

R = CH<sub>3</sub>

Man erhält (2) dabei in fast quantitativer Ausbeute. Diese Umsetzung ermöglicht auch, Spiroverbindungen des Typs (2) mit verschiedenartigen Liganden darzustellen.

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> der Verbindung (2) bestätigt die nach chemischen Gesichtspunkten erwartete Spirostruktur. Das Molekül besitzt im Kristall die Symmetrie 2(C<sub>2</sub>), hat aber darüber hinaus annähernd  $\bar{4}2\bar{m}$  (D<sub>2d</sub>)-Symmetrie. Die viergliedrigen Ringe sind zueinander senkrecht angeordnet, die Vierringe selbst weitgehend planar. Die N—C-Bindungen sind nur wenige Grad zu diesen Ringebenen geneigt, so daß dem Stickstoff eine planare Umgebung zukommt. Bemerkenswert an den Abständen und Winkeln (Tabelle 2 gibt eine Auswahl) ist der sehr spitze Winkel am Zinn, wodurch der NSiN'- und der SiNSn-Winkel größer ist als in der vergleichbaren Struktur des Tetramethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)cyclodilisilazans<sup>[6]</sup> ( $\text{NSiN}' = 88^\circ$ ,  $\text{SiNSi} = 92^\circ$ ).

Tabelle 2. Charakteristische Bindungslängen und -winkel im Molekül (2) (angegeben sind die Mittelwerte chemisch gleichwertiger Abstände, die Abweichungen in Klammern sind dem letzten Stellenwert zuzuordnen).

Sn—N	2.033 (5) Å	✉ SiNSn	95.2°
Si—N	1.727 (7) Å	✉ NSiN	93.4°
C—N	1.469 (7) Å	✉ NSnN	76.3°

#### Arbeitsvorschrift:

Zu 0.05 mol (bzw. 0.025 mol) SnCl<sub>n</sub> (n = 2 bzw. 4), in 50 ml Diäthyläther aufgeschlemmt (n = 2) oder unter Kühlung gelöst (n = 4), wird eine Lösung des Dilithiumsalzes von Dimethyl-*N,N'*-bis(tert.-butyl)silazan (0.05 mol in Hexan) während 1 h zugetropft. Das Gemisch erwärmt sich leicht und färbt sich rot (n = 2) bzw. gelblich (n = 4). Nach 4 h Rühren wird von LiCl abfiltriert, und die Lösungsmittel werden abgezogen. Im Falle der Verbindung (1) wird der Rückstand fraktionierend destilliert, zur Isolierung der Verbindung (2) wird der Rückstand in Äther aufgenommen und bei -20°C kristallisiert. Ausbeuten: (1) 12.0 g (74%), (2) 9.9 g (76%).

Eingegangen am 23. Dezember 1974 [Z 174]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54724-62-8 / (2): 54677-67-7 / (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CNLiSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NLiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 54677-64-4 / Sn Cl<sub>2</sub>: 7772-99-8 / Sn Cl<sub>4</sub>: 7646-78-8.

[1] W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963).

[2] K. Lienhard u. F. G. Rochow, Z. Anorg. Allg. Chem. 331, 316 (1964).

[3] D. Hänsgen u. I. Pohl, Angew. Chem. 86, 676 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 607 (1974).

[4] W. Fink, Helv. Chim. Acta 47, 498 (1964).

[5] M. Veith, unveröffentlichte Ergebnisse. Röntgenbeugung an einem Einkristall. Raumgruppe C<sub>2</sub>/c; Z = 4. 1804 Reflexe; R-Wert: 5.0 %.

[6] P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. 1962, 1721.

[7] Anmerkung bei der Korrektur (14. 3. 1975): Fünf- bis siebengliedrige Heterocyclen mit zweiwertigem Zinn wurden vor kurzem beschrieben: C. D. Schaeffer u. J. J. Zuckerman, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7160 (1974).

#### Synthese von Bis(dimethylamino)carben-tetracarbonyleisen

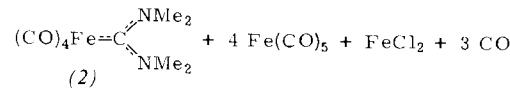
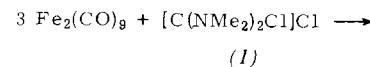
Von Wolfgang Petz<sup>[\*]</sup>

Die „Halogenacceptoreigenschaft“ von Enneacarbonyldeisen wurde zur Darstellung zahlreicher Komplexe genutzt, deren

[\*] Doz. Dr. W. Petz

Fachbereich Chemie der Universität  
355 Marburg, Lahnberge

Liganden im freien Zustand nicht existenzfähig sind. Wir haben Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid (1) mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> umgesetzt und dabei den Carbenkomplex (2) erhalten.



Komplexe mit zwei Stickstoffatomen am Carbenkohlenstoff sind bisher durch Spaltung elektronenreicher Olefine mit Pentacarbonyleisen<sup>[1]</sup> oder durch Wasserstoffabspaltung aus Hydridocarbonylmetallaten und C-H-aciden heterocyclischen Kationen<sup>[2, 3]</sup> synthetisiert worden. Die hier beschriebene Methode erweitert die Möglichkeiten zur Synthese dieser Stoffklasse.

Da das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (2) sowohl bei 20°C in Benzol als auch bei -70°C in [D<sub>8</sub>]-Toluol nur ein Signal bei  $\tau = 7.31$  zeigt, kann man auf Äquivalenz aller Methylgruppen schließen. Dagegen befinden sich die Methylgruppen von (CO)<sub>4</sub>FeC(NHMe)<sub>2</sub> in unterschiedlicher chemischer Umgebung<sup>[2]</sup>. Das massenspektroskopische Fragmentierungsschema bestätigt die für (2) vorgeschlagene Struktur.

#### Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (8.40 g, 23 mmol) und (1) (3.95 g, 23 mmol) in ca. 80 ml Benzol wird unter sorgfältigem Luftausschluß 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird über eine G3-Fritte filtriert und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Es bleibt ein dunkelrotes Öl zurück, das mit 50 ml wasserfreiem Pentan extrahiert wird. Durch Abkühlen des Extraktes auf -60°C erhält man hellgelbe Kristalle, die bei 12°C zu einem gelben Öl schmelzen. Ausbeute: 1.18 g (58%) (2).

Eingegangen am 27. Januar 1975 [Z 175]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 13829-06-6 / (2): 54688-85-6 / Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>: 15321-51-4.

[1] B. Cetinkaya, P. Dixneuf u. M. F. Lappert, J. C. S. Dalton 1974, 1827.

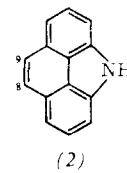
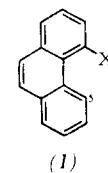
[2] K. Öfsele u. C. G. Kreiter, Chem. Ber. 105, 529 (1972).

[3] K. Öfsele, Angew. Chem. 81, 936 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 916 (1969).

#### Ein neuer Zugang zum 4H-Benzo[def]carbazol<sup>[1]</sup>

Von Richard Kreher und Wilfried Köhler<sup>[\*]</sup>

4H-Benzo[def]carbazol (2) ist als tetracyclisches Hetaren mit integriertem Isoindol-System thermisch bemerkenswert stabil<sup>[3]</sup>. Um das systematische Studium der chemischen Eigenschaften und den Aufbau von homologen *def*-anellierten Carbazolen zu ermöglichen, haben wir einen neuen Zugang zum 4H-Benzo[def]carbazol (2) gefunden.



[\*] Prof. Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. W. Köhler

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Petersenstraße 15

azolen zu ermöglichen, wurde ein variationsfähiges Syntheseverfahren<sup>[4]</sup> entwickelt.

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (1a)–(1d) und (2).

(1a), X = CN: Fp = 106–108 °C (Methanol); Ausb. 70 %; <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): $\tau$ = 0.1–0.5 (m, H <sup>5</sup> ), 1.9–2.8 (m, 8 aromat. H); vgl. [6]
(1b), X = CONH <sub>2</sub> : Fp = 266–267 °C (Äthanol); Ausb. 95 %; <sup>1</sup> H-NMR (Hexadeuteriodimethylsulfoxid): $\tau$ = 1.0–1.3 (m, H <sup>5</sup> ), 1.7–2.7 (aromat. H und NH <sub>2</sub> )
(1c), X = NH <sub>2</sub> : Fp = 64–65 °C (Petroläther); Ausb. 70 %; <sup>1</sup> H-NMR (CS <sub>2</sub> ): $\tau$ = 0.8–1.2 (m, H <sup>5</sup> ), 2.0–3.0 (m, 7 aromat. H), 3.2–3.6 (m, 1 aromat. H), 6.02 (s, NH <sub>2</sub> ); vgl. [7]
(1d), X = N <sub>3</sub> : Fp = 95–96 °C (n-Hexan); Ausb. 66 %; <sup>1</sup> H-NMR (CS <sub>2</sub> ): $\tau$ = 0.5–0.9 (m, H <sup>5</sup> ), 2.4–3.3 (m, 8 aromat. H); MS (70 eV/20 °C): M <sup>+</sup> 219 (18 %), [M – N <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> 191 (100 %), [M – N <sub>2</sub> H] <sup>+</sup> 190 (48 %)
(2): Fp = 174–175 °C (Sublimation) [3]: 173–174 °C; Ausb. 63 %; <sup>1</sup> H-NMR (Hexadeuteriodimethylsulfoxid): $\tau$ = –1.38 (s, NH), 1.9 (s, H <sup>8</sup> , H <sup>9</sup> ), 2.1–2.5 (m, 6 aromat. H); UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}}$ = 234 nm (log ε = 4.80), 270 (4.35), 327 (4.11); MS (70 eV/50 °C): [M + H] <sup>+</sup> 192, (16 %), M <sup>+</sup> 191 (100 %), [M – H] <sup>+</sup> 190 (30 %), [M – HCN] <sup>+</sup> 164 (7 %)

Der wesentliche Schritt besteht im Aufbau des Carbazolrings durch Cyclisierung<sup>[5]</sup> von 4-Azidophenanthren (1d), das aus 4-Phenanthrencarbonitril (1a) gewonnen wird (Tabelle 1). Dieses ist besonders vorteilhaft aus 1-Naphthylacetonitril und 1,3-Bis(dimethylamino)trimethinium-perchlorat durch Kondensation und elektrocyclische Umwandlung zugänglich<sup>[6]</sup>. Unter optimierten Reaktionsbedingungen (25 h/80 °C und 110 h/220–225 °C) werden bei Ansätzen im präparativen Maßstab Ausbeuten bis zu 70 % erzielt. Die partielle Hydrolyse des Carbonitrils (1a) zum 4-Phenanthren carbonsäureamid (1b) ist mit konz. KOH-Lösung und Glykolomonomethyläther (2.5 h/120 °C) praktisch quantitativ realisierbar.

Der Hofmann-Abbau zum 4-Aminophenanthren (1c) gelingt nicht unter den üblichen Bedingungen. Zum Erfolg führt die Umsetzung mit überschüssiger Hypochlorit-Lösung und Dioxan; optimale Ausbeuten werden nur bei gradueller Temperaturführung (5 h/45 °C und 2.5 h/80 °C) erhalten.

Das primäre Amin (1c)<sup>[7]</sup> wird mit Natriumnitrit und verdünnter Salzsäure (2 h/0 °C) in einer Dioxan-Suspension diazotiert und nach Zugabe von Harnstoff mit überschüssiger Natriumazid-Lösung zu (1d) umgesetzt, das durch adsorptive Filtration isolierbar ist.

Von den bekannten Ringschlußreaktionen<sup>[5, 8]</sup> hat sich am besten die Thermolyse des Azids (1d) in Diphenyläther (20 min/240 °C) bewährt. Während die thermisch induzierte N<sub>2</sub>-Eliminierung unter diesen Bedingungen in der Tat zum 4H-Benzo[def]carbazol (2) führt, wird in Xylool durch Wasserstoff-Abstraktion vorwiegend (1c), Ausbeute 71 %, gebildet. Die N<sub>2</sub>-Eliminierung tritt auch unter massenspektrometrischen Bedingungen ein. Neben der Molekülmassenlinie wird das gleiche Fragmentierungsmuster wie bei (2), jedoch mit unterschiedlicher Intensitätsverteilung, registriert.

Das Syntheseprinzip dürfte sich generell zum Aufbau *def*-annelierter Carbazole eignen und ergänzt das Konzept der bifunktionellen Cyclisierung von 4,5-disubstituierten Carbazolen<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 20. Januar 1975 [Z 176]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 37044-95-4 / (1b): 54677-81-5 / (1c): 17423-48-2 /  
(1d): 54677-82-6 / (2): 203-65-6 / 1-Naphthylacetonitril: 132-75-2 /  
1,3-Bis(dimethylamino)trimethinium-perchlorat: 54677-84-8.

[1] Struktur und Reaktivität von isoanellierte heterocyclischen Systemen mit 4nr- und (4n+2)π-Elektronen, 3. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: [2].

[2] R. Kreher u. G. Vogt, Angew. Chem. 82, 958 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 955 (1970).

[3] (2) wurde erstmals aus der Pyren-Nachlauffraktion (Kp = 400–423 °C) der Steinkohleterdestillation isoliert; vgl. O. Kruber u. G. Grigoleit, Chem. Ber. 87, 1895 (1954). – Elektrophile Substitutionsreaktionen s. M. Zander u. W. H. Franke, ibid. 99, 1279 (1966); H. Hoellinger, N. P. Buu-Hoi u. Ph. Mabille, J. Heterocycl. Chem. 6, 409 (1969).

[4] Die älteren Synthesen sind präparativ aufwendig und wenig attraktiv; vgl. [3] und J. W. Cook u. J. S. Moffatt, J. Chem. Soc. 1951, 2487.

[5] Zur Cyclisierung über Nitren-Zwischenstufen vgl. J. Sauer u. J. Engels, Tetrahedron Lett. 1969, 5175, und dort zit. Lit.; Übersicht: R. A. Abramovitch, Advan. Free Radical Chem. 2, 128 (1967).

[6] C. Jutz u. R. M. Wagner, Angew. Chem. 84, 299 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 315 (1972); für die ausführliche Arbeitsvorschrift danken wir den Autoren.

[7] Die Gewinnung von (1c) ist trotz experimenteller Abwandlungen mit erheblichem präparativem Aufwand verbunden. – M. J. S. Dewar u. W. H. Poesche, J. Org. Chem. 29, 1757 (1964); F. M. Beringer, L. L. Chang, A. N. Fenster u. R. R. Rossi, Tetrahedron 25, 4339 (1969).

[8] Übersicht zur Chemie von Carbazolen: R. Livingstone in: Rodd's Chemistry of Carbon Compounds: Heterocyclic Compounds. 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1973, Bd. IV A, S. 486ff.

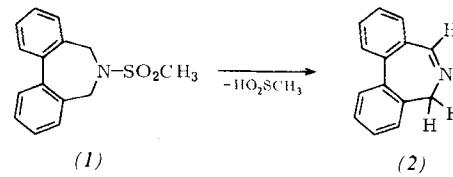
[9] W. Gerhardt, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1974.

## Synthese des 5H-Dibenz[c,e]azepins durch Eliminierung von Methansulfinsäure<sup>[1]</sup>

Von Richard Kreher und Werner Gerhardt<sup>[\*]</sup>

Heterocyclen mit einer cyclischen CN-Doppelbindung werden im allgemeinen durch Cyclisierung von  $\alpha,\omega$ -bifunktionellen Verbindungen präpariert<sup>[3]</sup>. Eine attraktive Alternative ist die Einführung der cyclischen CN-Doppelbindung durch Eliminierung<sup>[4]</sup>. Auf diesem Weg sind halogen-substituierte 2H-Isoindole aus N-Methansulfonylisoindolinen durch basen-katalysierte Abspaltung von Methansulfinsäure mit guten Ausbeuten zugänglich<sup>[2]</sup>.

Eine weitere Anwendung dieser Methode fanden wir in der Synthese des 5H-Dibenz[c,e]azepins (2)<sup>[5]</sup>. Das als Ausgangsverbindung erforderliche N-Methansulfonyl-6,7-dihydro-5H-dibenz[c,e]azepin (1)<sup>[6]</sup> ist aus 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl und Methansulfinsäureamid zugänglich. Bei der Umsetzung mit Kalium-tert.-butanolat/Dimethylsulfoxid wird unter milden Bedingungen Methansulfinsäure abgespalten und das cyclische Azomethin (2) mit bemerkenswert guten Ausbeuten erhalten.



Die analytischen und spektroskopischen Befunde belegen die Existenz der cyclischen Azomethin-Struktur (2). Übereinstimmend damit entstehen bei Umsetzungen von (2) mit Methyljodid oder Trimethyloxoniumtetrafluoroborat cyclische Imonium-Salze. Bei der Einwirkung von 2 N Natriumhydroxid-Lösung tritt nicht Deprotonierung zum N-Methyl-6H-dibenz[c,e]azepin ein, sondern nucleophile Addition des Hydroxid-Ions an die positiviert CN-Doppelbindung<sup>[7]</sup>.

Eine Isomerisierung des 5H-Dibenz[c,e]azepins (2) zum tautomeren 6H-Dibenz[c,e]azepin mit *o*-chinoider Struktur ist spektroskopisch und chemisch nicht nachweisbar. Ähnlich verhält sich das thermisch stabile 5H-Dibenz[c,e]azepin-N-oxid, das gleichfalls keine Umlagerungstendenz zeigt<sup>[8]</sup>.

[\*] Prof. Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. W. Gerhardt  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Petersenstraße 15