KMnO}_4$  in 15 ml Wasser portionenweise unter Schütteln zugegeben. Nach wenigen Min. war die Lösung entfärbt; es wurde filtriert, mit Aceton nachgewaschen und mit Wasser verdünnt. Durch Ausäthern wurden 0.19 g farblose Kristalle erhalten; aus Methanol Nadeln, Schmp. 137—138.5°. Der Mischschmp. mit **23** zeigte keine Depression.

*6-Chlor-4-phenyl-1.3-o-xylene-3.4-dihydro-1H-2.1.3-benzothiadiazin-2.2-dioxyd (25)*

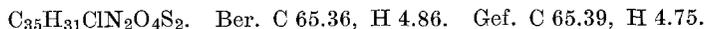
Die Lösungen von 5.75 g **16**-Dinatriumsalz und 4.49 g o-Xylylenbromid in je 50 ml *DMF* wurden aus 2 Tropftrichtern gleich schnell (30 Min.) unter Rühren in 200 ml *DMF* eingetropft. Es wurde 60 Stdn. stehengelassen, bei vermind. Druck eingedampft und in Benzol aufgenommen, dann mehrmals mit verd. NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und das Benzol abgedampft. Der Rückstand (5.85 g) wurde in einer Säule an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Merck, Aktivitätsstufe II—III) chromatographiert, wobei mit Benzol eluiert wurde und Fraktionen von je 150 ml abgenommen wurden. Durch Eindampfen der Fraktionen 4—9 wurden 2.87 g **25** erhalten. Aus  $\text{CHCl}_3$  farblose Kristalle, Schmp. 236—238°.



Durch weiteres Eluieren mit 2 l Benzol, 1200 ml Benzol/*EE* = 20 : 1 und 150 ml Benzol/*EE* (1 : 1), konnte kein kristallines Produkt mehr erhalten werden.

*2-Chlor-5.12-ditosyl-13-phenyl-5.6.12.13-tetrahydro-11H-dibenzo[b,g][1.5]-diazonin (27)*

Das aus 10.82 g **26** durch Eindampfen mit 40 ml 1*m*-methanol.  $\text{NaOCH}_3$ -Lösung hergestellte Dinatriumsalz und 5.28 g o-Xylylenbromid wurden in je 50 ml *DMF* gelöst. Diese Lösungen wurden aus 2 Tropftrichtern gleich schnell (45 Min.) unter Rühren in 120 ml *DMF* eintropfen gelassen. Nach Stehen über Nacht wurde bei vermind. Druck eingedampft und mit verd. NaOH und Äther aufgenommen. Durch Eindampfen der Ätherlösung wurden 11.51 g (89% d. Th.) **27** erhalten. Aus *EE* farblose Kristalle, Schmp. 206—208°.

*Enttosylierungsversuche mit 27*

a) Mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1.0 g **27** wurde mit 5 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen und 15 Min. bei Raumtemp. gerührt, wobei sich **27** allmählich löste. Nach Eingießen in 50 ml Wasser wurde mit 150 ml Äther und 50 ml *EE* extrahiert. Die saure Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Durch Eindampfen der Ätherphase wurden 0.02 g dunkles Öl erhalten, das nicht näher untersucht wurde.

Die Äther/*EE*-Lösung wurde mit verd. NaOH erschöpfend extrahiert. Durch Ansäuern mit konz. HCl und Ausschütteln mit Äther wurden 0.20 g *p*-Toluolsulfamid (**29**), Schmp. (aus Benzol) 137—139°, erhalten (Mischprobe).

b) Mit KOH: 1.29 g **27**, 0.56 g KOH, 30 ml Äthanol und 1 ml Wasser wurden 17 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, noch 30 ml Äthanol und 15 ml Dioxan zugegeben und weitere 22 Stdn. gekocht. Beim Eindampfen unter vermind. Druck schied sich *2-Chlor-13-phenyl-5-tosyl-5.6-dihydro-11H-dibenzo[b,g][1.5]diazonin* (**30**) in farblosen Kristallen ab. Nach Waschen mit Wasser und Methanol 0.97 g (99.4% d. Th.). Aus *EE* Plättchen, Schmp. 252—254° (nach Umwandlung in lange Nadeln bei 233—237°).

$C_{28}H_{23}ClN_2O_2S$  (487.025). Ber. C 69.05, H 4.76, N 5.75, S 6.58.  
Gef. C 69.02, H 4.81, N 5.78, S 6.63.  
Molgew. 486.

c) Mit Natrium in Butanol: 3.0 g **27** und 7.0 g Na wurden in 100 ml Butanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser ausgeschüttelt, mit Äther verdünnt, mit 2*n*-HCl erschöpfend extrahiert und die vereinigten HCl-Extrakte ammoniakal. gemacht. Durch Extraktion mit Äther wurden 0.88 g (62.9% d. Th.) *13-Phenyl-5.6.12.13-tetrahydro-11H-dibenzo[b,g][1.5]diazonin* (**31**) erhalten. Aus Isopropylalkohol farblose Nadeln, Schmp. 173—175°.

$C_{21}H_{20}N_2$  (300.407). Ber. C 83.96, H 6.71, N 9.32.  
Gef. C 84.01, H 6.93, N 9.28.  
Molgew. 300.