

- [1] a) J. Smith, K. Ariga, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 362; b) R. Breslow, M. Labelle, *ibid.* **1986**, *108*, 2655; c) B. Barbier, A. Brack, *ibid.* **1992**, *114*, 3511. Zur Hydrolyse von RNA-Modellverbindungen siehe: d) M. W. Göbel, J. W. Bats, G. Dürner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 207; e) V. Jubian, R. P. Dixon, A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1120.
- [2] a) M. K. Stern, J. K. Bashkin, E. D. Sall, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5357; b) Y. Matsumoto, M. Komiyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1050; c) R. Breslow, D. L. Huang, E. Anslyn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, *86*, 1746.
- [3] a) J. R. Morrow, L. A. Buttrey, V. M. Shelton, K. A. Berback, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1903; b) R. Breslow, D. L. Huang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 4080; c) H.-J. Schneider, J. Rammo, R. Hettich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1716.
- [4] J. K. Bashkin, E. I. Frolova, U. S. Sampath, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5981.
- [5] D. Magda, R. A. Miller, J. L. Sessler, B. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7439.
- [6] P. Hendry, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 92.
- [7] R. L. Gustafson, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 525.
- [8] a) D. Wahnou, R. C. Hynes, J. Chin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1441; b) M. Wall, R. C. Hynes, J. Chin, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1633.
- [9] a) B. Anderson, R. M. Milburn, J. M. Harrowfield, G. B. Robertson, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2652; b) J. A. Connolly, M. Banaszczyk, R. C. Hynes, J. Chin, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 665.
- [10] a) B. K. Takasaki, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1121; b) B. K. Takasaki, J. Chin, *ibid.* **1993**, *115*, 9337; c) J. Sumaoka, S. Miyama, M. Komiyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1755; d) M. Komiyama, K. Matsumura, Y. Matsumoto, *ibid.* **1992**, 640.

Bis(dicyanmethylen)- und Bis(cyanimino)-Derivate des Indigos und Thioindigos**

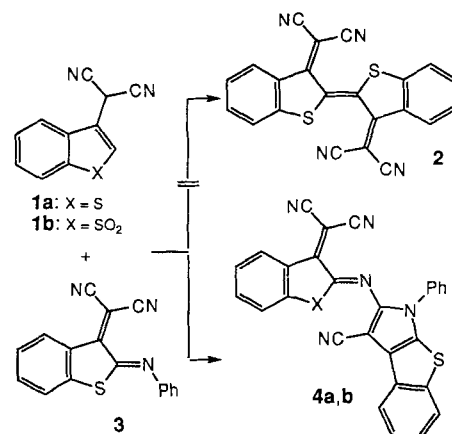
Rudolf Gompper*, Karsten Hartmann, Robert Kellner und Kurt Polborn

Indigo und verwandte Verbindungen sind aufgrund ihrer Farbstoffeigenschaften von großer technischer Bedeutung. Die tiefe Farbe dieser Klasse von relativ kleinen und einfachen Molekülen machte den Indigochromophor bis heute zum Gegenstand vieler Untersuchungen^[1]. Erstaunlicherweise sind aber bisher keine Indigoderivate bekannt geworden, in denen die O-Atome der Carbonylgruppen durch andere elektronenziehende Gruppen ersetzt sind. Es ist uns jetzt gelungen, derartige Verbindungen zu synthetisieren.

Als Acceptorgruppen kommen vor allem die Dicyanmethylen- und Cyanimino-Gruppe in Betracht (auf die Analogie von Dicyanvinyl- und Carbonyl-Funktion wurde mehrfach hingewiesen^[2]). Da diese Gruppen das π -Elektronensystem vergrößern, war zu erwarten, daß man damit zu Chromogenen kommen würde, die bei größeren Wellenlängen absorbieren, eventuell sogar im Nahen Infrarot (> 700 nm). Ein bathochromer Effekt durch Verdrillung der Verbindungen um die zentrale Doppelbindung infolge sterischer Hinderung dürfte hinzukommen (vgl. [3]).

Eine gebräuchliche Methode zur Synthese indigoider Farbstoffe ist die Kondensation von Verbindungen wie Indolin-3-on („Indoxyl“) oder Benzo[b]thiophen-3(2H)-on („Oxythionaphthen“) mit Anilen wie 2-Phenyliminoindolin-3-on („Isatin-2-anil“) ^[4]. Die Umsetzung von Benzo[b]thien-3-yl-malodinitril

1a^[5] mit dem Anil **3** in Acetanhydrid/Eisessig führt allerdings nicht zum gewünschten Thioindigoderivat **2**, sondern in einer ungewöhnlichen Reaktionssequenz zu einer schwerlöslichen, dunkelblauen Verbindung ($\lambda_{\max} = 662$ nm (DMSO)), der wir aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten die zu **4b** (s.u.) analoge Struktur **4a** zuordnen; Verbindungen dieses Typs sind unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. Aus dem Sulfon **1b**^[5b, 6] und **3** entsteht die blauviolette Verbindung



4b ($\lambda_{\max} = 590$ nm (DMSO)). Die Kristallstrukturanalyse^[7] von **4b** (Abb. 1) zeigt, daß der Phenylring der Wechselwirkung mit der Dicyanmethylen-Gruppe durch ein Herausdrehen aus der Ebene des tricyclischen Systems ausweicht. Die Bindung zur Dicyanmethylen-Gruppe (C2-C9) ist dagegen nur wenig verdrillt (8.3°).

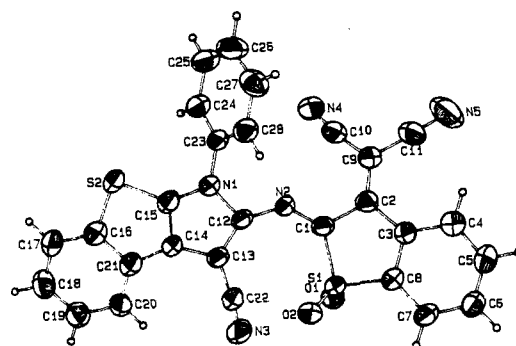


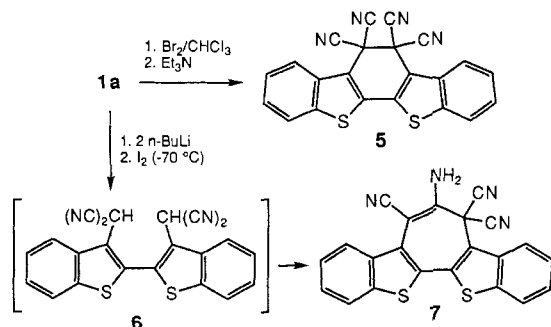
Abb. 1. Struktur von **4b** im Kristall [7] (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: C1-N 127.3(7), C1-C2 146.1(8), C1-S1 180.1(4), C2-C9 136.1(6), C9-C10 144.3(8), C9-C11 142.5(9), C10-N4 141.1(8), C11-N5 113.1(8), C12-N1 142.0(7), C12-N2 133.6(8), C13-C22 142.7(7), C22-N3 112.9(7), C14-C15 138.6(6), C15-N1 134.3(8), C15-S2 171.9(6), C16-S2 177.0(5), C1-N2 134.5(4), C1-S1-C8 92.8(2), C12-N1-C15 107.8(4), C15-S2-C16 89.5(3), C1-C2-C9-C10 6.39(0.87), C1-C2-C9-C11 1.61(0.55), C3-C2-C9-C11 6.22(0.91), C3-C2-C9-C10 10.99(0.53), C12-N1-C23-C24 46.87 (0.52), C15-N1-C23-C28 48.30(0.54).

Thioindigo kann u.a. durch Behandlung von 2-Brombenzo[b]thiophen-3(2H)-on mit Basen oder durch Reaktion des 2,2-Dibromderivats mit Benzo[b]thiophen-3(2H)-on gewonnen werden^[8]. Alle Bemühungen, Mono- oder Dibromderivate von **1a** herzustellen, scheiterten jedoch an der Unbeständigkeit der Produkte. Setzt man **1a** aber in Chloroform bei Raumtemperatur mit Brom und fügt anschließend Triethylamin zu, so entsteht das gelbliche Bibenzothiophen-Derivat **5** neben geringen Anteilen

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. K. Hartmann, Dr. R. Kellner, Dr. K. Polborn
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-420

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

len einer gelben isomeren Verbindung. **5** dürfte durch Elektrocyclisierung des *cis*-Derivats von **2** entstanden sein. Bei dem erwähnten isomeren Nebenprodukt kann es sich nach dem UV/VIS-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$ (CH_2Cl_2)) nicht um **2** handeln, das ebenso wie sein *cis*-Isomer wesentlich längerwellig absorbieren müßte.



Die Kristallstrukturanalyse^[9] von **5** (Abb. 2) zeigt, daß durch Verdrehung des Cyclohexadienrings eine „ekliptische“ Anordnung der Nitrilgruppen vermieden wird. Infolgedessen sind die Ebenen der beiden Benzo[*b*]thiopheneinheiten um 17.8° gegeneinander geneigt. Besonders auffällig ist die mit 161 pm extrem lange Einfachbindung (C9-C9a) zwischen den CN-substituierten C-Atomen. Die Umwandlung von **5** in **2** ließ sich nicht erreichen, obwohl solche Reaktionen bei ähnlichen Systemen bekannt sind^[10].

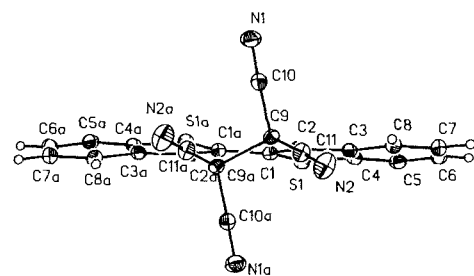


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall [9] (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: C1-C1a 145.1(6), C2-C9 152.4(4), C9-C9a 161.2(6), C2-C3 143.9(4), C1-S1 170.7(3), C9-C10 148.9(5), C9-C11 147.7(4); C2-C1-C1a 121.8(2), C2-C9-C9a 109.5(2), C1-C2-C3 113.3(3), C10-C9-C11 108.5(3), S1-C1-C2 113.4(2), C2-C3-C4 109.7(3), S1-C4-C3 112.5(2), C1-S1-C4 91.1(1).

Das am weitesten verbreitete Verfahren zur Synthese indigo-der Verbindungen ist die oxidative Kupplung entsprechender methylenaktiver „Monomere“ und die Dehydrierung der gebildeten „Dimere“. Mit den üblichen, zur Überführung z.B. von Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on in Thioindigo geeigneten Oxidationsmitteln (Luftsauerstoff, Kaliumdichromat) ließ sich **2** (oder **5**) jedoch nicht herstellen. **1a** kann aber in THF bei -70°C mit Butyllithium lithiiert werden, und das Li-Salz kann anschließend bei dieser Temperatur mit Iod oxidiert werden. Das nicht faßbare Zwischenprodukt **6** reagiert unter Ringschluß zum Cycloheptatrienderivat **7**, das eine ähnliche Struktur wie Dimethylcycloheptadithiophenon hat^[11]. Der Versuch, **6** durch Zugabe von zwei weiteren Äquivalenten Butyllithium in ein Dianion zu überführen und dieses mit Iod zu **2** zu oxidieren, scheiterte.

Die Kristallstrukturanalyse^[12] (Abb. 3) von **7** zeigt die Faltung des Siebenringes und eine leichte Neigung der Benzo[*b*]thiophen-Ebenen gegeneinander.

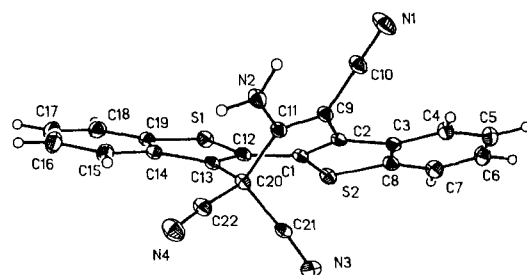
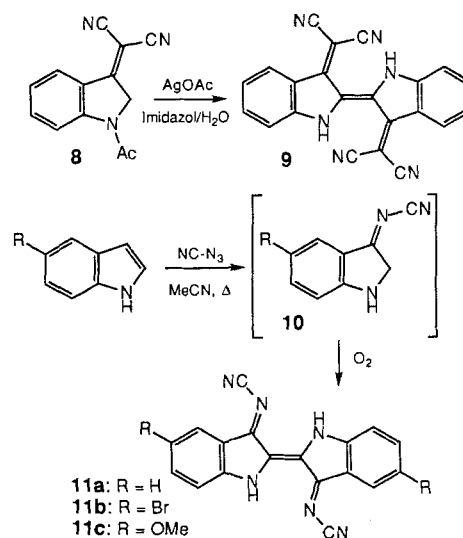


Abb. 3. Struktur von **7** im Kristall [12] (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: C1-C12 143.4(3), C1-C2 137.5(3), C2-C9 146.4(2), C9-C11 136.5(3), C11-C20 153.8(3), C13-C20 152.6(3), C12-C13 136.4(3), C1-S2 173.3(3), C8-S2 173.2(3), C3-C8 140.1(3), C2-C3 145.0(3), C1-C2-C9 123.9(2), C2-C9-C11 125.3(2), C11-C20-C13 107.4(1), C12-C13-C20 117.5(2), C1-C12-C13 126.1(2), C2-C1-C12-C13 $-34.4(0.1)$, S2-C1-C12-S1 $-34.0(0.2)$.

Umsetzungen des Indolderivats **8**^[5b, 13] unter Bedingungen wie bei der Umwandlung von **1a** in **5** oder **7** führten nicht zu **9**. Die Oxidation von **8** zu **9** gelingt aber mit Silberacetat in Gegenwart organischer Basen. Die besten Ergebnisse wurden mit Silberacetat in einer Mischung aus zwei Teilen Wasser und einem Teil Imidazol bei 100°C erzielt. **9** fällt als dunkelgrünes, schwer-



lösliches Pulver an und kann durch extraktives Umkristallisieren aus Chlorbenzol gereinigt werden. Erwähnenswert ist der vom Indigo her bekannte „Mediumeffekt“: Als Feststoff in einer dünnen Schicht auf einer Quarzglasplatte aufgetragen ($\lambda_{\text{max}} = 778 \text{ nm}$) absorbiert **9** deutlich längerwellig als gelöst in DMSO ($\lambda_{\text{max}} = 746 \text{ nm}$).

Die Bis(cyanimino)-Derivate **11** des Indigos entstehen durch Umsetzung von Indolen mit einer Lösung von Cyanazid in Acetonitril in der Siedehitze. Entsprechend der Überführung von Olefinen in *N*-Cyanimine durch Cyanazid^[14] ist anzunehmen, daß intermediär die Indolinderivate **10** entstehen, die dann durch Luftsauerstoff zu **11** oxidiert werden. Das längstwellige Absorptionsmaximum des dunkelgrünen **11a** in DMSO liegt bei 751 nm (**11b**: 765 nm ; **11c**: 813 nm). **9** und **11** absorbieren also erheblich längerwellig als Indigo (λ_{max} (DMSO) = 621 nm) und sind neue NIR-Farbstoffe.

Wie Indigo lassen sich **9** und **11** durch Einwirkung alkalischer Natriumdithionitlösung in farblose, wasserlösliche Formen überführen. Dieser Vorgang ist bei **9** irreversibel; bei **11** kann der Farbstoff aus der „Küpe“ durch Luftsauerstoff oder $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ wieder abgeschieden werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß **9** und **11** die erwartete kräftige Rotverschiebung im Vergleich zu Indigo zeigen. Solange keine Kristallstrukturanalysen vorliegen, müssen die Bindungsverhältnisse in **9** und **11** aus AM1-Rechnungen^[15] abgeleitet werden. Danach hat **9** im Gegensatz zum planaren **11a** eine gewölbte Struktur, in der die Ebenen der einander zugewandten Benzolringe einen Winkel von 133° bilden; die C-Atome der zentralen C=C-Bindung sind nur schwach (4°) *cis*-pyramidalisiert. Die starke Verzerrung des gesamten Chromophors erklärt, warum **9** etwas kürzerwellig absorbiert als **11a**, obwohl normalerweise Dicyanmethylen-systeme längerwellig absorbieren als Cyanimino-systeme^[5b].

Der Befund, daß **9** hergestellt werden konnte, **2** aber bisher nicht, macht deutlich, daß für das Auftreten von **5** die große Bildungstendenz der beiden Benzothiophensysteme maßgeblich ist. Es paßt in dieses Bild, daß der vermutete „Dithio-thioindigo“ in Wirklichkeit ein 1,2-Dithiinderivat ist^[16], strukturell vergleichbar mit **5**.

Experimentelles

3: Eine Lösung von 2.0 g (10.09 mmol) **1a** [5] in Ethanol wurde mit 1.18 g (11.00 mmol) Nitrosobenzol versetzt und nach Zusatz von 0.2 mL Piperidin 30 min bei Raumtemperatur (RT) gerührt. Der rote Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.41 g (45%); dunkelrote Kristalle, Schmp. 165–166°C. IR (KBr): $\nu = 3073, 2216, 1585, 1532, 1442, 1328, 1295, 1108, 771, 728, 685 \text{ cm}^{-1}$. – UV/VIS (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 515 nm (22390). – ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 7.31$ (m, 4H), 7.41 (d, ³J = 7.4 Hz, 1H), 7.47 (t, ³J = 8.1 Hz, 2H), 7.57 (t, ³J = 7.4 Hz, 1H), 8.60 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H). – ¹³C-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 79.04, 113.16, 114.00, 121.91, 124.02, 126.93, 127.52, 128.30, 128.60, 129.54, 135.86, 142.95, 147.49, 156.99$. – MS (245°C): m/z (%) = 287 (100, M⁺), 261 (26, M⁺ – CN), 184 (40, M⁺ – CN – Ph), 157 (3, M⁺ – HCN – CN – Ph), 77 (20, Ph⁺).

4a: Eine Mischung aus 0.17 g (0.59 mmol) **3**, 0.14 g (0.71 mmol) **1a**, 5 g Acetanhydrid und 1 g Eisessig wurde 10 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der dunkelblaue Niederschlag abgesaugt, mit heißem Ethanol und Ether gewaschen und aus viel Xylol umkristallisiert. Ausb. 0.11 g (39%); blauviolette, metallisch glänzende, verfilzte Nadelchen, Schmp. 358–359°C. IR (KBr): $\nu = 3030, 2216, 1585, 1511, 1436, 1411, 1289, 1112, 1064, 770, 761, 739 \text{ cm}^{-1}$. – UV/VIS (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 662 (15140), 319 nm (11750). – MS (250°C): m/z (%) = 485 (26, M⁺ + H₂), 483 (100, M⁺), 458 (28, 485 – HCN), 432 (19, 458 – CN), 380 (9, M⁺ – CN – Ph), 366 (7, M⁺ – CN – NPh), 289 (9, C₁₇H₁₁N₃S), 274 (32, C₁₇H₁₀N₃S), 261 (4, C₁₆H₉N₃S), 246 (7). – Hochaufgelöstes MS (250°C, Ref. = 480.9697): m/z = 483.0626 (ber. 483.0621).

4b: Analog **4a** aus 0.65 g (2.26 mmol) **3** und 0.52 g **1b** [5b, 6]. Ausb. 0.21 g (39%); blauviolette Kristalle; Schmp. > 350°C. IR (KBr): $\nu = 2223, 1595, 1539, 1436, 1383, 1322, 1227, 1170, 1052, 764, 745, 730 \text{ cm}^{-1}$. – UV/VIS (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 590 (4470), 294 nm (10715). – MS (200°C): m/z (%) = 515 (12, M⁺), 451 (20, M⁺ – SO₂), 424 (8, M⁺ – SO₂ – HCN), 289 (100, C₁₇H₁₁N₃S), 261 (25, C₁₆H₉N₃S), 246 (17), 212 (51, C₁₁H₄N₂OS), 184 (19).

5: 0.99 g (5.00 mmol) **1a** wurden unter Stickstoff in 50 mL wasserfreiem Chloroform gelöst. In diese Lösung wurde eine Mischung aus 0.80 g (5.00 mmol) Brom und 10 mL wasserfreiem Chloroform getropft. Nach ca. 12 h Rühren bei RT tropfte man eine Mischung aus 1.11 g (11.0 mmol) Triethylamin und 7 mL wasserfreiem Chloroform zu. Der Ansatz wurde ca. 12 h bei RT gerührt und mit 500 mL Chloroform versetzt. Die Lösung wurde nacheinander mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, gesättigter Natriumthiosulfatlösung und wieder Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde filtriert und die organische Phase bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde aus Acetanhydrid umkristallisiert. Ausb. 0.40 g (41%); schwach gelbliche Plättchen, Schmp. 301°C (Zers.). Die weitere Reinigung erfolgte durch fraktionierende Kristallisation aus Toluol. Dabei erhielt man neben **5** (schwach gelbliche Plättchen, Schmp. 311–312°C; Zers.) geringe Anteile eines Isomers (gelbe Nadelchen, Schmp. > 360°C). **5:** IR (KBr): $\nu = 3060, 2255, 2248, 1510, 1461, 1436, 1322, 1315, 1242, 759, 727 \text{ cm}^{-1}$. – UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 386 (18620), 367 (23990), 350 (21380), 329 (36, 14450), 257 (17380), 228 nm (30200). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.60$ (ddd, ³J = 8.1 Hz, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, H-3, H-8), 7.67 (ddd, ³J = 8.4 Hz, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, H-2, H-9), 7.99 (mc, ³J = 8.1 Hz, 2H, H-4, H-7), 8.46 (mc, ³J = 8.4 Hz, 2H, H-1, H-10). – ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 43.41, 140.31, 112.42, 121.78, 123.63, 127.25, 127.51, 134.39, 134.67, 139.73$. – MS (90°C): m/z (%) = 392 (100, M⁺), 366 (10, M⁺ – CN), 340 (31, M⁺ – 2CN), 334 (4, M⁺ – SCN), 328 (2, M⁺ – C₃N₂), 327 (3, M⁺ – C₃HN₂), 313 (1, M⁺ – HCN – 2CN), 308 (4, M⁺ – 2CN – S), 302 (6, M⁺ – CN – C₃N₂), 295 (4), 284 (2, M⁺ – C₆H₄S), 196 (4, M²⁺), 170 (4).

7: In eine auf –70°C gekühlte Lösung von 1.98 g (10.0 mmol) **1a** in 75 mL wasserfreiem THF wurden unter Stickstoff 6.70 mL einer 15proz. Lösung von Butylli-

thium in Hexan (11.0 mmol) getropft. Nach 30 min bei RT wurde wieder auf –70°C gekühlt; anschließend wurden 1.27 g (5.00 mmol) Iod zugegeben. Man ließ die Mischung sich langsam auf RT erwärmen, rührte ca. 12 h und goß sie dann unter Rühren auf 400 mL Wasser. Nach längerem Rühren kristallisierte das zunächst gebildete Öl. Die Kristalle wurden abgesaugt und im Vakuum getrocknet. 1.46 g Rohprodukt wurden aus viel Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.96 g (49%); schwach rosa gefärbte Plättchen, Schmp. 236–237°C. IR (KBr): $\nu = 3433, 3360, 3205, 3056, 2205, 1636, 1569, 1317, 1227, 766, 753, 735 \text{ cm}^{-1}$. – UV/VIS (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 377 (2455), 341 (sh, 15490), 293 (35480), 265 nm (22910). – ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 7.58$ –7.71 (m, 4H, Aryl-H), 8.15 (s, 2H, NH₂), 8.16 (mc, 1H, Aryl-H), 8.19 (d, ³J = 8 Hz, 1H, Aryl-H), 8.40 (mc, 1H, Aryl-H), 8.69 (d, ³J = 8 Hz, 1H, Aryl-H). – ¹³C-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 40.39, 73.29, 110.80, 115.28, 117.32, 121.77, 123.28, 123.66, 123.81, 125.48, 125.98, 126.40, 127.16, 127.71, 129.29, 133.36, 135.13, 136.07, 138.57, 140.03, 145.28$. – MS (195°C): m/z (%) = 394 (28, M⁺), 368 (5, M⁺ – CN), 340 (6, M⁺ – 2HCN), 330 (100, M⁺ – C₃N₂), 302 (8, M⁺ – CN – C₃H₂N₂), 197 (4, M²⁺), 165 (5).

9: Eine auf 100°C erwärmte Lösung von 5.0 g Imidazol in 10 mL Wasser wurde mit 0.75 g (3.38 mmol) **8** [5b, 12] versetzt. Nach 1 min fügte man 1.50 g (8.99 mmol) Silberacetat hinzu und rührte 2 min. Das Gemisch wurde noch heiß abgesaugt und der Rückstand zweimal mit je 20 mL siedendem Dimethylformamid gewaschen. Der dunkelgrüne Rückstand wurde aus Chlorbenzol extraktiv umkristallisiert. Ausb. 0.23 g (38%); dunkelgrünes, amorphes Pulver, Schmp. > 350°C. IR (KBr): $\nu = 3292, 2206, 1605, 1590, 1406, 1310, 1221, 747 \text{ cm}^{-1}$. – UV/VIS (DMSO): λ_{max} = 746, 674, 435, 395 nm. – MS (245°C): m/z (%) = 358 (100, M⁺), 332 (13, M⁺ – CN), 331 (18, M⁺ – HCN), 305 (11, M⁺ – HCN – CN), 278 (18, M⁺ – 2HCN – CN), 180 (5, C₁₁H₆N₃).

11a: Eine Lösung von 3.70 g (34.95 mmol) Bromcyan in 50 mL wasserfreiem Acetonitril wurde mit 2.60 g (39.92 mmol) Natriumazid versetzt und 90 min bei RT gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlages gab man zu der entstandenen hellgelben Lösung 4.0 g (34.2 mmol) Indol und erhitzte das Ganze zum Sieden. Nach 1 h wurde der dunkelgrüne Niederschlag abgesaugt, mit heißem Acetonitril gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 1.50 g (28%); Reinigung durch Umkristallisieren aus Xylol; blaugrüne verfilzte Nadelchen, Schmp. > 350°C. IR (KBr): $\nu = 3281, 2160, 1610, 1540, 1456, 1312, 1109, 763 \text{ cm}^{-1}$. – UV/VIS (DMSO): λ_{max} (ϵ) = 751 (28184), 558 (2240), 378 (11220), 306 nm (36310). – MS (245°C): m/z (%) = 310 (76, M⁺), 284 (14, M⁺ – CN), 283 (25, M⁺ – HCN), 269 (6, M⁺ – HNCN), 257 (18, M⁺ – HCN – NCN), 181 (10, C₁₀H₅N₄), 156 (6, C₉H₆N₃), 155 (6, C₉H₅N₃).

Von allen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

Eingegangen am 8. September 1994 [Z 7300]

Stichworte: Farbstoffe · Indigoderivate · Thioindigoderivate

- a) J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, 1980, S. 32, 115, 162; b) G. Miehe, P. Süss, V. Kupcik, E. Egert, M. Nieger, G. Kunz, R. Gerke, B. Knierem, M. Niemeyer, W. Lüttke, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 964.
- a) K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel, K. Thieme, *Angew. Chem.* 1976, 88, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1976, 15, 261; b) W. J. Middleton, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 2788.
- A. Beck, R. Gompper, K. Polborn, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1352.
- a) A. Bezdrík, P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1908, 41, 375; b) R. Pummerer, *ibid.* 1911, 44, 338.
- a) K. Hashimoto, M. Nishikuri, A. Takeshita (Sumitomo Chemical), JP-B 60-220785, 1985 [*Chem. Abstr.* 1986, 105, 105845u]; b) R. Kellner, Dissertation, Universität München, 1991.
- a) W. Baumann (Sandoz), GB-B 2,026,528, 1980 [*Chem. Abstr.* 1980, 93, 48539e]; b) W. Baumann (Sandoz), FR-B 2,438,045, 1980 [*Chem. Abstr.* 1981, 94, 4953b].
- Kristallstrukturanalyse von **4b**: Ein geeigneter Einkristall wurde durch Eindiffundieren von Ether in eine Lösung von **4b** in Chloroform erhalten. C₂₈H₁₃N₃O₂S₂ × CH₃OH × CH₃CN, $M = 588.67 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße 0.10 × 0.20 × 0.50 mm³, triklin, Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), $a = 892.7(2)$, $b = 1222.7(4)$, $c = 1366.7(4) \text{ pm}$, $\alpha = 64.64(2)$, $\beta = 76.83(2)$, $\gamma = 80.35(2)^\circ$, $V = 13.085 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.2273 \text{ g cm}^{-3}$, Enraf-CAD-4-Diffraktometer, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.400 \text{ cm}^{-1}$, $T = 294 \text{ K}$, ω -Scan, 2θ -Bereich 4–46°, maximale Meßzeit 120 s, Scanbreite (0.75 + 0.35 tan θ)°, 3805 Reflexe gemessen, 3625 symmetrieunabhängige, davon 2685 beobachtet [$I > 3\sigma(I)$]. Lösung mit SIR-Programmsystem. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im System MoLEN, 376 Parameter verfeinert, $R = 0.0559$, $R_w = 0.0925$, maximale Restelektronendichte 0.776/–0.237 10^{–6} epm^{–3}. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58657 angefordert werden.
- a) P. Friedländer, *Monatsh. Chem.* 1908, 29, 359; b) A. Bezdrík, P. Friedländer, P. Koeninger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1908, 41, 227.

- [9] Kristallstrukturanalyse von **5**: Ein geeigneter Einkristall wurde aus einer Lösung in Toluol erhalten. $C_{22}H_{10}N_4S_2$, $M = 392.4 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.6 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 1435.4(3)$, $b = 942.6(2)$, $c = 1311.4(4) \text{ pm}$, $\beta = 93.61(2)^\circ$, $V = 1.7707 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.472 \text{ g cm}^{-3}$. Enraf-CAD-4-Diffraktometer, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.02 \text{ cm}^{-1}$, $T = 296 \text{ K}$, ω -Scan, 2θ -Bereich, $4\text{--}46^\circ$, maximale Meßzeit 120 s, Scanbreite $(1.2 + 0.35 \tan \theta)^\circ$, 1356 Reflexe gemessen, 1183 symmetrieunabhängige, davon 1108 beobachtet [$I > 3\sigma(I)$]. Lösung mit SHELXS-86, Verfeinerung mit SHELXTL-PLUS, $R = 0.0392$, $R_w = 0.0413$, maximale Restelektronendichte $0.22/-0.27 \text{ 10}^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.
- [10] a) K. Uchida, Y. Nakayama, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 1311; b) A. Pawlick, W. Grahn, A. Reissner, P. G. Jones, L. Ernst, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1958.
- [11] N. R. Krishnaswamy, C. S. S. R. Kumar, *Indian J. Chem. Sect. B* **1992**, 31, 449.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **7**: Ein geeigneter Einkristall wurde durch Umkristallisieren aus Ethanol erhalten. $C_{22}H_{10}N_4S_2$, $M = 394.48 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße $0.4 \times 0.47 \times 0.53 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 1264.1(3)$, $b = 908.3(2)$, $c = 1621.5(4) \text{ pm}$, $\beta = 98.33(2)^\circ$, $V = 1.8421 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.422 \text{ g cm}^{-3}$. Enraf-CAD-4-Diffraktometer, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.909 \text{ cm}^{-1}$, $T = 294 \text{ K}$, ω -Scan, 2θ -Bereich $4\text{--}46^\circ$, maximale Meßzeit 60 s, Scanbreite $(0.9 + 0.35 \tan \theta)^\circ$, 2843 Reflexe gemessen, 2495 symmetrieunabhängige, davon 2368 beobachtet [$I > 3\sigma(I)$]. Lösung mit SHELXS-86, Verfeinerung mit SHELXTL-PLUS, $R = 0.0291$, $R_w = 0.0310$, maximale Restelektronendichte $0.22/-0.19 \text{ 10}^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.
- [13] V. S. Velezheva, V. P. Sevodin, V. Y. Erofeev, N. K. Genkina, T. A. Kozik, V. V. Vampilova, N. N. Suvorov, *Khim. Geterosikl. Soedin.* **1977**, 360; *Chem. Abstr.* **1977**, 87, 102257c.
- [14] F. D. Marsh, M. E. Hermes, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4506.
- [15] Wir danken Herrn Dr. U. Thibaut, Fa. Byk-Gulden, Konstanz, für die Durchführung der AM1-Rechnungen.
- [16] W. Schroth, persönliche Mitteilung, **1990**; W. Schroth, E. Hintzsche, M. Felicetti, R. Spitzner, J. Sieler, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 739; W. Schroth, E. Hintzsche, H. Viola, R. Winkler, H. Klose, R. Boese, R. Kempe, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1993**, 127, 401; W. Schroth, M. Felicetti, E. Hintzsche, R. Spitzner, M. Pink, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1977.

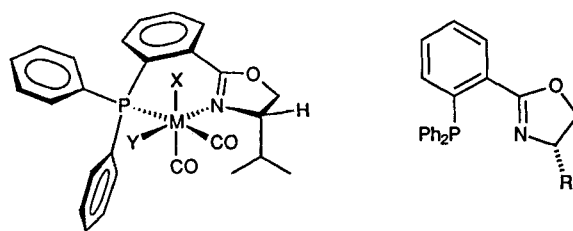
Chirale Phosphanodihydrooxazole in der asymmetrischen Katalyse: Wolfram-katalysierte allylische Substitution**

Guy C. Lloyd-Jones und Andreas Pfaltz*

Die enantioselektive Pd-katalysierte allylische Substitution ist in den letzten Jahren sehr intensiv und mit beachtlichem Erfolg erforscht worden^[1–3], und in bestimmten Fällen lassen sich heute sehr hohe Enantioselektivitäten erzielen. Andere Übergangsmetallkatalysatoren für diese Reaktion haben weit weniger Beachtung gefunden. Aus der Gruppe 6 sind Allylmolybdänkomplexe von Faller et al.^[4] als Substrate für stöchiometrische stereoselektive Alkylierungen untersucht worden, während Trost et al.^[5] als erste achirale Molybdän- und Wolframkatalysatoren beschrieben haben, die oft mit umgekehrter Regioselektivität reagieren wie die entsprechenden Palladiumkatalysatoren. Wir berichten hier über die Eigenschaften von Wolframkomplexen (**1**) chiraler Phosphanodihydrooxazole **2**^[2c, d, 3b] als Katalysatoren für die enantioselektive allylische Substitution^[6].

[*] Prof. Dr. A. Pfaltz, Dr. G. C. Lloyd-Jones
Institut für Organische Chemie der Universität
St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)
Telefax: Int. + 61/322-6966

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung und von der Firma Hoffmann-La Roche, Basel, gefördert. G. C. L.-J. dankt der Royal Society (London) für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken Herrn Jürg Lehmann für die Synthese der Substrate **5a**–**e**.



1a $M = W, X = Cl, Y = \text{Allyl}$

1b $M = W, X = Br, Y = 1\text{-Phenylallyl}$

1c $M = W, X = CH_3CN, Y = CO$

1d $M = W, X = CO, Y = CO$

1e $M = Mo, X = CH_3CN, Y = CO$

2a $R = iPr$

2b $R = Me$

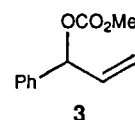
2c $R = CH_2Ph$

2d $R = Ph$

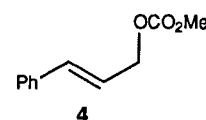
2e $R = tBu$

2f $R = iBu$

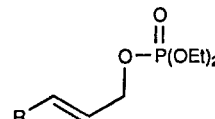
In ersten Versuchen wurde das racemische Carbonat **3** mit $\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (2.6 Äquiv.) als Nucleophil in Gegenwart von 9 Mol-% **1a** in THF bei 60°C umgesetzt. Dabei wurden (*S*)-**9a** und **10a** in 71 % Gesamtausbeute mit ermutigender Regioselektivität (**9a**:**10a** = 78:22) erhalten; die Enantioselektivität lag jedoch bei enttäuschenden 5 % *ee*. In Abwesenheit des Katalysators wurde keine Reaktion beobachtet. Die primären Carbonate



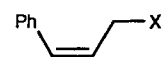
3



4



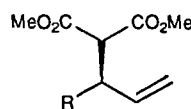
5a $R = Ph$



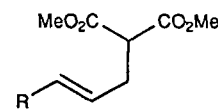
6 $X = \text{OCO}_2\text{Me}$

7 $X = \text{OP}(\text{O})(\text{OEt})_2$

8 $X = \text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$



(*R*)-**9a** $R = Ph$



10a $R = Ph$

4 und **6** reagierten nicht; das entsprechende Diethylphosphat **5a** hingegen wurde glatt zu einem 23:77-Gemisch von (*R*)-**9a** (82 % *ee*) und **10a** in 75 % Gesamtausbeute umgesetzt. Ausgehend vom (*Z*)-Isomer **7** wurden (*S*)-**9a** (17 % *ee*) und **8** in 55 % Gesamtausbeute erhalten (**9a**:**8** = 18:82). Kontrollexperimente zeigten, daß die Regioselektivitäten, nicht aber die Enantioselektivitäten durch die entsprechenden unkatalysierten Reaktionen beeinträchtigt werden^[7]. Stöchiometrische Umsetzungen der Komplexe **1a** oder **1b** mit einem Überschuß an $\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ führten überraschenderweise lediglich zur Freisetzung des Liganden **2a** und nicht zu den erwarteten Alkylierungsprodukten. Nach Zugabe von **5a** zum Reaktionsgemisch wurde hingegen eine langsame Bildung von **9a** und **10a** beobachtet.

Ein sowohl reaktiverer als auch selektiverer Katalysator wurde nach folgendem Verfahren erhalten: $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ oder $[\text{W}(\text{cycloheptatrien})(\text{CO})_3]$ (10 Mol-%) wurden zunächst mit **2a** umgesetzt (60°C , THF, 30 min), dann mit $\text{NaCH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (2.6 Äquiv., THF, 60°C , 2 h) und schließlich mit dem