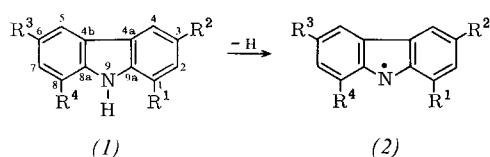


1,3,6,8-Tetra-tert.-butyl-9-carbazyl, ein kristallisiertes monomeres Aminyl-Radikal^{[1][**]}

Von Franz A. Neugebauer und Hans Fischer^[*]

Die direkte Verknüpfung von zwei *o*-Positionen im Diphenylaminyl ergibt das 9-Carbazyl-System, ein eingeebnetes Aminyl. Um die Eigenschaften der 9-Carbazyl-Radikale kennenzulernen, haben wir die tert.-butyl-substituierten Carbazole (*1a*)–(*1d*) synthetisiert und zu den 9-Carbazyl-Radikalen (*2a*)–(*2d*) dehydriert.

Die Reaktion von 1 mol Carbazol mit 6 mol tert.-Butylchlorid und 1 mol AlCl₃ ergibt bei Raumtemperatur 1,3,6,8-Tetra-tert.-butyl-carbazol (*1a*) vom Fp = 191–192°C (72%), 1,3,6-Tri-tert.-butyl-carbazol (*1d*) vom Fp = 136–137°C (5%) und 3,6-Di-tert.-butyl-carbazol vom Fp = 228–229°C (10%)^[2,3]. Das 1,8-Di-tert.-butyl-carbazol (*1b*) vom Fp = 173–174°C wird aus (*1a*) über das 3,6-Dinitro- (Fp = 289–290°C), 3,6-Diamino- (Fp = 254–255°C) und 3,6-Dijod-1,8-di-tert.-butyl-carbazol (Fp = 230–231°C) erhalten^[3]. Entsprechend läßt sich das 1,3,8-Tri-tert.-butyl-carbazol (*1c*) vom Fp = 131–132°C aus (*1a*) über das 3-Nitro- (Fp = 227–228°C), 3-Amino- (Fp = 159–160°C) und 3-Jod-1,6,8-tri-tert.-butyl-carbazol (Fp = 135–136°C) herstellen^[3].



- (a), R¹=R²=R³=R⁴=C(CH₃)₃
- (b), R¹=R⁴=C(CH₃)₃; R²=R³=H
- (c), R¹=R²=R⁴=C(CH₃)₃; R³=H
- (d), R¹=R²=R³=C(CH₃)₃; R⁴=H

Das Lithiumsalz von (*1a*) in Benzol wird durch Zusatz von einem Äquivalent Jod zum tiefblauen (Benzol: $\lambda_{\max} = 660 \text{ nm}$, log $\epsilon = 4.02$) 1,3,6,8-Tetra-tert.-butyl-9-carbazyl (*2a*) oxidiert, das aus Benzin in blauschwarzen Kristallen vom Zers.-P. = 144–145°C anfällt. Die Hydrierung von (*2a*) mit Pd/BaSO₄ in Pyridin beweist einen Radikalgehalt von 92%. Die sehr starke v(NH)-Bande des Carbazols (*1a*) bei 3520 cm⁻¹ kann man im IR-Spektrum des Radikals (*2a*) gerade noch nachweisen. Die Oxidation der Carbazole (*1b*)–(*1d*) mit Bleidioxid in Benzol ergibt ebenfalls blaue 9-Carbazyl-Radikale (*2b*)–(*2d*), die jedoch weniger stabil sind und bisher nicht in Substanz isoliert werden konnten.

Die Carbazyle (*2a*)–(*2d*) liefern hochaufgelöste ESR-Spektren, z.B. (*2a*) in Benzol: g = 2.0033; a^N = 6.86, a^H2,7 = 0.93, a^HR²,R³ = 0.175, a^H4,5 = 0.175 G; (*2b*) in Benzol: a^N = 6.97, a^H2,7 = 0.89, a^H3,6 = 4.3, a^H4,5 = 0.14 G. Die ESR-Kopplungskonstanten zeigen, daß das ungepaarte Elektron weitgehend im planaren π-System delokalisiert ist. Die experimentellen Werte der Carbazyl-Derivate (*2a*)–(*2d*) stimmen gut mit den berechneten Spindichten

Tabelle 1. Kopplungskonstanten und Spindichten für 9-Carbazyl.

Position	a _i [G]	Gef. [a]	Ber. [4] [b]
		ρ _i †	ρ _i †
1	3.8	0.16	0.189
2	0.9	0.038	–0.053
3	4.3	0.18	0.152
4	0.15	0.006	0.023
4a	—	—	0.073
9	6.9	0.24	0.284
9a	—	—	–0.026

[b] a^H = –23.7 ρ_C [5]; a^N = 28.6 ρ_N [6].

[b] β_{CN} = 1.2 β_{CC}; β_{C-4aC-4b} = 0.8 β_{CC}; α_N = α_C + 1.2 β_{CC}; λ = 1.2.

für 9-Carbazyl überein (Tabelle 1). Das Vorzeichen der berechneten Spindichte in Position 4 (Vorzeichen der entsprechenden H-Kopplung) muß aber noch experimentell (NMR) gesichert werden.

Die herausragende Stabilität des Carbazyls (*2a*) beruht auf der sterischen Abschirmung des reaktiven Aminylstickstoffs und der reaktiven Positionen C-1 und C-3 durch die großen tert.-Butyl-Substituenten.

Eingegangen am 1. Juli 1971 [Z 465]

[1] Aminyle, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: F. A. Neugebauer u. H. Fischer, Chem. Ber. 104, 886 (1971).

[2] Vgl. N. P. Buu-Hoi u. P. Cagniant, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 126 (1944).

[3] Die Konstitution dieser Verbindungen ist durch Analyse, IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch weitere chemische Umsetzungen gesichert.

[4] A. D. McLachlan, Mol. Phys. 3, 233 (1960).

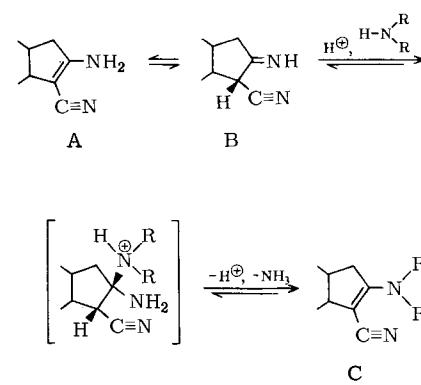
[5] H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 24, 632, 764 (1956); M. Karplus u. G. K. Fraenkel, ibid. 35, 1312 (1961).

[6] E. W. Stone u. A. H. Maki, J. Chem. Phys. 39, 1635 (1963).

Transaminierung von Cyan-enaminen^[**]

Von Reinhard Helmers^[†]

Durch Thorpe-Ziegler-Cyclisierung von Dinitrilen erhält man cyclische Cyan-enamine A, deren tautomere Form – die Iminoverbindung B – kaum nachweisbar ist^[1]. Das Interesse an diesen Verbindungen beschränkte



[*] Doz. Dr. F. A. Neugebauer und H. Fischer
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Abt. Molekulare Physik
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

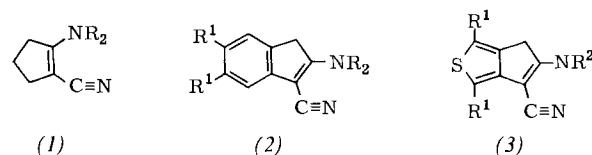
[†] Univ.-Lektor Lic. R. Helmers
Chemiezentrum, Universität
S-22007 Lund (Schweden)

[**] 2-Amino-indene und deren Heterologe, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: J. Prakt. Chem., im Druck.

sich bisher hauptsächlich auf deren Hydrolyse-Reaktionen. Als heterologes Keton sollte B ähnlich den entsprechenden Ketonen mit sekundären Aminen unter Protonen-Katalyse zu Enaminen C kondensieren.

In der Literatur sind erst zwei Fälle für diese Austauschreaktion beschrieben. So wurde 2-Amino-3-cyan-inden^[2] und 1-Amino-2-cyan-1-cyclopenten^[6] mit Anilin bzw. Benzylamin zu den N-Aryl- und N-Benzylverbindungen umgesetzt. Cyclische N,N-Dialkylcyan-enamine waren nur durch Acylierung von Enaminen mit Chlorcyan zugänglich^[3]. Nach teilweise vergeblichen Versuchen, Verbindungen des Typs A mit Alkylhalogeniden am Stick-

Tabelle 1. Durch Transaminierung erhaltene N,N-Dialkyl-cyan-enamine (1)–(3). Bei allen Verbindungen wurden zufriedenstellende analytische Daten erhalten.



Verb.	R	R	R ¹	Ausb. (%)	Fp. (°C) Kp (°C/Torr)	C≡N (IR) (cm ⁻¹)	N—CH (NMR) (in CDCl ₃)
(1a)	CH ₃	CH ₃		79	33 95–98/0.5	2180	3.10/s [b]
(1b)	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —			44	145–148/1	2170	3.50/m
(1c)	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅		63	175–180/10 ⁻³	2170	4.50/s
(2a)	CH ₃	CH ₃	H	20 [a]	137	2190	3.05/s [c]
(2b)	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	H	H	47	176	2190	3.60/m
(2c)	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	CH ₃		≈100	223–225	2180	3.70/m
(3a)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	74 [a]	222	2180	3.15/s
(3b)	—CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ —	CH ₃	CH ₃	90	223	2190	3.65/m
(3c)	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ C	80	196	2180	3.70/m

[a] Über das Cyanketon dargestellt.

[b] Koaleszenz bei –87 °C.

[c] Koaleszenz bei –23.2 °C; ΔG^{*} = 12.4 kcal/mol.

stoff zu alkylieren, wurden die durch Dinitril-Cyclisierungen erhaltenen Cyan-enamine^[4] durch Umsetzung mit sekundären Aminen im Überschuß bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von geringen Mengen Hydrochlorid in N,N-Dialkyl-cyan-enamine überführt (siehe Tabelle 1). Bei höher siedenden Aminen erhitzt man mit oder ohne Lösungsmittel unter Rückfluß, bei niedrig siedenden verwendet man Autoklaven oder Bombenrohre.

Der partielle Doppelbindungscharakter der C—N-Bindung in diesen Cyan-enaminen lässt sich durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie quantitativ erfassen^[4].

1-Cyan-2-N,N-dimethylamino-1-cyclopenten (1a):

54 g (0.5 mol) 1-Amino-2-cyan-1-cyclopenten^[5] werden in 200 ml Dioxan gelöst, 63 g (1.4 mol) Dimethylamin eingeleitet und 1 g Dimethylammoniumchlorid zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 Std. im Autoklaven auf 165 °C erhitzt. Nach dem Evaporieren des Lösungsmittels wird das Produkt im Vakuum destilliert. Ausbeute 54 g (79%) (1a), farbloses, bei 33 °C erstarrendes Öl.

Eingegangen am 27. Mai 1971 [Z 452]

[1] E. C. Taylor u. A. McKillop, Advances Org. Chem. 7, 3 (1970).

[2] D. L. Garmaise u. S. Gelblum, Can. J. Chem. 38, 1639 (1960).

[3] M. E. Kuehne, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5400 (1959).

[4] R. Helmers, noch unveröffentlicht.

[5] Für die freundliche Überlassung danke ich der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik

[6] M. Lamant, Ann. Chim. (France) 4, 87 (1959).

Eliminierungsreaktionen an Trichlorbutylacetaten

Von Günther Maahs, Lutz Rohrschneider,
Peter Jürgen Frenzel und Günther Peitscher^[*]

Herrn Professor Franz Broich zum 65. Geburtstag gewidmet

Während über die Bildung von Chlorhydrinäthern und -estern von Monoolefinen bereits umfangreiches Versuchsmaterial vorliegt^[1], sind entsprechende Untersuchungen an Diolefinen nur in sehr geringem Umfang bekannt^[2]. Speziell bei einem Molverhältnis Diolefin : Chlor = 1 : 2 erhielt man ein überaus komplexes Gemisch von Additions- und Substitutionsprodukten. Wir stellten Trichlor-

butylacetate (Chlorhydrinacetate des Butadiens) dar und klärten ihre Eliminierungsreaktionen auf.

In eine Lösung von Butadien in Eisessig wird Chlor (Molverhältnis C₄H₆:Cl₂ = 1:2) im Dunkeln bei 15–18 °C in Gegenwart von etwas Sauerstoff geleitet. (Es können auch Butadien und Chlor gleichzeitig in Eisessig eingeleitet werden.)

Nach Abtreiben des Eisessigs geht bei der Destillation bei 0.3 Torr bei 75–78 °C (bei 11 Torr 116–120 °C) eine Fraktion (Ausbeute 25–35%, n_D²⁰ = 1.4783) über, die auf einer 50-m-Polyphenyläther-Kapillarsäule bei 175 °C in vier Komponenten aufgetrennt werden konnte. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung mit der GC/MS-Kombination sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Nach Tabelle 1 sind die Komponenten 1 und 2 sowie 3 und 4 massenspektrometrisch weitgehend gleich, beide Gruppen jedoch deutlich zu unterscheiden. Der hohe Anteil an Bruchstücken der Masse 73 (—CH₂OCOCH₃) in den Komponenten 3 und 4 deutet auf das 1-Acetat (2) hin, da beim 2-Acetat dieses Bruchstück nicht entstehen kann. Das Reaktionsprodukt besteht demnach aus 61% des Trichlor-sek.-butylacetats [(1-Chlormethyl-2,3-dichlor-

[*] Dr. G. Maahs, Dr. L. Rohrschneider, Dr. P. J. Frenzel und Ing. G. Peitscher
Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG
437 Marl