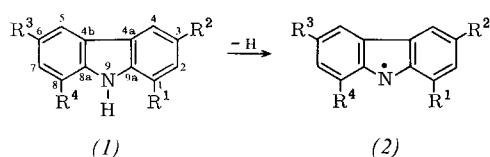


1,3,6,8-Tetra-tert.-butyl-9-carbazyl, ein kristallisiertes monomeres Aminyl-Radikal^{[1][**]}

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: $g = 2.0033$; $a^N = 6.86$, $a^H 2,7 = 0.93$, $a^H R^2, R^3 = 0.175$, $a^H 4,5 = 0.175 \text{ G}$; (*2b*) in Benzol: $a^N = 6.97$, $a^H 2,7 = 0.89$, $a^H 3,6 = 4.3$, $a^H 4,5 = 0.14 \text{ G}$. 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]
		$ \rho_i^s $	ρ_i^s
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] $a^H = -23.7 \rho_C$ [5]; $a_N = 28.6 \rho_N$ [6].

[b] $\beta_{CN} = 1.2 \beta_{CC}$; $\beta_{C-4aC-4b} = 0.8 \beta_{CC}$; $\alpha_N = \alpha_C + 1.2 \beta_{CC}$; $\lambda = 1.2$.

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).

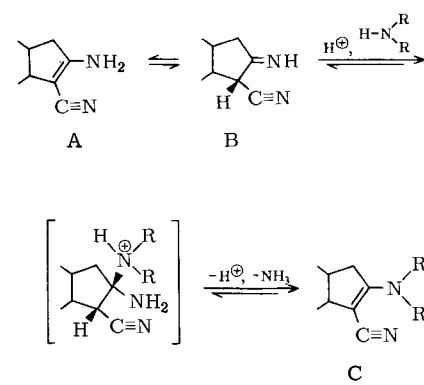
[5] H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 24, 632, 764 (1956); M. Karplus u. G. K. Fraenkel, ibid. 35, 1312 (1961).

[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.