

lose, leicht flüchtige Flüssigkeiten erhalten, deren Elementaranalysen, Massen-, IR- und ^1H -NMR-Spektren mit der angegebenen Konstitution im Einklang stehen.

Die Verbindungen (4a)–(4d) sind wertvolle Ausgangssubstanzen für die Synthese substituierter Malondialdehyde und von Heterocyclen^[7].

Isopropylidenmalondialdehyd-tetramethylisacetal (4a)

Eine etherische Lösung von Phenyllithium, hergestellt aus 13.0 g (83 mmol) Brombenzol und 1.9 g (274 mmol) Lithiumspänen in 150 ml trockenem Diethylether, wurde rasch unter N_2 zu einer Suspension von 23.1 g (60 mmol) Isopropyl-triphenylphosphoniumbromid^[8] in 200 ml Diethylether gegeben. Nach 1 h Rühren tropfte man innerhalb 20 min 10.0 g (ca. 50 mmol) ca. 90proz. (3)^[5] zu. Die viskose Suspension wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt; danach destillierte man das Lösungsmittel bei maximal 60°C Badtemperatur ab. Der verbleibende gelbbraune, hygroskopische Feststoff wurde bei ca. 0.2 Torr bis auf 225°C erhitzt, wobei bei 55–57°C/0.2 Torr 8.0 g (4a) als ca. 65% reines Rohprodukt überdestillierten; Gesamtausbeute [bez. auf reines (3) und (4a)] ca. 50%. Die weitere Reinigung erfolgte durch präparative Gaschromatographie (Perkin-Elmer F 21, 2m x 23mm-Säule mit 5% SE-30 auf Chromosorb G-NAW bei 135°C und einem Säuleneingangsdruck von 1.6 kp/cm² N_2). ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.88 (s, 6 CH_3), 3.36 (s, 12 OCH_3), 4.85 ppm (s, 2 CH).

Eingegangen am 2. Dezember 1975 [Z 359]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 16666-80-1 / (2b): 1754-88-7 / (2c): 3487-44-3 /
(2d): 14633-95-5 / (3): 19256-30-5 / (4a): 57842-93-0 /
(4b): 57842-94-1 / (4c): 57842-95-2 / (4d): 57842-96-3.

- [1] Synthesen mit substituierten Malondialdehyden. 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 21. Mitteilung: C. Reichardt u. K. Halbritter, *Angew. Chem.* 87, 124 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 86 (1975).
[2] R. B. Woodward, *Angew. Chem.* 78, 557 (1966); R. B. Woodward, K. Heusler, J. Gosteli, P. Naegeli, W. Oppolzer, R. Ramage, S. Ranganathan u. H. Vorbrüggen, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 852 (1966).
[3] R. B. Woodward, *Franz. Pat.* 1495047 (1967); *Chem. Abstr.* 69, 51640r (1968).
[4] G. A. Reynolds u. J. A. VanAllen, *J. Org. Chem.* 34, 2736 (1969); V. Dreßler u. K. Bodendorf, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 303, 481 (1970); J. Čiernik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37, 2273 (1972).
[5] A. Maschke u. H. Paschedach, *DBP* 1905603 (1969); *BASF: Chem. Abstr.* 73, 87436a (1970); vgl. auch C. Reichardt u. E.-U. Würthwein, *Synthesis*, im Druck.
[6] H. J. Bestmann u. E. Kranz, *Chem. Ber.* 105, 2098 (1972).
[7] W. Preßler, Dissertation, Universität Marburg 1975; E.-U. Würthwein, Dissertation, Universität Marburg 1975.
[8] A. Maercker, *Org. React.* 14, 270 (1965), speziell S. 388 und 402ff.

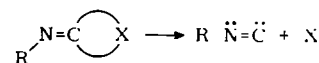
Oxidation von 5-Aminotetrazolen, ein neuer Weg zu Isocyaniden^[**]

Von Gerhard Höfle und Bernd Lange^[*]

Versuche zur Darstellung der bisher unbekannten Verbindungen $\text{R}-\text{CO}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{C}}^{(1)}$ veranlaßten uns, nach neuen, reagentienfreien Isocyanidsynthesen zu suchen. Aussichtsreich erschien die thermische oder photochemische Fragmentierung imino-substituierter cyclischer Verbindungen nach folgendem Schema^[2]:

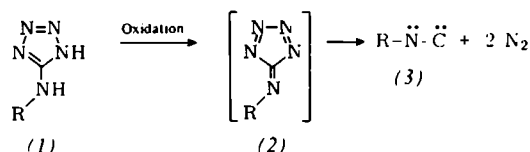
[*] Priv.-Doz. Dr. G. Höfle und Dipl.-Chem. B. Lange
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

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



Diese Reaktionen unterliegen als Synchronprozesse keinem Symmetrieverbot, da das Isocyanidfragment linear oder nicht linear^[3] austreten kann; sie sollten besonders leicht ablaufen, wenn nur energiearme Teilchen X entstehen.

Wir berichten hier über eine Reaktion, bei der aus 5-Iminotetrazolen (2) in einer [2+2+2]-Cycloreversion ein Molekül Isocyanid (3) und zwei Moleküle Stickstoff entstehen. Ausgangspunkt für die Synthese von (2) waren die 5-Alkyl(Aryl)-amino-tetrazole (1), die leicht aus käuflichem 5-Aminotetrazol^[4] oder monosubstituierten Thioharnstoffen^[5] zugänglich sind.



Bei der Oxidation von (1a)–(1c) [siehe Tabelle 1] werden 2 mol Stickstoff freigesetzt, und es bilden sich die Isocyanide (3a)–(3c) oder die entsprechenden N-substituierten Formamide. Die als Zwischenstufe vermuteten Pentaazafulvene (2) konnten auch bei –20°C nicht beobachtet oder mit N-Phenylmaleinimid oder Acetylendicarbonsäureester abgefangen werden. Präparativ bewährt hat sich die Oxidation mit Natriumhypobromit in wäßrigem Medium und mit Bleitetraacetat/Triethylamin in Dichlormethan, während Brom/Triethylamin sowie anodische Oxidation^[6] weniger günstig sind.

Tabelle 1. Dargestellte Isocyanide (3). Alle Verbindungen waren spektroskopisch rein und wurden durch Destillation isoliert.

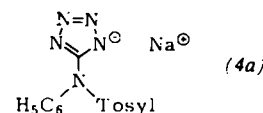
R	NaOBr [b]	Ausb. [%] [a] bei Verwendung von		
		Pb(OAc) ₄ / NEt ₃ [c]	Br ₂ /NEt ₃ [c]	anodischer Oxidation [b]
als Oxidationsmittel				
(3a) C ₆ H ₅	92	70	43	39
(3b) n-C ₄ H ₉	75			
(3c) C ₆ H ₅ -CH ₂	84			48

[a] Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

[b] In 2 N Natronlauge.

[c] In Dichlormethan.

Alternativ zur oxidativen Umwandlung von (1) versuchten wir die Eliminierung von Natriumtoluolsulfonat aus dem Salz (4a), das durch Tosylierung von (1a) in Natronlauge entsteht. (4a) erwies sich als unerwartet stabil; es zerfällt erst ab 280°C, wobei sich neben anderen, nicht identifizierten Produkten nur wenig Isocyanid bildet. Zum gleichen Ergebnis führte die Belichtung in wäßriger Lösung.



Phenylisocyanid (3a)

0.89 g (5.5 mmol) 5-Phenylaminotetrazol (1a)^[5] wurden unter Zusatz von 1.3 g (12.9 mmol) Triethylamin in 20 ml Dichlormethan gelöst. Dazu tropfte man unter Rühren bei 20°C innerhalb von 15 min eine Lösung von 2.7 g (6.1 mmol) Bleitetraacetat in 50 ml Dichlormethan, wobei die berechnete Menge Stickstoff frei wurde. Man engte das dunkle Reaktionsgemisch im Vakuum bei Raumtemperatur ein und extrahierte (3a) mit Petroläther; Ausbeute nach Einengen und Destillation im Kugelrohr 0.40 g (70%), Kp = 70°C/20 Torr.

n-Butylisocyanid (3b)

Man löste 6.25 g (44.3 mmol) *n*-Butylaminotetrazol (1b)^[4] in 50 ml 2 N Natronlauge, gab 50 ml Dichlormethan zu und tropfte anschließend unter Rühren bei 0°C 49 mmol einer Natriumhypobromitlösung ein (ca. 15 min). Dann schüttelte man die wäßrige Phase mehrmals mit Dichlormethan aus, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ und trennte das Lösungsmittel über eine 40-cm-Füllkörperkolonne ab. Destillation des Rückstandes ergab 2.77 g (75%) (3b) vom Kp = 119–120°C.

Benzylisocyanid (3c)

1.22 g (7 mmol) 5-Benzylaminotetrazol (1c)^[4] wurden in 40 ml 2 N Natronlauge gelöst und nach Zugabe von 20 ml Ether bei 0°C 4 h unter Rühren bei 3.8 V und 0.55 A elektrolysiert^[6]. Man extrahierte die wäßrige Phase mehrmals mit Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ und engte im Vakuum ein. Der Rückstand ergab bei der Kugelfrohrdestillation 0.39 g (48%) (3c) vom Kp = 100°C/16 Torr.

Eingegangen am 28. November 1975 [Z 350]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 14832-59-8 / (1b): 57885-60-6 / (1c): 14832-58-7 ;
(3a): 931-54-4 (3b): 2769-64-4 (3c): 10340-91-7.

[1] G. Höfle, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] Bekannt sind z. B. die Spaltung von α -Iminolactonen: K. Bott, Tetrahedron Lett. 1968, 3323; H. Kagen u. I. Lillien, J. Org. Chem. 31, 3728 (1966); von Iminocyclopropanen: H. Quast u. W. Risler, Angew. Chem. 85, 411 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 414 (1973) und von Diaziridinimininen: H. Quast u. E. Schmitt, Angew. Chem. 81, 428 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 448 (1969).

[3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 152ff.

[4] R. A. Henry u. W. G. Finnegan, J. Am. Chem. Soc. 76, 926 (1954).

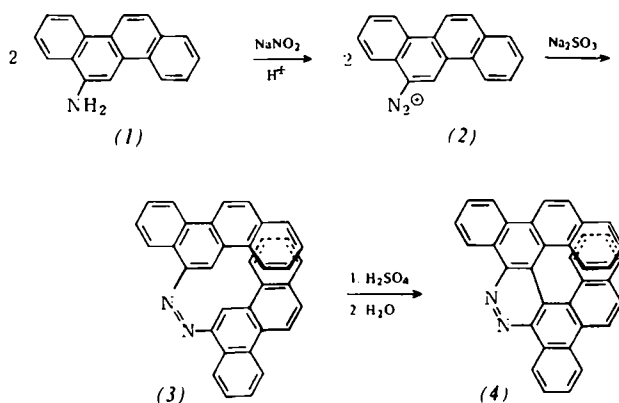
[5] R. Stollé, J. Prakt. Chem. 134, 288 (1932); W. L. Gurbrecht u. R. M. Herbst, J. Org. Chem. 18, 1278 (1953).

[6] Bedingungen: Kohlestab als Anode, zylindrische, 3.5 cm hohe Kupferkathode im Abstand von 2 cm, 2 N Natronlauge ohne Diaphragma.

Einfache Synthese und Racematspaltung eines Diaza-[7]helicens^[**]

Von Hermann Rau und Otto Schuster^[*]

Diazahelicene^[1] mit einer —N=N—Gruppierung enthalten Strukturelemente aromatischer Azoverbindungen. Da sich Azoverbindungen wegen des langwelligeren $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs



[*] Prof. Dr. H. Rau und Dipl.-Chem. O. Schuster
Institut für Chemie, Fachgebiet Physikalische Chemie der Universität
Hohenheim
Garbenstraße 30, 7 Stuttgart 70

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

spektroskopisch und photochemisch anders als die analogen Kohlenstoffverbindungen verhalten^[2], kann man von derartigen Diazahelicenen interessante Eigenschaften erwarten.

Wir berichten hier über eine einfache und mit sehr hohen Ausbeuten verlaufende Synthese des Diaza-dibenzo-[7]helicens (4) in zwei Stufen^[3] und dessen Racematspaltung.

0.01 mol 6-Aminochrysen (1), in 20 ml Eisessig und 7 ml konz. Salzsäure suspendiert, wurde mit 0.7 g Natriumnitrit in 3 ml Wasser zu (2) diazotiert. Die kalte Lösung wurde mit 3 g Natriumacetat (wasserfrei) in 15 ml Wasser abgestumpft und tropfenweise mit einer gesättigten Lösung von 1.55 g Natriumsulfit^[5] in Wasser versetzt. Dunkelbraunes 6,6'-Azochrysen (3) fiel aus. Nach 10 min bei 70°C wurde (3) abgesaugt, gewaschen und getrocknet; Ausbeute 98%. Eine aus Toluol umkristallisierte Probe wandelte sich bei 268°C ohne zu schmelzen in einen gelben, fluoreszierenden Feststoff um, der nicht mit dem Helicen (4) identisch ist. — Rohes (3) wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und mit Wasser praktisch quantitativ als Helicen (4) ausgefällt. Nach Reinigung an einer Kieselgel-60-Säule mit Benzol erscheint (4) als gelber, stark fluoreszierender Stoff vom Fp = 345°C.

Die Struktur von (4) ist durch Massen- und CD-Spektren gesichert. Überraschend ist die schnelle quantitative Umwandlung von (3) in (4), da hierfür nur *cis*-(3) in Frage kommt.

Die Racematspaltung von (4) wurde mit dem nach Newman^[6] synthetisierten π -Komplexbildner TAPA durchgeführt. (4) und (–)-TAPA im dreifachen Überschuß wurden dazu bei 40°C mit gerade soviel Chloroform versetzt, daß sie sich lösten. Nach einem Tag bei 4°C sind dunkelrote Kristalle des Komplexes von (–)-TAPA und einem Enantiomer von (4) ausgefallen. Die Kristalle wurden in Benzol gelöst und an einer Kieselgel-60-Säule mit Benzol getrennt.

Die auf die Gewichtseinheit bezogenen Elliptizitäten der beiden Enantiomerenfraktionen waren (bei verschiedenen Vorzeichen) gleich groß ($\pm 2\%$). Dies zeigt die vollständige Trennung an, denn bei nicht vollständiger Trennung können gleiche Werte mit entgegengesetzten Vorzeichen nur dann auftreten, wenn das ausgefallte und das in Lösung gebliebene Enantiomer jeweils den gleichen Anteil des anderen Enantiomers enthalten^[7]. Durch erneute Komplexbildung konnte die optische Aktivität nicht erhöht werden.

Im Gegensatz zu den analogen Kohlenstoffverbindungen ließ sich (3) nicht mit circular polarisiertem Licht in Toluol/Jod zu (4) cyclisieren^[8]. Dies stimmt mit dem photochemischen Verhalten von Azobenzol überein. Eine protonierte Form, die beim Azobenzol photocyclisiert werden kann^[9], bildet (3) auch in 70proz. Perchlorsäure nicht.

Eingegangen am 27. November 1975,
in gekürzter Form am 8. Dezember 1975 [Z 360]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 2642-98-0 / (2): 57885-56-0 / (3): 57885-57-1 / (4): 57885-58-2.

[1] R. H. Martin, Angew. Chem. 86, 727 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 649 (1974).

[2] H. Rau, Angew. Chem. 85, 248 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 224 (1973).

[3] Viele Versuche, 6,6'-Azochrysen (3) nach den üblichen Methoden [4] a) durch Oxidation von 6-Aminochrysen, b) durch Reduktion von 6-Nitrochrysen, c) durch Kondensation von 6-Nitrochrysen mit 6-Aminochrysen, d) durch Kupplung des Diazoniumsalzes (2) mit Chrysen darzustellen, führten nicht zu nennenswerten Ausbeuten an (3).

[4] K. H. Schünderhütte in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1965, Bd. 10/3, S. 213.

[5] F. Suckfüll u. H. Dittmer, Chimia 15, 137 (1961).

[6] P. Block u. M. S. Newman, Org. Synth. 48, 120 (1968).

[7] Wir danken Dr. R. Lemke für diesen Hinweis.

[8] O. Buchardt, Angew. Chem. 86, 222 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 179 (1974).

[9] G. E. Lewis, J. Org. Chem. 25, 2193 (1960).