

azolen zu ermöglichen, wurde ein variationsfähiges Syntheseverfahren^[4] entwickelt.

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

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

Der wesentliche Schritt besteht im Aufbau des Carbazolrings durch Cyclisierung^[5] 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^[6]. 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)^[7] 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^[5, 8] hat sich am besten die Thermolyse des Azids (1d) in Diphenyläther (20 min/240 °C) bewährt. Während die thermisch induzierte N₂-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 N₂-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^[9].

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.

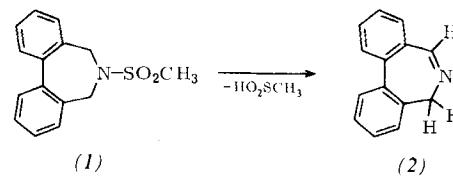
[9] W. Gerhardt, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1974.

Synthese des 5H-Dibenz[c,e]azepins durch Eliminierung von Methansulfinsäure^[1]

Von Richard Kreher und Werner Gerhardt^[*]

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

Eine weitere Anwendung dieser Methode fanden wir in der Synthese des 5H-Dibenz[c,e]azepins (2)^[5]. Das als Ausgangsverbindung erforderliche N-Methansulfonyl-6,7-dihydro-5H-dibenz[c,e]azepin (1)^[6] 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^[7].

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^[8].

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

5H-Dibenz[c,e]azepin (2)

50 mmol (1) werden unter N_2 in 160 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid mit 165 mmol Kalium-tert.-butanolat 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Man fügt weitere 25 mmol Alkoholat zu und solvolyisiert nach 45 min zweiphasig mit Wasser/Äther. Trocknen des ätherischen Auszugs über Calciumchlorid und Konzentrieren ergibt (2) als Öl, das nach dem Destillieren ($K_p = 124-126\text{ }^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$) mit 85 % Ausbeute farblose Kristalle vom $F_p = 83-85\text{ }^\circ\text{C}$ liefert; nach der Sublimation ($70\text{ }^\circ\text{C}/0.2\text{ Torr}$) liegt der F_p bei $84-85\text{ }^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.62$ (s, H^7); 2.21-2.73 (m, 8 aromat. H); 5.66 (s, CH_2); $^1\text{H-NMR}$ (Trifluoressigsäure): $\tau = 0.93$ (d, $J = 9.5\text{ Hz}$, H^7); 1.82-2.46 (m, 8 aromat. H); 5.24 (d, $J = 5.5\text{ Hz}$, CH_2); $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriotrifluoressigsäure): $\tau = 0.85$ (s, H^7); 1.77-2.39 (m, 8 aromat. H); 5.18 (s, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta_{\text{TMS}} = 161.9$ (C^7), 139.5, 139.1, 137.4, 132.8, 129.6, 129.0, 128.3, 128.0, 127.7, 127.6, 126.9, 55.0 (C^5).

Eingegangen am 6. Februar 1975 [Z 177]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 42060-47-9 / (2): 316-31-4 / Methansulfinsäure: 17696-73-0

[1] Oxidative Eliminierungsreaktionen, 2. Mitteilung. – Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].

[2] R. Kreher u. K. J. Herd, Angew. Chem. 86, 782 (1974); Angew. Chem. internat. Ed. 13, 739 (1974).

[3] Der präparative Engpaß bei der cyclisierenden Kondensation von α,ω -Aminoaldehyden und bei der reduktiven Cyclisierung von α,ω -Nitro- oder α,ω -Cyanaldehyden liegt sowohl in der Gewinnung der Ausgangsstoffen als auch in der Wahl der Reaktionsbedingungen; vgl. J. Mathieu, A. Allais u. J. Valls, Cah. Syn. Org. 9, 95, 201 (1962); Übersicht: R. Livingstone in: Rodd's Chemistry of Carbon Compounds: Heterocyclic Compounds, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1973, Bd. IV A, S. 368ff.

[4] S. Dayagi u. Y. Degani in S. Patai: The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. Interscience, New York 1970, S. 61ff.

[5] In einer komplexen Reaktionsfolge entsteht bei der Pyrolyse des 2,2'-Bis(azidomethyl)biphenyls das cyclische Azomethin als Öl; vgl. B. Coffin u. R. F. Robbins, J. Chem. Soc. 1965, 1252.

[6] Eine mehrstufige Synthesefolge wird beschrieben von J. L. Huppertz, Aust. J. Chem. 26, 1307 (1973); vgl. Chem. Abstr. 79, 31 827 k (1973).

[7] G. Use u. H. Hennige, unveröffentlicht.

[8] R. Kreher u. H. Pawelczyk, Z. Naturforsch. 29b, 425 (1974).

Oxidative Addition von Isocyaniddichloriden an Metall-Komplexe^{**}

Von Wolf Peter Fehlhammer, Andreas Mayr und Bernhard Olgemöller^[*]

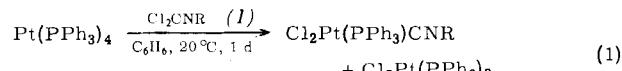
Isocyanide erfahren durch Koordination an ein Metall zumeist einen Stabilitätszuwachs^[1], wie sich durch Isolierung stabiler Komplexverbindungen von labilen (z. B. $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{N}-\text{NR}_2)_4]\text{ClO}_4$ ^[2]) oder frei nicht existenzfähigen Isocyaniden (z. B. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNH}$ ^[3]) zeigen lässt. Es liegt daher nahe, nach Methoden zu suchen, die eine Synthese des Isocyanids direkt am schützenden Metall ermöglichen. Das bisher einzige derartige Verfahren mit breitem Anwendungsspektrum besteht in der Alkylierung (Acylierung, Protonierung) von Cyanokomplexen.

Wir haben nun gefunden, daß auch die Umsetzung von Isocyaniddichloriden (1) mit Metall-Komplexen, in denen das Metall in einer niedrigen Wertigkeitsstufe vorliegt, einen generellen Zugang zu Isocyanid-Komplexen eröffnet [Reaktionsgleichungen (1)-(6)].

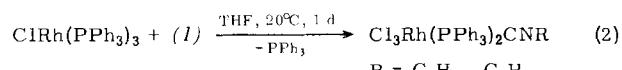
[*] Dr. W. P. Fehlhammer, cand. chem. A. Mayr und cand. chem. B. Olgemöller

^[**] Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

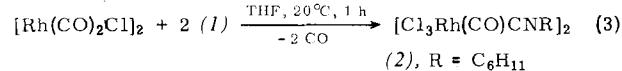
[**] Isonitrilsynthesen am Komplex, 1. Mitteilung.



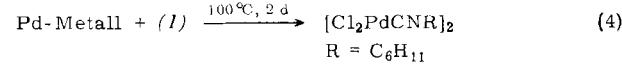
R = C_6H_{11} , C_6H_5 , $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$



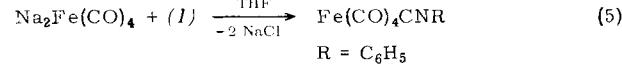
R = C_6H_{11} , C_6H_5



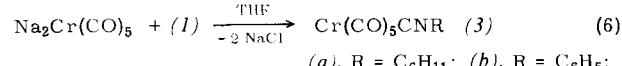
(2), R = C_6H_{11}



R = C_6H_{11}



R = C_6H_5



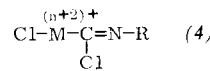
(a), R = C_6H_{11} ; (b), R = C_6H_5 ;

(c), R = $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$;

(d), R = $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Die Vorteile unserer Methode liegen zum einen in der schonenden Arbeitsweise unter zum Teil sehr milden Bedingungen – z. B. verlaufen die Umsetzungen (5) und (6) auch bei Temperaturen weit unterhalb $0\text{ }^\circ\text{C}$ noch genügend rasch –, zum anderen in der Verfügbarkeit einer Vielzahl interessanter Isocyaniddichloride, zu denen keine entsprechenden Isocyanide existieren^[4]. Somit werden selbst relativ unbeständige Isocyaniddichloride wie etwa (2) in guten Ausbeuten erhältlich. Besondere Beachtung verdient in diesem Zusammenhang jedoch die Möglichkeit der *Fixierung neuartiger funktioneller Isocyanide am Komplex* [vgl. (3c), (3d)]^[5].

Im Verlauf der Reaktionen (1)-(6) addieren sich formal die drei Fragmente des Isocyaniddichlorids (2 Chloratome, 1 Isocyanidmolekül) gegebenenfalls unter Substitution vorhandener Liganden an das Zentralmetall, wodurch sich dessen Oxidationszahl um zwei Einheiten erhöht. Möglicherweise wird dabei eine Zwischenstufe (4) durchlaufen, die sich unter



Chlorwanderung zum Metall stabilisiert. Die Umkehrung dieses Teilschritts, nämlich die Insertion von Methylisocyanid in die Metall-Chlor-Bindung, wurde an Niob- und Tantalpentachlorid beobachtet^[6].

Die oxidative Drei-Fragment-Addition geminaler Dichloride – offenbar ein allgemeines Reaktionsprinzip – wurde mit Erfolg auch zur Synthese von Thiocarbonyl-^[7] (aus Thiophosgen) und Carben-Komplexen (aus 1,1-Dichlor-2,3-diphenylcyclopropen^[8] und Chlorformiminium- oder -amidiniumchloriden^[9]) herangezogen.

Trichlorobis(triphenylphosphoran)cyclohexylisocyanidrhodium(III):

Zur Lösung von 240 mg (0.26 mmol) $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ in 20 ml Tetrahydrofuran wird unter Stickstoff Cyclohexylisocyanid-dichlorid (0.2 ml, 1.3 mmol) getropft. Nach 48 h Rühren engt man auf die Hälfte des Volumens ein. Beim Abkühlen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich orangefarbene Kristalle, $F_p = 220\text{ }^\circ\text{C}$, Ausbeute > 70 %. IR (KBr): 2217 st (vNC); 345 Sch, 336 s-m, 311 s cm^{-1} (vRhCl₃).

Benzoylisocyanidpentacarbonylchrom(3c):

Zu 30 ml einer THF-Lösung von „ $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ “^[10] wird Benzoylisocyanid in geringem Überschuß (0.75 g, 5.7 mmol) gege-