

Richard R. Schmidt, Wolfgang Schneider, Jochen Karg und
Ulrich Burkert

Synthese von Heterocyclen durch Thermolyse von *o*-substituierten aromatischen Diazonium-Ionen¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 13. Januar 1972)

Die Thermolyse der *o*-substituierten aromatischen Diazonium-Ionen 4–8 in Nitril-Lösung liefert sechs- und siebengliedrige Nitril-Addukte 9, 10, 15, 16 und 18. Die Reaktionen verlaufen über Nitrilium-Ionen, deren Bildung diskutiert wird.

Synthesis of Heterocycles by Thermolysis of *o*-Substituted Aromatic Diazonium Ions¹⁾

The thermolysis of *o*-substituted aromatic diazonium ions 4–8 in nitrile solution affords six and seven membered heterocyclic nitrile adducts 9, 10, 15, 16 and 18. The reactions proceed via nitrilium ions, the formation of which is discussed.

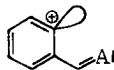
Die Wechselwirkung von Orbitalen, die durch eine Reihe von σ -Bindungen getrennt sind, wurde wegen der möglichen Bedeutung dieser Frage für den Verlauf von Cycloadditionen aus theoretischen und praktischen Erwägungen diskutiert^{3,4)}. Polare Analoga solcher Systeme besitzen ein kationisches Zentrum mit einem leeren Orbital, das durch ein oder mehrere σ -Bindungen von einem zweifach besetzten, nichtbindenden Orbital getrennt ist (1–3)⁵⁾:



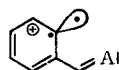
1



2



3



3a

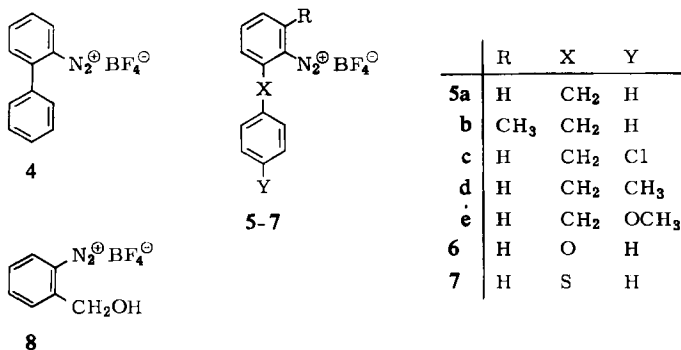
Solche kationische Spezies können formal durch Thermolyse entsprechender Diazonium-Salze erzeugt werden, denn der aromatische Diazonium-Ionen-Zerfall

- 1) III. Mitteil. über Thermolyse von Diazonium-Ionen, II. Mitteil. s. I. c. 2).
- 2) R. R. Schmidt und H. Vatter, *Tetrahedron Letters* [London] **1971**, 1925.
- 3) R. Hoffmann, A. Imamura und W. J. Hehre, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1499 (1968); D. O. Cowan, R. Gleiter, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, *Angew. Chem.* **83**, 405 (1971), *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 401 (1971).
- 4) C. W. Rees und R. C. Storr, *J. chem. Soc. [London] C* **1960**, 760; R. W. Hoffmann, G. Guhn, M. Preiss und B. Dittrich, ebenda **C 1969**, 769; M. Jones jr. und R. H. Levin, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 6411 (1969).
- 5) R. R. Schmidt, Vortrag auf dem IUPAC Symposium Cycloadditionen, München, September 1970.

gilt als Prototyp der aromatischen S_N1 -Reaktion^{6,7)}. Die Phenylkationen können nach *Taft*⁸⁾, *Abramovitch*⁹⁾ und *Kobayashi*¹⁰⁾ in Phenylradikalkationen (siehe z. B. **3a**) übergehen. Die Untersuchungen von *Lewis*¹¹⁾ stützen jedoch eine bimolekulare, nucleophile Spaltung der C–N-Bindung in aromatischen Diazonium-Ionen.

In der Tat, die Thermolyse entsprechender Diazonium-Ionen in verschiedenen Nitrilen und Isonitrilen als Medium und Reagens liefert fünf-, sechs-, sieben- und zehngliedrige Heterocyclen^{2,5,12,13)} über formal polare Cycloadditionen^{12c)}; A repräsentiert verschiedene Funktionalitäten. Cycloadditionen dieser Art wurden auch bei der Thermolyse von *o*-Benzoldiazoniumcarboxylat in Anwesenheit von Olefinen^{12,14)}, Ketonen¹⁵⁾ und Thioketonen¹⁶⁾ aufgefunden.

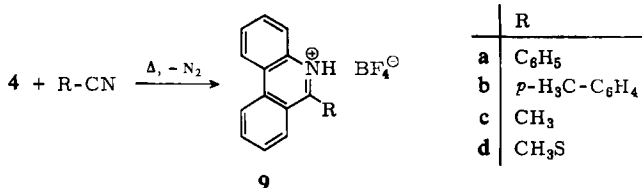
Diese Arbeit befaßt sich mit der Thermolyse der Diazonium-Ionen **4–8** in Nitrilen¹⁷⁾. Diese Systeme sind mit **1–3** nur formal vergleichbar, da die für Cycloadditionen verfügbaren Orbitale nicht notwendigerweise die gleiche räumliche Vorzugsrichtung haben. Darüber hinaus sollen Untersuchungen über den Verlauf der Spaltung der Diazonium-Ion-CN-Bindung erörtert werden.



- 6) *D. F. De Tar*, *Org. Reactions* **9**, 409 (1957), Herausgeber: *R. Adams*, Verlag John Wiley and Sons, New York.
- 7) *R. Huisgen* und *W. D. Zahler*, *Chem. Ber.* **96**, 736 (1963).
- 8) *R. W. Taft*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3350 (1961).
- 9) *R. A. Abramovitch* und *F. F. Gadallah*, *J. chem. Soc. [London]* **C 1968**, 497.
- 10) *M. Kobayashi*, *H. Minato*, *E. Yamada* und *N. Kobori*, *Bull. chem. Soc. Japan* **43**, 215 (1970), und dort erwähnte Literaturhinweise.
- 11) *E. S. Lewis*, *L. D. Hartung* und *B. M. Mc Cay*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 419 (1969).
- 12) 12a) *R. R. Schmidt*, Vortrag auf dem Symposium on Heterocyclic Chemistry, Montpellier (France), Juli 1969; 12b) *R. R. Schmidt*, Vortrag auf der Chemiedozententagung, Hamburg, März 1971; 12c) Zur Erläuterung dieses Ausdrucks siehe: *R. R. Schmidt*, *Tetrahedron Letters [London]* **1968**, 3443.
- 13) *R. R. Schmidt* und *W. Schneider*, *Tetrahedron Letters [London]* **1970**, 5095.
- 14) *S. F. Dyke*, *A. J. Floyd* und *S. E. Ward*, *Tetrahedron [London]* **26**, 4005 (1970); *L. Friedman* in *Carbonium-Ions*, Herausgeber: *G. A. Olah* und *P. v. R. Schleyer*, S. 705, Wiley Interscience, New York 1970.
- 15) *G. P. Chiusoli* und *C. Venturello*, *Chem. Commun.* **1969**, 771.
- 16) *D. C. Dittmer* und *E. S. Whitman*, *J. org. Chemistry* **34**, 2004 (1969).
- 17) Einige analoge Untersuchungen wurden von *R. C. Petterson* und Mitarbb. durchgeführt; die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden unabhängig im *Journal of Organic Chemistry* publiziert¹⁸⁾.
- 18) *R. C. Petterson*, Privatmitteil.

Synthese von Phenanthridinen (9)

Die Thermolyse von *o*-Phenyl-benzoldiazonium-tetrafluoroborat (4) in Benzonitril, *p*-Tolunitril, Acetonitril und Methylrhodanid bei 80° liefert in guter Ausbeute Nitriladdukte. Erwartungsgemäß handelt es sich um die Phenanthridinium-Salze **9a–d**.



Diese Reaktion ist mit der *Meerweinschen* Chinazolin-Synthese durch Thermolyse von *o*-unsubstituierten Benzoldiazoniumsalzen verwandt¹⁹⁾. Die Addukte werden über Nitrilium-Ionen (siehe S. 1638) und anschließende Friedel-Crafts-Reaktion gebildet. Die Bezeichnung „Cycloaddition“ ist, gemäß der Definition dieses Begriffes von *Huisgen*²⁰⁾, auf diese Reaktionen nicht mehr anwendbar; dies trifft auch für die unten beschriebenen Umsetzungen der Diazonium-Salze **5–7** zu.

Synthese von Morphanthridinen (10), Dibenz[*b,f*][1.4]oxazepin (15) und Dibenz[*b,f*][1.4]thiazepinen (16)

Die Thermolyse der homologen *o*-Benzyl-benzoldiazonium-Salze **5a** und **5b** in Nitrillösung verläuft außerordentlich viel rascher als die von **4** (Halbwertszeit bei 40°: 5–10 Min.). Das Reaktionsgemisch wurde mit Basen neutralisiert und chromatographisch aufgearbeitet. Bei allen Thermolysen wurde mehr als ein Produkt erhalten.

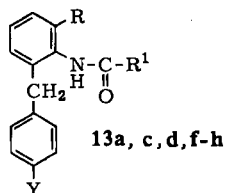
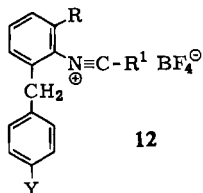
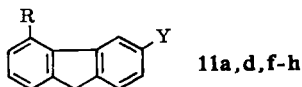
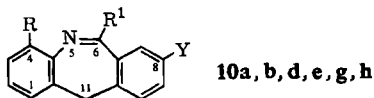
Die Zersetzung von **5a** in Gegenwart von Acetonitril und Methylrhodanid lieferte als Nitriladdukte die Morphanthridine **10a** und **b** in guter Ausbeute. Im Vergleich zur Phenanthridinbildung ist der Ringschluß zum Siebenring jedoch weniger selektiv; Konkurrenz-Reaktionen gewinnen an Bedeutung: Durch intramolekulare Pschorr-Synthese entstehen etwa 10% Fluoren (**11a**); diese Reaktion gab Anlaß, Phenylkationen als Zwischenstufen bei der Thermolyse zu postulieren⁶⁾.

Außerdem ist der Ringschluß des intermediär entstehenden Nitrilium-Ions **12** auf dem Weg zu den Morphanthridinen **10** nicht so rasch, als daß Reaktionen mit intermolekularen Reaktionspartnern ausgeschlossen werden könnten. So reagiert **12a** rasch mit Spuren Wasser im Nitril zum Diphenylmethan-Derivat **13a**. Für den Fall, daß der Ringschluß von **12** zu **10** aus sterischen Gründen erschwert wird oder daß das Nitrilium-Ion **12** elektronisch stabilisiert wird wie bei **12c**, kann als Hauptreaktion die Reaktion von **12** mit einem zweiten Nitrilmolekül zum 8-Benzyl-chinazolin **14c** entsprechend der *Meerweinschen* Chinazolinsynthese¹⁹⁾ ablaufen.

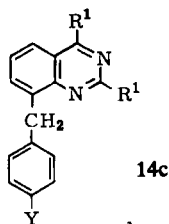
Die Einführung einer schlechteren Austrittsgruppe in *o'*-Stellung zur Diazoniumgruppe (wie bei **5b**) verhindert die Bildung von **14**. So liefert die Thermolyse von **5b** in Benzonitril und Methylrhodanid die Morphanthridine **10d** und **e**; das einzige bedeutende Nebenprodukt ist das Fluoren **11d**.

¹⁹⁾ H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch und J. Spille, Chem. Ber. **89**, 209 (1956).

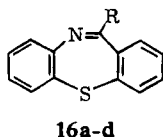
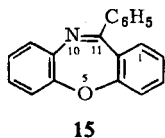
²⁰⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **80**, 329 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 321 (1968).



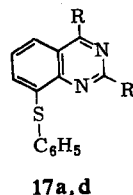
	Y	R	R ¹
a	H	H	CH ₃
b	H	H	SCH ₃
c	H	H	C ₆ H ₅
d	H	CH ₃	C ₆ H ₅
e	H	CH ₃	SCH ₃
f	Cl	H	CH ₃
g	OCH ₃	H	CH ₃
h	CH ₃	H	CH ₃



Analog führt die Thermolyse des *o*-Phenoxy-benzoldiazonium-Salzes **6** und des *o*-Phenylmercapto-benzoldiazonium-Salzes **7** in Nitrilen zur Bildung siebengliedriger Heterocyclen.



	R
a	SCH ₃
b	SC ₂ H ₅
c	CH ₃
d	C ₆ H ₅

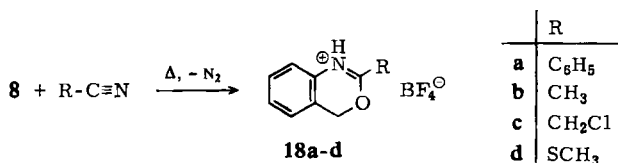


Die Zersetzung von **6** erfolgt erst oberhalb von 140° mit vernünftiger Geschwindigkeit. Dadurch sind viele Nitrile beim Arbeiten unter Normaldruck als Reaktionspartner ausgeschlossen. Benzonitril ergibt zu 49% das Dibenz[*b,f*][1.4]oxazepin-Derivat **15**. Durch intramolekularen Ringschluß entsteht Dibenzofuran als Nebenprodukt. Außerdem trimerisiert Benzonitril unter den Reaktionsbedingungen in geringem Ausmaß zu 2.4.6-Triphenyl-triazin. Wesentlich weniger thermostabil ist **7**. Schon bei 65°, unterhalb des Siedepunktes der meisten Nitrile, zerfällt das Molekül in Lösung (Halbwertszeit etwa 30 Min.). Mit Methylrhodanid, Äthylrhodanid, Acetonitril und Benzonitril werden in guter Ausbeute die Dibenz[*b,f*][1.4]thiazepine **16a–d** isoliert.

Als Nebenprodukt wird durch intramolekularen Ringschluß Dibenzothiophen gebildet. Außerdem werden bei der Thermolyse von **7** in Methylrhodanid und Benzocnitril die Chinazoline **17a** und **d** erhalten.

Synthese von 4*H*-3.1-Benzoxazinen

Die Thermolyse von *o*-Hydroxymethyl-benzoldiazonium-tetrafluorborat (**8**) in Nitrillösung ist eng mit den oben erwähnten Reaktionen verwandt. Die Zersetzung von **8** in Benzonitril, Acetonitril, Chloracetonitril und Methylrhodanid läuft bereits bei 40° mit vernünftiger Geschwindigkeit ab. Als Reaktionsprodukte werden die 4*H*-3.1-Benzoxazinium-Salze **18a–d** bequem und in guter Ausbeute erhalten. Als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge Benzaldehyd – vermutlich durch intramolekulare Wasserstoff-Übertragung.

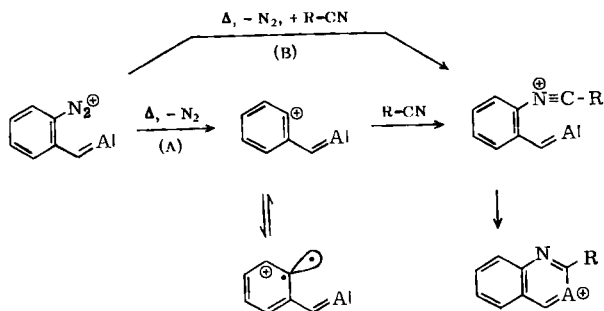


Die Beispiele sollen die Reaktionsbreite der oben erwähnten Reaktionen andeuten. Versuche zur Optimierung der Ausbeuten wurden nicht unternommen. Bei allen Reaktionen wurden keine *Balz-Schiemann*-Produkte²¹⁾ erhalten, wenn die Thermolyse in homogener Nitrillösung vorgenommen wurde.

Diskussion des Reaktionsverlaufs (Schema 1)

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind mit der irreversiblen Bildung von Arylnitrilium-Ionen als Zwischenstufen vereinbar. Diese Zwischenstufen unterliegen anschließend verschiedenen Konkurrenzreaktionen: Intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion führt zu **9**, **10**, **15**, **16** und **18**; intermolekulare Reaktion mit einem zweiten Nitrilmolekül oder Wasser führt zu **14**, **17** oder **13**. Diese Ansicht wird durch die Untersuchungen von *Meerwein* und Mitarbb.¹⁹⁾ gestützt, die bei der Thermolyse von *o,o'*-disubstituierten Benzoldiazonium-Salzen in Nitrillösung *N*-Aryl-nitrilium-Salze isolieren konnten.

Schema 1



²¹⁾ R. C. Petterson, A. Di Maggio III, A. L. Herbert, T. J. Haley, J. P. Mykytka und J. M. Sarkar, *J. org. Chemistry* **36**, 631 (1972), und dort zitierte Literatur.

Schwieriger ist der Reaktionsweg vom Diazonium-Ion zum *N*-Aryl-nitrilium-Ion zu interpretieren. Die Bildung des letzteren kann auf verschiedenen Wegen erfolgen: Bildung eines Phenylkations bzw. Phenylradikalkations (Weg A) oder direkte nucleophile Substitution der Diazoniumgruppe durch das nucleophile Nitrilstickstoffatom (Weg B).

Lewis und Mitarbb.¹¹⁾ untersuchten die Thermolyse von Benzoldiazonium-Salzen in wäßriger Lösung unter Konkurrenz-Bedingungen. Die Autoren leiten aus dem geringen Einfluß der intermolekularen Reaktionspartner auf die Reaktionsgeschwindigkeit eine bimolekulare Spaltung der CN-Bindung ab. Relativ große Solvatationseffekte versuchen die Autoren zu berücksichtigen.

Die Konkurrenz einer intra- und intermolekularen Reaktion sollte die Entscheidung, ob eine monomolekulare oder bimolekulare Thermolyse der Diazonium-Ionen stattfindet, erleichtern, wenn gleichzeitig Produkt- und Geschwindigkeitsanalysen durchgeführt werden. Im Falle einer bimolekularen Reaktion sind trotz kleiner Geschwindigkeitsänderungen relativ große Änderungen in der Produktzusammensetzung zu erwarten. Solvatationseffekte können vernachlässigt werden, wenn der intermolekulare Reaktionspartner gleichzeitig Lösungsmittel ist. Außerdem folgt der Zerfall der Diazonium-Ionen — ob mono- oder bimolekular — unter diesen Bedingungen voraussichtlich dem Geschwindigkeitsgesetz erster oder pseudoerster Ordnung.

Tab. 1. Thermolysegeschwindigkeit von **5a**, **c–e** in Acetonitril; Prozentanteil Fluoren **11a**, **f–h**

Verbindung	Y	$k[\text{min}^{-1}]^{\text{a)}$	Prozentanteil Fluoren (11)		
			in CH_3CN	in H_2SO_4	
5e	CH_3O	0.138	8.6	6.2 ^{b)}	(11g)
5d	CH_3	0.128	8.3	4.3 ^{b)}	(11h)
5a	H	0.125	13.2	8.3 ^{b)}	(11a)
5c	Cl	0.104	9.3	4.7 ^{b)}	(11f)

^{a)} Reaktionstemperatur 38.8°.

^{b)} Thermolyse von **5a**, **c–e** in H_2SO_4 , Lit.²²⁾.

Die Thermolyse von **5a**, **c–e** in Acetonitrillösung wurde volumetrisch verfolgt. Die Geschwindigkeit folgt recht gut dem Geschwindigkeitsgesetz erster oder pseudoerster Ordnung. Die substituentenabhängige Abstufung der Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 1) entspricht in etwa der Differenz der *Hammettschen* σ -Werte. Vermutlich ist ein geringer, induktiver Substituenten-Effekt auf die Diazonium-CN-Bindung über die Methylenbrücke hinweg wirksam.

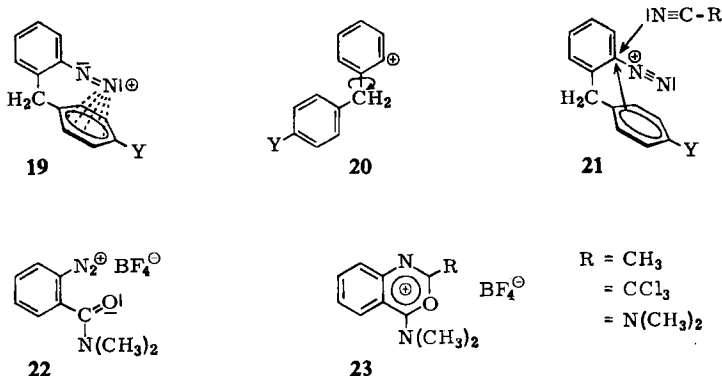
Zur Ermittlung der intra- und intermolekularen Produktanteile dieser Thermolysereaktionen wurden aus unabhängigen Zersetzungen von **5a**, **c–e** in Acetonitrillösung die Morphanthridine **10g** und **h**²³⁾, die Fluorene **11f–h** und die *o*-Acylamino-diphenylmethane **13a**, **f–h** isoliert. Diese Verbindungen und ebenso **10a** und **11a**

²²⁾ W. D. Zahler und R. Huisgen, Chem. Ber. **96**, 765 (1963).

²³⁾ Thermolyse von **5c** lieferte praktisch kein **10f**; **10f** konnte durch analytische Gaschromatographie nachgewiesen werden.

wurden als Vergleichssubstanzen bei der gaschromatographischen Analyse herangezogen. Die intramolekularen Produktanteile (s. Tab. 1: Prozentanteil **11**) unterscheiden sich nur im Ausmaß von vergleichbaren Untersuchungen^{22, 24)}.

Die Erklärung dieser Substituenten-Effekte ist außerordentlich schwierig. a) Sterische Hinderung kommt infolge *p*-Substitution nicht in Frage. b) Freie Phenylkationen sind außerordentlich reaktive und unselektive Spezies⁷⁾. Die Bevorzugung des unsubstituierten Benzolrings bei der intramolekularen Reaktion kann nicht durch elektronische Effekte erklärt werden²⁵⁾. c) Eine Vororientierung durch intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem endständigen Diazonium-Stickstoffatom und dem Benzol- π -System gemäß **19** ist denkbar; sie sollte jedoch ebenfalls durch elektronenliefernde Substituenten erhöht werden und so bei radikalischem²⁶⁾ oder ionischem Zerfall die Bildung von **11g** und **11h** begünstigen²⁷⁾, da Modelle die günstige räumliche Nähe der beiden C-Atome anzeigen, die die neue C—C-Bindung im Fluoren bilden. Die Ergebnisse lassen sich ebensowenig mit einer bimolekularen Spaltung der Diazonium-CN-Bindung von **19** vereinbaren. d) Die Produktzusammensetzung läßt sich auch nicht durch eine direkte nucleophile Beteiligung des Benzol- π -Systems am Diazonium-C-Atom gemäß **21** erklären, obwohl dieser Effekt nach *Lewis* und Mitarbb.¹¹⁾ eine untergeordnete Rolle spielen mag.



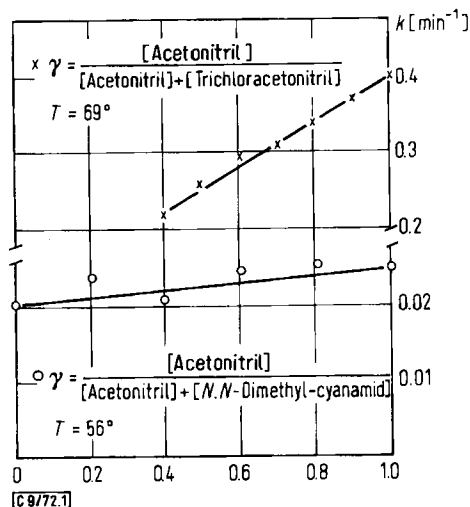
Zur Erhöhung dieses, möglicherweise kleinen, bimolekularen Effektes wurde die Thermolyse von *o*-Dimethylcarbamoyl-benzoldiazonium-tetrafluorborat (**22**) in Mischungen von zwei verschiedenen Nitrilen untersucht. Die Benzoxazinium-(1)-Salze **23** sind die einzigen Reaktionsprodukte^{12b, 13)}. Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt dem Gesetz erster oder pseudoerster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in der Abbild. gegen den Molenbruch der Lösungsmittel und Reaktionspartner aufgetragen.

²⁴⁾ D. F. De Tar und D. J. Relyea, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1680 (1954).

²⁵⁾ Möglicherweise ist die Lebensdauer des Phenylkations **20** so klein, daß die Rotationsgeschwindigkeit um die C—C-Bindung (s. Pfeil) produktbestimmend werden kann. Untersuchungen zur Prüfung dieser Hypothese werden z. Zt. durchgeführt.

²⁶⁾ Durch CJKP- und ESR-Untersuchungen konnten Radikale nicht nachgewiesen werden. — Wir danken Herrn Dr. B. Stegmann, Tübingen, für die Durchführung der ESR-Untersuchungen.

²⁷⁾ Eine disrotatorische Synchronreaktion könnte ebenso zu **11** führen. Die Produktzusammensetzung kann jedoch auch auf diese Weise nicht erklärt werden.



Abbild. Thermolysegeschwindigkeit von **22** in Gegenwart von Trichloracetonitril, Acetonitril und *N,N*-Dimethyl-cyanamid

Die Nucleophilie der Nitrilgruppe wird stark von induktiven elektronischen Effekten beeinflusst. Deshalb ist die geringe Veränderung der Geschwindigkeitskonstante beim Übergang vom *N,N*-Dimethyl-cyanamid mit entgegengesetztem induktivem und mesomerem Effekt zum Acetonitril nicht überraschend. Da der Übergangszustand für die Spaltung der energiereichen Diazonium-CN-Bindung sehr früh auf der Reaktionskoordinate liegt, sind bei bimolekularer Bindungsspaltung keine drastischen Auswirkungen der nucleophilen Reaktionspartner auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Dennoch ist der Nucleophilie-Effekt zu klein für einen entscheidenden Beitrag zum Reaktionsverlauf. Die untersuchte Konkurrenz von intra- und intermolekularen Reaktionen stützt diese Ansicht.

Wir danken Herrn Professor Dr. *H. Brederick* für die Förderung dieser Arbeit. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für Sachbeihilfen gedankt. — Für die Mithilfe bei der Durchführung einiger Versuche danken wir Herrn cand. chem. *Thomas Rank*.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Diazonium-tetrafluoroborate 4–7: **4–7** wurden in üblicher Weise aus den entsprechenden *Aminen* durch Diazotieren mit *Natriumnitrit* in verd. Salzsäure dargestellt. Bei Zusatz der äquimolaren Menge von 35proz. wäbr. *Tetrafluoroborsäure* fielen die *Diazonium-tetrafluoroborate 4–7* aus. Sie wurden luftgetrocknet eingesetzt.

o-Hydroxymethyl-benzoldiazonium-tetrafluoroborat (**8**): 2.46 g (0.02 Mol) *o*-Amino-benzylalkohol wurden in 10 ccm absol. Äthanol gelöst und 3.5 ccm (0.024 Mol) einer 60proz. Lösung von *Tetrafluoroborsäure* in absol. Äthanol zugesetzt. Unter Rühren und Eiskühlung wurden langsam 2.71 g (0.024 Mol) *Isoamylnitrit* zutropft. Nach Zusatz von 50 ccm Äther fielen 3.5 g (80%) **8** an, das i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet wurde.

6-Phenyl-phenanthridinium-tetrafluorborat (**9a**): 2.68 g (10 mMol) *o*-Phenyl-benzoldiazonium-tetrafluorborat (**4**) wurden in 6 ccm Benzotrifluorid bei 80° zersetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das Reaktionsgemisch auf 0° abgekühlt. Zugabe von Cyclohexan lieferte ein Festprodukt, das aus Äthanol umkristallisiert wurde. Ausb. 1.92 g (56%) **9a**, Schmp. 246°.

Die freie Base von **9a** war mit authent. 6-Phenyl-phenanthridin²⁸⁾ identisch.

Die Zersetzung von **4** in *p*-Tolunitril, Acetonitril und Methylrhodanid lieferte **9b–d** (Tab. 2).

Tab. 2. 6-Substituierte Phenanthridinium-tetrafluorborate **9a–d**

-phenanthridinium- -tetrafluorborat	Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
6-Phenyl- (9a)	246° 56	C ₁₉ H ₁₄ N]BF ₄ (343.1)	Ber. 66.44 Gef. 66.70	4.11 4.39	4.08 4.08
6- <i>p</i> -Tolyl- (9b)	230–235° 80	C ₂₀ H ₁₆ N]BF ₄ (357.2)	Ber. 67.20 Gef. 67.74	4.52 4.71	3.92 3.97
6-Methyl- (9c)	185° 65	C ₁₄ H ₁₂ N]BF ₄ ·H ₂ O (299.1)	Ber. 56.25 Gef. 56.04	4.72 4.70	4.68 4.40
6-Methylmercapto- (9d)	252° (Zers.) 64	C ₁₄ H ₁₂ NS]BF ₄ (313.1)	Ber. 53.70 Gef. 54.04	3.87 3.92	4.47 4.90

4-Methyl-6-phenyl-11*H*-dibenz[*b,e*]azepin (**10d**): 1.48 g (5 mMol) **5b** wurden in 10 ccm absol. Benzotrifluorid bei 45° zersetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit 100 ccm 10proz. wäbr. Kaliumcarbonatlösung und 100 ccm Äther behandelt; die organische Schicht wurde abgetrennt, mit Kaliumcarbonat getrocknet, eingeeengt und der Rückstand mit Benzol an Kieselgel chromatographiert. Die 1. Fraktion bestand aus 0.10 g 4-Methyl-fluoren (**11d**). Die 2. Fraktion, 0.55 g (39%) **10d**, wurde aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 152°.

NMR (CDCl₃): τ 6.35 (2H), CH₃ 7.50 (3H).

C₂₁H₁₇N (283.3) Ber. C 89.01 H 6.05 N 4.94 Gef. C 88.96 H 6.15 N 5.03

Die 3. Fraktion bestand aus 0.71 g (46%) 2-Benzamino-3-benzyl-toluol (**13d**).

6-Methyl-11*H*-dibenz[*b,e*]azepin (**10a**): Aus **5a** und Acetonitril wurde **10a** auf dem gleichen Wege wie **10d** erhalten und als Pikrat isoliert; dieses Pikrat stimmt mit einer authent. Probe²⁹⁾ überein. Ausb. 23%; Pikrat-Schmp. 199° (Lit.²⁹⁾: 198–199°.

NMR von **10a** (CDCl₃): τ 6.34 (2H) und CH₃ 7.35 (3H).

6-Methylmercapto-11*H*-dibenz[*b,e*]azepin (**10b**): Eine Lösung von 2.82 g (10 mMol) **5a** in 15 ccm Methylrhodanid wurde bei 45° zersetzt. Nach Ausführung der Reaktion wie bei **10d** bestand das Reaktionsgemisch aus **10b** und **11a** (DC: SiO₂/Cyclohexan). **10b** wurde destillativ abgetrennt, Sdp._{0,01} 140–160°. Das so erhaltene Festprodukt kristallisierte aus Äthanol mit Schmp. 121°, Ausb. 1.22 g (51%).

NMR von **10b** (CDCl₃): τ 6.33 (2H) und 7.39 (3H).

C₁₅H₁₃NS (239.3) Ber. C 75.30 H 5.48 N 5.85 Gef. C 75.16 H 5.47 N 5.65

²⁸⁾ A. Pictet und A. Hubert, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1182 (1896).

²⁹⁾ F. Hunziker, F. Künzle, O. Schindler und J. Schmutz, Helv. chim. Acta **47**, 1163 (1964).

6-Methylmercapto-4-methyl-11H-dibenz[b,e]azepin (10e): Aus **5b** und *Methylrhodanid* wurde **10e** auf dem gleichen Wege wie **10b** erhalten. **10e** wurde durch Destillation abgetrennt (Sdp._{0,01} 135°) und das Festprodukt aus Äthanol umkristallisiert, Ausb. 58%; Schmp. 111°.

NMR (CDCl₃): τ 6.35 (2H); SCH₃ 7.39 (3H); CH₃ 7.62 (3H).

C₁₆H₁₅NS (253.4) Ber. C 75.79 H 5.97 N 5.53 Gef. C 75.34 H 6.07 N 6.06

Produktanalyse bei der Zersetzung von 5a, c–e in Acetonitril: Eine Lösung von 2 mMol **5a** bzw. **c–e** in 15 ccm absol. *Acetonitril* wurde bei 38.8° zersetzt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wurde volumetrisch verfolgt. Die Stickstoffentwicklung folgte exakt dem Geschwindigkeitsgesetz erster bzw. pseudoerster Ordnung. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 ccm 10proz. wäbr. Kaliumcarbonatlösung und 100 ccm Chloroform behandelt, die organische Phase abgetrennt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und eingeengt. Der Anteil an Fluoren **11a** bzw. **f–h** und Acetonitriladdukten wurde gaschromatographisch bestimmt. Chromatographie des Reaktionsgemisches mit Chloroform an Kieselgel lieferte die Fluorene **11f–h** und die Nitriladdukte **10g, 10h, 13a** und **13f–h** (s. Tab. 3). Diese Verbindungen wurden als Referenzsubstanzen in der Gaschromatographie eingesetzt.

Tab. 3. Isolierte Nitriladdukte **10g, h, 13a, f–h**

Verbindung	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
			C	H	N
8-Methoxy-6-methyl-11H-dibenz[b,e]azepin (10g) ^{a)}	185°	C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₈ (454.4)	Ber. 55.65 Gef. 56.05	3.99 3.97	12.31 11.67
6,8-Dimethyl-11H-dibenz[b,e]azepin (10h) ^{a)}	175–178° (Zers.)	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₇ (450.4)	Ber. 58.67 Gef. 58.71	4.03 3.89	12.43 11.96
2-Acetamino-diphenylmethan (13a)	124° ^{b)}	C ₁₅ H ₁₅ NO (225.3)	Ber. 79.97 Gef. 79.49	6.70 6.43	6.23 6.76
4-Chlor-2'-acetamino-diphenylmethan (13f)	205°	C ₁₅ H ₁₄ ClNO (259.7)	Ber. 69.36 Gef. 69.21	5.43 5.43	5.39 5.11
4-Methoxy-2'-acetamino-diphenylmethan (13g)	133°	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂ (255.3)	Ber. 75.28 Gef. 75.09	6.72 6.76	5.48 5.23
2-Acetamino-4'-methyl-diphenylmethan (13h)	138°	C ₁₆ H ₁₇ NO (239.3)	Ber. 80.29 Gef. 80.02	7.16 7.17	5.85 5.78

^{a)} Als Pikrat isoliert.

^{b)} Lit.³⁰⁾: 126°.

2,4-Diphenyl-8-benzyl-chinazolin (14c): Eine Lösung von 2.82 g (10 mMol) **5a** in 15 ccm *Benzonitril* wurde bei 40° zersetzt. Das Reaktionsgemisch wurde aufgearbeitet, wie für **10d** beschrieben.

Die 1. Fraktion bestand aus 0.17 g (10%) *Fluoren (11a)*.

Die 2. Fraktion bestand aus 1.95 g (53%) **14c**; Schmp. 152° (aus Äthanol).

C₂₇H₂₀N₂ (372.4) Ber. C 87.05 H 5.41 N 7.53 Gef. C 86.91 H 5.43 N 7.36

Die 3. Fraktion war 0.25 g (9%) *2-Benzamino-diphenylmethan (13c)* vom Schmp. 130° (aus *n*-Hexan), identifiziert mit einer authent. Probe³¹⁾.

11-Phenyl-dibenz[b,f][1,4]oxazepin (15): 1.42 g (5 mMol) **6** wurden in 10 ccm absol. *Benzonitril* bei 140° zersetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit 10proz. wäbr. Kaliumcarbonatlösung und Chloroform

³⁰⁾ W. Hickinbottom, J. chem. Soc. [London] 1937, 1119.

³¹⁾ O. Fischer und H. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 2786 (1894).

behandelt. Die organische Schicht wurde abgetrennt, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde mit Chloroform an Kieselgel chromatographiert. Geringe Mengen an Dibenzofuran und 2.4.6-Triphenyl-triazin wurden isoliert und mit authent. Proben identifiziert. Das Hauptprodukt **15** wurde als *Pikrat* isoliert und mit dem *Pikrat* einer authent. Probe³²⁾ identifiziert. Ausb. 2.45 g (49%); Schmp. 148° (aus Äthanol).

$C_{19}H_{14}NO]C_6H_2N_3O_7$ (500.4) Ber. C 60.03 H 3.22 N 11.20 Gef. C 60.04 H 3.22 N 11.01

11-Methylmercapto-dibenz[b.f][1.4]thiazepin (16a) und *2.4-Bis-methylmercapto-8-phenylmercapto-chinazolin (17a)*: Eine Lösung von 1.50 g (5 mMol) **7** in 10 ccm *Methylrhodanid* wurde bei 65° zersetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, wie für **15** beschrieben. Durch Säulenchromatographie (mit CCl_4) wurde isoliert: 0.3 g (9%) **17a** und 1.1 g (44%) **16a**. **16a** wurde als HBF_4 -Addukt analysiert, in 50proz. Ausb. direkt erhältlich durch Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch bei 0°; Schmp. 262–267° (aus Eisessig)³³⁾.

$C_{14}H_{12}NS_2]BF_4$ (345.2) Ber. C 48.65 H 3.50 N 4.06 Gef. C 48.67 H 3.74 N 4.23

17a wurde aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 113°.

$C_{16}H_{14}N_2S_3$ (330.4) Ber. C 58.23 H 4.24 N 8.47 S 29.06

Gef. C 57.91 H 4.54 N 8.45 S 29.18

7 wurde ebenso mit *Äthylrhodanid*, *Acetonitril* und *Benzonitril* umgesetzt. Als Reaktionsprodukte wurden **16b–d** und **17d** isoliert, **16a** und **16d** waren mit authent. Proben³³⁾ identisch.

Tab. 4. Isolierte Nitriladdukte **16b–d** und **17d**

Verbindung		Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
11-Äthylmercapto-dibenz- [b.f][1.4]thiazepin	(16b)	98° 35	$C_{15}H_{13}NS_2$ (271.4)	Ber. 66.45 Gef. 66.54	4.83 4.82	5.16 5.35
11-Methyl-dibenz[b.f][1.4]- thiazepin	(16c)	181–183° 41	$C_{20}H_{14}N_4O_7S$ (454.4)	Ber. 52.90 Gef. 53.09	3.10 3.11	12.32 12.16
11-Phenyl-dibenz[b.f][1.4]- thiazepin	(16d)	117° ^{b)} 27	$C_{19}H_{13}NS$ (287.3)	Ber. 79.40 Gef. 79.29	4.56 4.53	4.88 4.40
8-Phenylmercapto-2.4-diphenyl- chinazolin	(17d)	182° 42	$C_{26}H_{18}N_2S$ (390.5)	Ber. 79.97 Gef. 79.70	4.65 4.63	7.17 6.41

a) Als *Pikrat* isoliert und mit dem *Pikrat* einer authent. Probe³³⁾ identifiziert.

b) Lit.³³⁾: 117–118°.

2-Phenyl-4H-3.1-benzoxazinium-(1)-tetrafluoroborat (18a): 1.11 g (5 mMol) **8** wurden in 5 ccm absol. *Benzonitril* bei 45° thermolysiert. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das Reaktionsgemisch mit absol. Äther behandelt. Das so gefällte Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und mit wenig Äther gewaschen; es war analysenrein. Ausb. 2.10 g (71%) **18a**; Schmp. 181–185°. Zum Strukturbeweis wurde **18a** in die freie Base übergeführt, Schmp. 88° (Lit.³⁴⁾: 88–90°).

Analog wurde **8** mit *Acetonitril*, *Chloracetonitril* und *Methylrhodanid* zu **18b–d** umgesetzt (s. Tab. 5).

³²⁾ R. Higginbottom und H. Suschitzky, J. chem. Soc. [London] 1962, 2367.

³³⁾ J. O. Jilek, K. Pelz, D. Pavlickova und M. Protiva, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 1676 (1965).

³⁴⁾ B. Witkop, J. B. Patrick und H. M. Kissman, Chem. Ber. 85, 949 (1952).

Tab. 5. 2-Substituierte 4*H*-3.1-Benzoxazinium-(1)-tetrafluoroborate **18a–d**

-4 <i>H</i> -3.1-benzoxazinium-(1)- tetrafluoroborat	Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
2-Phenyl- (18a)	181–185° 71	C ₁₄ H ₁₂ NO]BF ₄ (297.0)	Ber. 56.18 Gef. 56.51	4.01 4.05	4.68 4.64
2-Methyl- (18b)	150–155° 61	C ₉ H ₁₀ NO]BF ₄ (235.0)	Ber. 45.96 Gef. 45.72	4.08 4.29	5.96 6.19
2-Chlormethyl- (18c)	155–158° 57	C ₉ H ₉ ClNO]BF ₄ (269.4)	Ber. 40.14 Gef. 39.67	3.37 3.71	5.20 5.01
2-Methylmercapto- (18d)	— 59	C ₉ H ₁₀ NOS]BF ₄ (267.1)	Ber. 40.65 Gef. 40.18	3.75 4.02	5.24 5.26

[9/72]