

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 K_p=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 K_p=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).

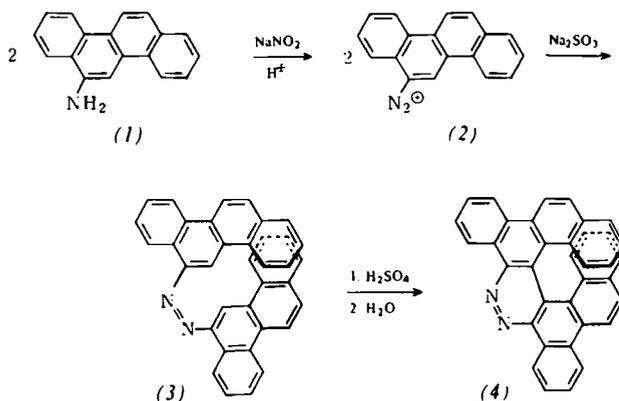
[5] R. Stollé, J. Prakt. Chem. 134, 288 (1932); W. L. Gurbrecht u. R. M. Herbst, J. Org. Chem. 18, 1278 (1953).

[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 Natriumsulfid^[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 F_p=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. Lenke 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).