

Untersuchungen zur Chemie von Isoindolen und Isoindoleninen, XXVII¹⁾**2-Alkyl-2H-dibenz[e,g]isoindole: Synthese, Eigenschaften, Reaktionen**

Richard P. Kreher* und Thomas Hildebrand

Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Dortmund,
Otto-Hahn-Straße, Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 25. Juni 1987

Die tetracyclischen Hetarene **6** sind nach dem *N*-Oxid-Verfahren einfach aus 9,10-Bis(brommethyl)phenanthren (**3**) präparativ dreistufig zugänglich. Durch die zweifache Anellierung wird die Reaktivität des zentralen 2*H*-Isoindol-Systems abgeschwächt. Cycloaddition tritt sowohl mit aktivierten Alkinen als auch mit Arinen ein. Die Hetarene **6** sind mit Trifluoressigsäure protonierbar und durch S_E-Reaktion mit Arenediazonium-tetrafluorboraten substituierbar.

Studies on the Chemistry of Isoindoles and Isoindolenines, XXVII¹⁾. — 2-Alkyl-2*H*-dibenz[e,g]isoindoles; Synthesis, Properties, Reactions

The tetracyclic hetarenes **6** are easily accessible via the *N*-oxide route starting with 9,10-bis(bromomethyl)phenanthrene (**3**) in a three-step procedure. The twofold annelation reduces the diene reactivity of the central 2*H*-isoindole system. Cycloaddition occurs as well with activated alkynes as with arynes. The hetarenes **6** can be protonated with trifluoroacetic acid and substituted by reaction with arenediazonium tetrafluoroborates.

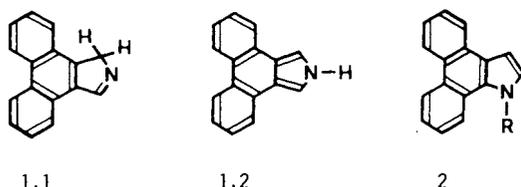
Nach quantenchemischen Rechnungen^{2,3)} sind 2*H*-Dibenz[e,g]isoindole (**1,2**) stabile tetracyclische Hetarene; für die Stabilisierung dürfte die zweifache angulare Anellierung maßgeblich sein. Der Anellierungstyp wirkt sich auf die Molekülparameter der isomeren *N*-Heterocyclen **1** und **2** wesentlich geringer aus als zwischen 2*H*-Isoindol und 1*H*-Indol. Die Differenz zwischen den berechneten Resonanzenergien für **2** ($E_R = 51.2$ kcal/mol) und für **1** ($E_R = 46.8$ kcal/mol) beträgt nur 4.4 kcal/mol.

Aufwand ist durch die Gewinnung der Synthesewenigprodukte vorgegeben.

Zur Herstellung der 2-Alkyl-2,3-dihydro-1*H*-dibenz[e,g]isoindole (**4**) wird 9,10-Bis(brommethyl)phenanthren (**3**, X = Br)¹⁰⁾ mit den primären Alkylaminen (Alkyl = *tert*-Butyl, Benzyl) umgesetzt. Die Cyclisierung wird durch die anellierte Benzoiden Systeme nicht verhindert; die Bedingungen (Dichlormethan/Ethyl-diisopropylamin oder Ethanol/K₂CO₃) müssen auf die Reaktivität der Cyclisierungskomponenten abgestimmt werden, um zufriedenstellende Ausbeuten (65–75%) zu garantieren. Der Ringschluß wird durch die ¹H-NMR-Spektren bekräftigt; für die cyclischen Methylengruppen ist das 4H-Singulett bei $\delta = 4.46–4.53$ kennzeichnend. Die Tieffeldverschiebung verglichen mit den 2-Alkyl-2,3-dihydro-1*H*-isoindolen ($\delta = 4.03–4.15$) entspricht den Erwartungen¹¹⁾.

Die thermisch stabilen 2-Alkyl-2,3-dihydro-1*H*-dibenz[e,g]isoindole (**4**) lassen sich mit 60proz. Wasserstoffperoxid-Lösung in Chloroform/Methanol (3 d/Raumtemp.) in die kristallinen *N*-Oxide **5a** und **5b** (Ausb. 78–86%) überführen; diese sind als Peroxyhydrate isolierbar und charakterisierbar. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen das zu erwartende Aufspaltungsmuster für die cyclischen CH₂-Gruppen mit AB-Signalen bei $\delta_A = 5.07–5.11$ und $\delta_B = 5.35–5.51$ ($J = 13.6–14.1$ Hz); die Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden der 2-Alkyl-2,3-dihydro-1*H*-isoindolin-*N*-oxide^{11,12)} ist ausgezeichnet.

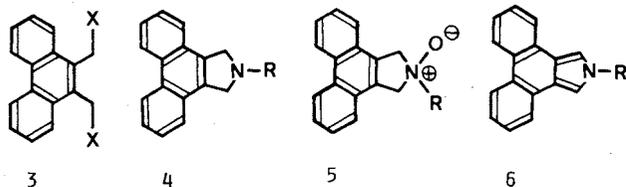
Die 2-Alkyl-2,3-dihydro-1*H*-dibenz[e,g]isoindolin-*N*-oxide **5a, b** werden mit Acetanhydrid/Triethylamin zur Aromatisierung in Chloroform (15 min/0°C und 1–3 h/Raumtemp.) umgesetzt. Durch *O*-Acetylierung der *N*-Oxide **5** wird die 1,2-Eliminierung von Essigsäure ermöglicht und die intermediäre Bildung von 2-Alkyl-1*H*-dibenz[e,g]isoindolinum-acetaten eingeleitet; unter den basischen Bedingungen erfolgt CH-Deprotonierung. Die thermisch stabilen tetra-



Das anellierte NH-Isoindol **1.2** wurde erstmals von Shields und Bornstein⁴⁾ durch basen-induzierte 1,2-Eliminierung über das tautomere 1*H*-Dibenz[e,g]isoindol (**1.1**) hergestellt. Die Reaktivität des *o*-chinoiden NH-Hetarens **1.2** gegenüber CC-Dienophilen ist deutlich abgeschwächt; die Stabilität der 2*H*-Form **1.2** entspricht den quantenchemischen Berechnungen³⁾. Nach Befunden von Rettig und Wirz⁵⁾ ist 2-Methyl-2*H*-dibenz[e,g]isoindol (**6**, R = CH₃) gleichfalls isolierbar und kristallisierbar; die Herstellung wurde bisher nicht im präparativen Maßstab beschrieben. 1,2,3-Triphenyl-2*H*-dibenz[e,g]isoindol ist nach einem reduktiven Verfahren erhältlich und bemerkenswert stabil^{6,7)}.

Trotz dieser Befunde fehlt ein allgemeines und praktikables Herstellungsverfahren für die tetracyclischen Hetarene **6** mit R = Alkyl. Zum Studium der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften wurden von uns repräsentative 2-Alkyl-2*H*-dibenz[e,g]isoindole (**6**, R = *tert*-Butyl, Benzyl) über die *N*-Oxid-Route^{8,9)} synthetisiert. Der präparative

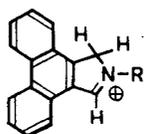
cyclischen Hetarene **6a** und **b** sind mit ausgezeichneten Ausbeuten (70–80%) in kristalliner Form isolierbar. Die Eliminierungsrichtung wird durch den Benzylrest nicht umgekehrt; sterische Effekte am anellierten 5-Ring sind anscheinend wirksamer als externe elektronische Stabilisierungsmöglichkeiten.



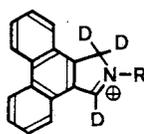
a: R = *tert*-Butyl

b: R = Benzyl

Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal für die Protonen in 1,3-Stellung bei $\delta = 7.63$ ist für **6a** mit R = *tert*-Butyl deutlich separiert. Die gleiche Feststellung gilt für die Signalpaare bei $\delta = 8.03$ (2H, 4- und 11-H) sowie 8.44 (2H, 7- und 8-H); diese Zuordnungen wurden durch Spektrensimulation gestützt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6b** ist weniger übersichtlich; auffällig ist das 2H-Singulett bei $\delta = 5.34$ für die CH_2 -Gruppe des Benzylrestes sowie das Singulett bei $\delta = 7.44$ für die Protonen 1- und 3-H. Das 2H-Benz[*e,g*]isoindol **6a** liegt in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in der protonierten 1H-Form **7.1** vor; in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ tritt vollständiger H/D-Austausch in 1,3-Stellung ein. Die Protonierung der 1-Position folgt unmittelbar aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit einem Dublett bei $\delta = 5.88$ ($J_{1,3} = 2.0$ Hz; 2H) und einem Triplet bei $\delta = 9.89$ ($J_{3,1} = 2.0$ Hz; 1H). Die Onium-Struktur ergibt sich mittelbar aus der Tieffeldverschiebung des 9H-Singulett für die *tert*-Butyl-Gruppe ($\Delta\delta \approx 0.28$); **6b** mit R = Benzyl ist gleichfalls reversibel protonierbar.



7.1



7.2

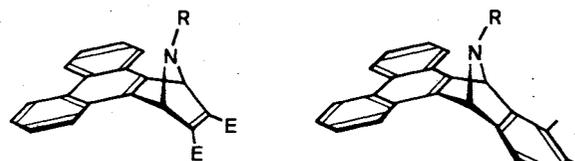
Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6a,b** in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ belegen die Existenz von 1H-Benz[*e,g*]isoindolium-Ionen (**7.1**) und stützen den Mechanismus der Acetolyse der *N*-Oxide **5**.

Die kinetische Reaktivität der tetracyclischen Hetarene **6** gegenüber aktivierten CC-Dienophilen wird durch die zweifache angulare Anellierung beträchtlich vermindert. Cycloadditionen mit *N*-Alkylmaleinimiden (Alkyl = Methyl) sind unter den üblichen Bedingungen spektroskopisch und analytisch nicht nachweisbar; in dieser Hinsicht bestehen Gemeinsamkeiten mit 2-*tert*-Butyl-2H-benz[*e*]isoindol⁽¹¹⁾.

Das heterocyclische Dien-System von **6a,b** spricht auf aktivierte Alkine an. Die Umsetzung des 2-*tert*-Butyl-2H-dibenz[*e,g*]isoindols (**6a**) mit Ethindicarbonsäure-dimethylester in Chloroform (3 d/Raumtemp.) verläuft einheitlich und liefert ausschließlich ein 1:1-Addukt **8a**. Das $^1\text{H-NMR}$ -

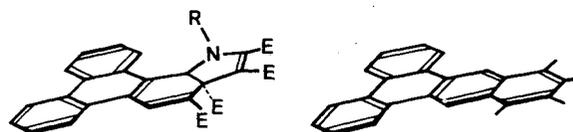
Spektrum belegt die symmetrische Molekülstruktur durch das Schlüsselsignal bei $\delta = 5.93$ für die Brückenkopfprotonen. Durch die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl-Gruppe werden Folgeumwandlungen unterdrückt. 2-Benzyl-2H-dibenz[*e,g*]isoindol (**6b**) reagiert mit Ethindicarbonsäure-dimethylester ähnlich; der Benzylrest läßt aber Folgereaktionen zu. Neben dem 1:1-Cycloaddukt **8b** ($\delta = 5.63$; s, 2H, N-CH) entsteht dabei das 1:2-Isomerisierungsprodukt **9**; das Produktverhältnis ist zeitabhängig; mit der Reaktionsdauer steigt der Anteil des 1:2-Isomerisierungsproduktes **9** erheblich an. Additions-Isomerisierungsreaktionen sind von 2-Alkyl-2H-isoindolen bekannt^(13,14), so daß ein Rückgriff auf spektroskopische Vergleichsdaten und chemische Vergleichsbefunde möglich ist.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** entspricht das Schlüsselsignal bei $\delta = 6.41$ (s; 1H, N-CH) der CH-Gruppe neben dem Heteroatom und das 1H-Singulett bei $\delta = 8.58$ dem Proton in der Anellierungsposition. Die Rotation des Benzylrestes ist anscheinend eingeschränkt; diese Feststellung resultiert aus einem AB-Signal bei $\delta_A = 3.92$ und $\delta_B = 4.03$ ($J_{AB} = 15.7$ Hz). Das Massenspektrum unterstützt durch den Molekülpeak $m/z = 592$ die 1:2-Stöchiometrie und weist Fragmentensignale ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$, sowie C_7H_7^+) durch Abspaltung des Benzylrestes auf.



8 a: R = *tert*-Butyl 10

b: R = Benzyl



9

11

b: R = Benzyl

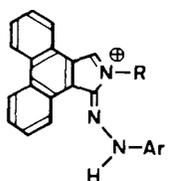
Arine sind ideale Reaktionspartner zum Nachweis der heterocyclischen Dien-Reaktivität. Zur Erzeugung ist die Reaktion von 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetramethylbenzol mit Methylolithium in Tetrahydrofuran/Ether bei -100°C geeignet. Die Cycloaddition wird für R = *tert*-Butyl durch die Isolierung eines 1:1-Adduktes **10a** (Ausb. 75%) demonstriert. Die Interpretation des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist einfach und eindeutig.

Der Benzylrest toleriert einerseits die Cycloaddition zum 1:1-Addukt **10b** (Ausb. 41%) und bewirkt andererseits eine 1,4-Eliminierung und Aromatisierung zum pentacyclischen Aren **11** (Ausb. 43%). Die Massenspektren der isolierten Umwandlungsprodukte liefern Anhaltspunkte für die Bildung von **10b** und **11**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigen die getroffenen Zuordnungen; die symmetrische Molekülstruktur des 1:1-Cycloadduktes **10b** ($\delta = 5.70$, s; 2H, N-CH,

und 3.67, s; 2H, N-CH₂) wird ebenso belegt wie die symmetrische Substitution des pentacyclischen Arens **11** ($\delta = 2.50, 2.84, s; 6H, 2CH_3$, und 9.26, s; 2H, 9-, 14-H).

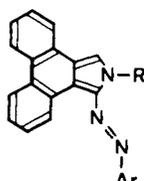
Die kinetische Reaktivität der tetracyclischen Hetarene ermöglicht S_E-Reaktionen mit Arendiazonium-tetrafluoroboraten, die in der Reihe der 2*H*-Isoindole¹³) bisher zu den Ausnahmen gehören. Die 2-Alkyl-2*H*-dibenz[*e,g*]isoindole (**6**) bilden mit 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluoroborat in Aceton bei 0°C kristallisierbare 2-Alkyl-1-(4-nitrophenylhydrazono)-1*H*-dibenz[*e,g*]isoindolium-tetrafluoroborate (**12**). Für R = Benzyl lassen sich die spektroskopischen Besonderheiten auf konformative Unterschiede zurückführen.

Die substituierten 1*H*-Dibenz[*e,g*]isoindolium-tetrafluoroborate **12** ergeben mit 2 N NaOH die intensiv farbigen und kristallinen 1-(4-Nitrophenylazo)-2*H*-dibenz[*e,g*]isoindole **13a, b** mit zufriedenstellenden Ausbeuten (61–97%).



12

a: R = *tert*-Butyl
b: R = Benzyl



13

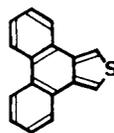
Das ¹H-NMR-Spektrum des 1-Arylazo-hetarens **13a** liefert schlüssige Hinweise für die Monosubstitution durch 1H-Signale bei $\delta = 8.36$ (s; 3-H) und 10.07 (m_c; 11-H). Der elektronische Einfluß der Azo-Gruppe auf die chemische Verschiebung der flankierenden Protonen am 5- und 6-Ring ist auffällig und wird durch grundlegende Beobachtungen im Fall des 2-*tert*-Butyl-2*H*-isoindols^{9d,11}) abgesichert. In CF₃CO₂D liegt die *N*-deuterte Form von **12a** vor; die Tieffeldverschiebung für das 1H-Signal des Protons in 3-Stellung ($\delta = 9.64$) entspricht den Erwartungen und wird durch die Positivierung des 5-Ringes verursacht. Im UV-Spektrum liegt das langwellige Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 506$ nm.

Nach diesen Ergebnissen sind die eingesetzten CC-Dienophile einerseits optimale Reaktionspartner, um die differenzierte Reaktivität von *o*-chinoiden Hetarenen qualitativ nachzuweisen. Mit dem gleichen Konzept dürfte es andererseits möglich sein, relative Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln und eine allgemeine Reaktivitätsskala zu erstellen; für beide Ziele sollten die verwendeten CC-Dienophile wertvolle chemische Diagnostika sein.

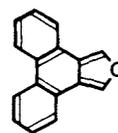
Zusammenfassung

Die *N*-Oxid-Route eröffnet einen akzeptablen Zugang zu den tetracyclischen *N*-Hetarenen **6**. Die isoelektronischen S- und O-Heterocyclen **14** und **15** sind gleichfalls bekannt und haben ähnliche Eigenschaften. Während für Phenanthro[9,10-*c*]thiophen (**14**) konventionelle Herstellungsverfahren existieren^{15,16}), wurde Phenanthro[9,10-*c*]furan (**15**) für spek-

troscopische Untersuchungen nach einem Pyrolyseverfahren gewonnen¹⁷); daneben ist eine spezielle Bildungsweise bekannt¹⁸).



14



15

Die thermische und kinetische Stabilität der 2*H*-Dibenz[*e,g*]isoindole (**6**) entspricht den theoretischen Voraussagen. Der Anellierungstyp wirkt sich durch die symmetrische zweifache Fusionierung tatsächlich nur graduell auf die chemischen Eigenschaften der isomeren tetracyclischen Hetarene **1** und **2** aus.

Die berechneten Molekülparameter^{2,3}) des anellierten 5-Ringes stimmen mit den korrespondierenden Werten für Pyrrol weitgehend überein. Die Elektronendichte in 1,3-Stellung ist verglichen mit den Positionen des 2*H*-Isoindols abgeschwächt; übereinstimmend damit sind S_E-Reaktionen mit moderaten Elektrophilen möglich. Die dienophile Reaktivität ist beträchtlich verringert, bleibt aber als chemisches Unterscheidungsmerkmal erhalten.

Nach Befunden von Shields, Bornstein et al.¹⁵) geht das *o*-chinoiden S-Hetaren **14** unter forcierten Bedingungen eine Cycloadditionsreaktion mit *N*-Phenylmaleinimid ein; bei der minimalen Cycloadditionstendenz von Thiophen¹⁹) ist dieser Befund überraschend. Lin und Hart²⁰) haben mit *N*-Bromsuccinimid in polaren Solventien eine Substitutionsreaktion in 1,3-Stellung nachgewiesen; die gleiche Umwandlung wird mit überschüssigem Brom in Chloroform erreicht. Im Gegensatz zu Benzo[*c*]furan sind von dem *o*-chinoiden O-Hetaren **15** keine Reaktivitätsstudien bekannt.

Für die graduellen Unterschiede zwischen Phenanthro[9,10-*c*]thiophen (**14**) und den 2*H*-Dibenz[*e,g*]isoindolen (**6**) dürften hauptsächlich sterische Faktoren – wie die Substitution des Heteroatoms durch Alkylgruppen – verantwortlich sein. Die signifikanten Eigenschaften der *o*-chinoiden 2*H*-Isoindole bleiben zwar generell erhalten, werden aber durch die zweifache Benzo-Anellierung deutlich verändert, und zwar bei Cycloadditionsreaktionen abgeschwächt bzw. bei elektrophilen Substitutionsreaktionen verstärkt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat 510 Büchi oder Kofler-Heiztischmikroskop (Thermovar HT 1 B 11, Reichert), unkorrigiert. – ¹H-NMR: EM 360 A (Varian); AM 300 (Bruker), TMS interner Standard. – ¹³C-NMR: AM 300 (75 Hz; Bruker). – IR: Modelle 457 und 577 (Perkin Elmer); Modell PU 9706 (Philips), KBr-Preßlinge. – UV-VIS: Cary 17 D (Varian). – MS: CH-7 (Atlas MAT); 8230 (Finnigan).

Die Analysesubstanzen wurden 24 h bei Raumtemp. und 5 · 10⁻³ Torr über P₂O₅/Paraffin getrocknet. Die Elementaranalysen wurden in den gemeinsamen Einrichtungen, Uni Dortmund, durchgeführt.

9,10-Bis(brommethyl)phenanthren (**3**, X = Br) wird durch Umsetzung von 9,10-Dimethylphenanthren¹⁰⁾ mit *N*-Bromsuccinimid in Gegenwart katalytischer Mengen Azobis(isobutyronitril) (an Stelle von Dibenzoylperoxid) gewonnen; Ausb. 68% mit Schmp. 230–232°C und 23% mit Schmp. 229–231°C (Lit.¹⁰⁾ Ausb. 82%, Schmp. 231.5–232°C).

2-Alkyl-2,3-dihydro-1H-dibenz[e,g]isoindole (**4**)

2-tert-Butyl-2,3-dihydro-1H-dibenz[e,g]isoindol (**4a**): 14.5 g (39.8 mmol) **3**, X = Br, werden in 120 ml wasserfreiem Dichlormethan mit 1.7 ml (1.2 g, 16 mmol) tert-Butylamin und 5.7 ml (4.2 g, 33 mmol) Ethyldiisopropylamin unter Rückfluß erhitzt; der Reaktionsverlauf wird durch DC kontrolliert [Al₂O₃, Laufmittel *n*-Hexan/Essigester (8:1)]. Nach 3 h setzt man 1.7 ml (1.2 g, 16 mmol) tert-Butylamin zu und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemp. abgekühlt und mit dreimal 30 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase trocknet man mit MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Ausb. 9.9 g (90%) **4a**: das braune Öl wird aus 80 ml 2-Propanol umkristallisiert und der abfiltrierte Niederschlag 2 h i. Vak. getrocknet. Ausb. 8.3 g (76%) kristallines **4a** mit Schmp. 124–125°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.30 [s; 9H, C(CH₃)₃], 4.53 (s; 4H, CH₂), 7.58 (m; 2H, 5,10-H), 7.61 (m; 2H, 6,9-H), 7.74 (m; 2H, 4,11-H), 8.68 (m; 2H, 7,8-H). – IR (KBr): ν = 2980, 1450, 1375, 1255, 1245, 1220, 765, 735 cm⁻¹. – MS (70 eV, 120°C): *m/z* (%) = 275 (8, M⁺), 273 (30), 261 (28), 260 (84, M⁺ – CH₃), 218 (44, M⁺ – C₄H₉), 217 (100), 216 (32), 205 (28), 204 (31), 203 (28), 191 (30), 190 (23), 189 (67), 58 (47, C₄H₁₀), 56 (25).

C₂₀H₂₁N (275.4) Ber. C 87.23 H 7.69 N 5.09
Gef. C 87.39 H 7.88 N 4.87

2-Benzyl-2,3-dihydro-1H-dibenz[e,g]isoindol (**4b**): 10.0 g (27.5 mmol) **3**, X = Br, und 3.57 ml (3.50 g, 32.7 mmol) Benzylamin werden mit 4.00 g (28.9 mmol) K₂CO₃ in 250 ml wasserfreiem Ethanol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. filtriert man den Niederschlag ab und engt das Filtrat bis zur Trockne ein. Die Lösung des Feststoffs in 200 ml Chloroform wird mit dreimal 50 ml Wasser extrahiert, die abgetrennte organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert; Ausb. 1.03 g (12%) verunreinigtes **4b**. Der abfiltrierte Niederschlag wird in 1 l Chloroform aufgenommen und die Lösung mit zweimal 50 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase trocknet man mit MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab; Ausb. 15.0 g (> 100%) verunreinigtes **4b**. Die Suspension der beiden Fraktionen in 150 ml Chloroform wird unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und der Niederschlag 2 h i. Vak. getrocknet; Ausb. 5.46 g (64%) **4b** mit Schmp. 151–153°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.13 (s; 2H, CH₂C₆H₅), 4.46 (s; 4H, CH₂), 7.30–7.53 (m; 5H, Ph), 7.58 (m; 2H, 5,10-H), 7.63 (m; 2H, 6,9-H), 7.69 (m; 2H, 4,11-H), 8.70 (m; 2H, 7,8-H). – IR (KBr): ν = 1460, 1430, 1250, 1225, 765, 740, 725 cm⁻¹. – MS (70 eV, 150°C): *m/z* (%) = 310 (18), 309 (76, M⁺), 308 (100), 218 (36), 217 (19), 204 (17), 203 (17), 191 (16), 91 (8, C₆H₅CH₂⁺).

C₂₃H₁₉N (309.4) Ber. C 89.28 H 6.19 N 4.53
Gef. C 89.13 H 6.25 N 4.68

2-Alkyl-2,3-dihydro-1H-dibenz[e,g]isoindol-N-oxide (**5**)

2-tert-Butyl-2,3-dihydro-1H-dibenz[e,g]isoindol-N-oxid (**5a**): 8.0 g (29 mmol) **4a** werden in 80 ml Methanol und 85 ml Chloroform mit 10 ml (ca. 200 mmol) 60proz. Wasserstoffperoxidlösung 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 3 g K₂CO₃ rührt man 12 h, fügt 50 ml Wasser zu und destilliert die organischen Lösungsmittel i. Vak. ab. Die wäßrige Phase extrahiert man mit dreimal 30 ml Chloroform, trocknet die organische Phase mit MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Den öligen

Rückstand – 11.0 g (> 100%) – versetzt man mit 20 ml Ether, filtriert den Niederschlag ab und trocknet 12 h i. Vak. über P₂O₅. Ausb. 8.2 g (86%) **5a**; das Monoperhydrat hat den Zers.-P. 127°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.64 [s; 9H, C(CH₃)₃], AB-Signal (δ_A = 5.07, δ_B = 5.51, J = 14.1 Hz; 4H, CH₂), 7.58–7.69 (m; 6H, 4,5,6,9,10,11-H), 8.68–8.70 (m; 2H, 7,8-H). – IR (KBr): ν = 3400, 1460, 1450, 1255, 765, 745 cm⁻¹. – MS (70 eV, 120°C): *m/z* (%) = 292 (1, M⁺), 273 (1, M⁺ – H₂O), 219 (26), 218 (16), 217 (15), 85 (46), 83 (63), 70 (15), 69 (18), 57 (100, C₄H₅⁺), 56 (52), 47 (51), 43 (80).

C₂₀H₂₁NO (291.4) Ber. C 82.44 H 7.26 N 4.81
C₂₀H₂₁NO · H₂O₂ (325.4) Ber. C 73.82 H 4.32 N 7.12
Gef. C 73.62 H 4.46 N 6.97

2-Benzyl-2,3-dihydro-1H-dibenz[e,g]isoindol-N-oxid (**5b**): 8.00 g (25.9 mmol) **4b** werden in 150 ml Chloroform und 360 ml Methanol mit 50 ml (ca. 1.0 mol) 60proz. Wasserstoffperoxidlösung 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 5 g K₂CO₃ rührt man 1 d, verdünnt mit 50 ml Wasser und konzentriert i. Vak. Das wäßrige Konzentrat wird mit dreimal 50 ml Chloroform extrahiert, die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert; Ausb. 10.1 g (> 100%) verunreinigtes **5b**. Das gelbe Öl nimmt man in 6 ml Chloroform auf und tropft die Lösung in 200 ml Ether. Der Niederschlag wird abfiltriert und 24 h i. Vak. über P₂O₅ getrocknet; Ausb. 6.81 g (78%) farbloses **5b** mit Schmp. 145°C; der H₂O₂-Gehalt beträgt 0.6 mol. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.72 (s; 2H, CH₂C₆H₅), AB-Signal (δ_A = 5.11, δ_B = 5.35, J = 13.6 Hz; 4H, CH₂), 7.40–7.74 (m; 11H, Aromaten-H), 8.73 (m; 2H, 7,8-H). – IR (KBr): ν = 1460, 1450, 1250, 920, 810, 795, 770, 760, 750, 740, 720, 710 cm⁻¹. – MS (70 eV, 150°C): *m/z* (%) = 325 (1, M⁺), 307 (14, M⁺ – H₂O), 233 (22, M⁺ – C₇H₈), 219 (14), 218 (32), 217 (41), 216 (22), 204 (27), 203 (16), 198 (31), 91 (100, C₇H₇⁺), 77 (12), 65 (16), 52 (14).

C₂₃H₁₉NO (325.4) Ber. C 84.89 H 5.89 N 4.30
C₂₃H₁₉NO · 0.6 H₂O₂ (345.8) Ber. C 79.88 H 5.89 N 4.05
Gef. C 79.95 H 5.77 N 4.14

2-Alkyldibenz[e,g]isoindole (**6**)

2-tert-Butyl-2H-dibenz[e,g]isoindol (**6a**): 2.00 g (6.41 mmol) **5a** · H₂O₂ und 3.94 ml (2.86 g, 28.3 mmol) Triethylamin werden in 50 ml wasserfreiem Chloroform unter Argon mit 1.34 ml (1.45 g, 14.1 mmol) Acetanhydrid bei 0°C innerhalb 10 min versetzt. Nach Rühren – 15 min bei 0°C und 60 min bei Raumtemp. – extrahiert man die organische Phase mit dreimal 30 ml Wasser, trocknet mit MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab; Ausb. 2.08 g (> 100%) **6a**. Das braune Öl wird aus 25 ml 2-Propanol umkristallisiert, der Niederschlag abfiltriert und 2 h i. Vak. getrocknet; Ausb. 1.40 g (80%) farblose Kristalle mit Schmp. 144°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.71 [s; 9H, C(CH₃)₃], ABCD-Signal (δ_A = 8.03, J_{AB} = 7.09, J_{AC} = 1.4, J_{AD} = 0.5 Hz; 2H, 4,11-H). – δ_B = 7.46, J_{BC} = 6.8, J_{BD} = 1.4 Hz; 2H, 5,10-H). – δ_C = 7.41, J_{CD} = 8.5 Hz; 2H, 6,9-H). – δ_D = 8.44; 2H, 7,8-H), 7.63 (s; 2H, 1,3-H). – ¹H-NMR (CF₃CO₂H, 300 MHz): δ = 1.97 [s; 9H, C(CH₃)₃], 5.88 (d, J_{1,3} = 2.0 Hz; 2H, CH₂), 7.83–8.04 (m; 4H, 5,6,9,10-H), 8.16 (m; 1H, 11-H), 8.38 (m; 1H, 4-H), 8.87 (m; 1H, 8-H), 8.90 (m; 1H, 7-H), 9.89 (t, J_{3,1} = 2.0 Hz; 1H, 3-H). – ¹H-NMR (CF₃CO₂D, 300 MHz): δ = 1.97 [s; 9H, C(CH₃)₃], 7.83–8.04 (m; 4H, 5,6,9,10-H), 8.16 (m; 1H, 11-H), 8.38 (m; 1H, 4-H), 8.87 (m; 1H, 8-H), 8.90 (m; 1H, 7-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 31.07 [q, C(CH₃)₃], 56.01 [s, C(CH₃)₃], 110.18 (d, C-1,3), 119.22 (s, C-3a,11b), 122.83 (d, C-5,10), 123.50 (d, C-6,9), 124.57 (d, C-4,11), 126.72 (d, C-7,8), 128.51, 128.71 (d, C-3b,7a,7b,11a). – IR (KBr): ν = 3000, 1380, 1235, 1225, 1180, 1120, 770, 740 cm⁻¹. – UV (CH₃OH): λ_{max} (lg ε) = 218 nm (4.34), 256 (4.72, sh), 264 (4.87), 277

(4.10, sh), 289 (4.05), 327 (3.56), 338 (3.57, sh). — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 218 nm (4.34), 257 (4.70, sh), 264 (4.83), 288 (4.07, sh), 325 (3.57), 338 (3.55, sh). — MS (70 eV, 130°C): m/z (%) = 273 (26, M⁺), 218 (21), 217 (100, M⁺ - C₄H₈), 216 (27, M⁺ - C₄H₉), 189 (32), 57 (13, C₄H₇⁺).

C₂₀H₁₉N (273.4) Ber. C 87.87 H 7.01 N 5.12
Gef. C 87.99 H 6.88 N 5.05

2-Benzyl-2H-dibenz[e.g]isoindol (**6b**): 3.00 g (8.90 mmol) **5b** · 0.6 H₂O₂ und 3.60 ml (4.96 g, 35.6 mmol) Triethylamin werden in 100 ml wasserfreiem Chloroform unter Argon mit 1.68 ml (1.82 g, 17.8 mmol) Acetanhydrid bei 0°C innerhalb 10 min versetzt. Nach Rühren — 15 min bei 0°C und 3.5 h bei Raumtemp. — extrahiert man die Lösung mit fünfmal 30 ml Wasser, trocknet die organische Phase mit MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab; Ausb. 2.63 g (96%) **6b** mit Schmp. 140–145°C. 2.60 g Rohprodukt filtriert man zur Reinigung adsorptiv (Kieselgel, Elutionsmittel Dichlormethan), konzentriert das Eluat und trocknet den Rückstand 2 h i. Vak.; Ausb. 1.75 g (68%), Schmp. 177–179°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 5.34 (s; 2H, CH₂C₆H₅), 7.17–7.38 (m; 5H, Ph), ABCD-Signal (δ_A = 7.98, J_{AB} = 7.3, J_{AC} = 1.5, J_{AD} = 0.3 Hz; 2H, 4,11-H. — δ_B = 7.45, J_{BC} = 7.0, J_{BD} = 1.6 Hz; 2H, 5,10-H. — δ_C = 7.42, J_{CD} = 7.6 Hz; 2H, 6,9-H. — δ_D = 8.45; 2H, 7,8-H), 7.44 (s; 2H, 1,3-H). — ¹H-NMR (CF₃CO₂H, 300 MHz): δ = 5.47 (s breit; 2H, CH₂), 5.56 (s; 2H, CH₂), 7.67–8.46 (m; 13H, Aromaten-H), 9.65 (s breit; 1H, CH). — ¹H-NMR (CF₃CO₂D, 300 MHz): δ = 5.56 (s; 2H, CH₂), 7.65–8.46 (m; 13H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 54.47 (t, CH₂), 113.75 (d, C-1,3), 120.22 (s, C-3a,11b), 123.13 (d, C-5,10), 123.51 (d, C-6,9), 124.84 (d, C-4,11), 126.79, 127.06, 127.90, 128.48, 128.60, 128.80, (d, C-7,8,2',6',4',3b,7a,7b,11a,3',5'), 137.49 (s, C-1'). — IR (KBr): ν = 3000, 1445, 1390, 1230, 1175, 1110, 755, 750, 730, 725 cm⁻¹. — UV (CH₃OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 257 nm (4.58, sh), 265 (4.71), 276 (3.99), 288 (3.93, sh), 325 (3.42), 338 (3.36, sh). — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 257 nm (4.65, sh), 266 (4.77), 289 (4.04, sh), 327 (3.53), 388 (3.47). — MS (70 eV, 150°C): m/z (%) = 308 (20), 307 (68, M⁺), 216 (24, M⁺ - C₇H₇), 189 (19), 92 (16), 91 (100, C₇H₇⁺), 65 (39).

C₂₃H₁₇N (307.4) Ber. C 89.87 H 5.57 N 4.56
Gef. C 90.12 H 5.47 N 4.77

Umsetzungen mit *N*-Methylmaleinimid: 100 mg (0.37 mmol) **6a** werden in 2 ml CDCl₃ mit 82 mg (0.74 mmol) *N*-Methylmaleinimid versetzt. Nach 5 h bei Raumtemp. sind im ¹H-NMR-Spektrum nur die Signale der Edukte erkennbar.

100 mg (0.37 mmol) **6a** werden in 5 ml wasserfreiem Benzol mit 82 mg (0.74 mmol) *N*-Methylmaleinimid 6 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel destilliert man ab und trocknet den Rückstand 2 h i. Vak. Im ¹H-NMR-Spektrum sind nur die Signale der Edukte zu erkennen.

150 mg (0.55 mmol) **6b** werden in 5 ml CDCl₃ mit 78 mg (0.70 mmol) *N*-Methylmaleinimid versetzt. Nach 6 h bei Raumtemp. sind im ¹H-NMR-Spektrum nur die Signale der Edukte zu erkennen.

150 mg (0.55 mmol) **6b** werden in 10 ml wasserfreiem Benzol mit 78 mg (0.70 mmol) *N*-Methylmaleinimid 8 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand 2 h i. Vak. getrocknet. Im ¹H-NMR-Spektrum sind nur die Signale der Edukte erkennbar.

Umsetzungen mit Ethindicarbonsäure-dimethylester

13-tert-Butyl-1,4-dihydro-1,4-iminotriphenylen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**8a**): 120 mg (0.44 mmol) **6a** werden in 5 ml wasserfreiem Chloroform mit 54.0 μ l (62.4 mg, 0.44 mmol) Ethindicarbonsäure-dimethylester 3 d bei Raumtemp. umgesetzt. Das Lö-

sungsmittel destilliert man ab, kristallisiert das gelbe Öl mit 5 ml Ether, filtriert und trocknet den Niederschlag 2 h i. Vak.; Ausb. 120 mg (66%) kristallines **8a** mit Schmp. 147–148°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 1.07 [s; 9H, C(CH₃)₃], 3.77 (s; 6H, CO₂CH₃), 5.93 (s; 2H, 1,4-H), 7.54–7.78 (m; 4H, 6,7,8,11-H), 8.11 (m_c; 2H, 5,12-H), 8.71 (m_c; 2H, 8,9-H). — IR (KBr): ν = 2990, 1755, 1720, 1445, 1270, 1220, 770 cm⁻¹. — MS (70 eV, 30°C): m/z (%) = 415 (9, M⁺), 305 (21), 303 (25), 291 (26), 290 (52), 289 (21), 288 (56), 275 (33), 274 (83), 273 (71), 247 (31), 233 (69), 219 (34), 218 (100), 217 (100), 216 (39), 205 (35), 204 (23), 190 (33), 177 (46), 176 (48), 111 (55), 71 (23), 69 (24), 57 (58, C₄H₉⁺), 55 (27), 45 (26), 43 (41), 41 (44), 39 (30).

C₂₆H₂₅NO₄ (415.5) Ber. C 75.16 H 6.06 N 3.37
Gef. C 75.32 H 6.12 N 3.12

13-Benzyl-1,4-dihydro-1,4-iminotriphenylen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**8b**) und 1-Benzyl-3a,13c-dihydro-1H-phenanthro[9,10-g]indol-2,3,3a,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (**9b**): 240 mg (0.71 mmol) **6b** werden in 20 ml wasserfreiem Chloroform mit 175 μ l (202 mg, 1.42 mmol) Ethindicarbonsäure-dimethylester 5 d bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel destilliert man i. Vak. ab und trennt das ölige Rohprodukt durch Schichtchromatographie [Kieselgel, Elutionsmittel 1360 ml *n*-Hexan/Essigester (1.4:2)] in zwei Fraktionen.

1. Fraktion (R_f = 0.70): 75 mg (23%) **8b** mit Schmp. 172°C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 3.73 (s; 6H, CO₂CH₃), 5.63 (s; 2H, N-CH), 7.26 (m_c; 5H, Ph), 7.37–7.77 (m; 4H, 6,7,10,11-H), 7.95–8.10 (m; 2H, 5,12-H), 8.60–8.83 (m; 2H, 8,9-H). — IR (KBr): ν = 3000, 1730, 1710, 1450, 1285, 1260, 1205, 760 cm⁻¹. — MS (70 eV, 130°C): m/z (%) = 449 (24, M⁺), 308 (26), 307 (100, M⁺ - C₆H₆O₄), 306 (17), 300 (12), 216 (15), 91 (86, C₇H₇⁺), 55 (12), 43 (25).

C₂₉H₂₃NO₄ (449.5) Ber. C 77.49 H 5.16 N 3.12
Gef. C 77.28 H 4.94 N 2.96

2. Fraktion (R_f = 0.50): 286 mg (68%) **9b** mit Schmp. 115–120°C. Zur Reinigung löst man den Feststoff in 1 ml Chloroform und läßt innerhalb von 3 d Pentan eindiffundieren. Der Niederschlag wird abfiltriert und 2 h i. Vak. getrocknet; Ausb. 256 mg (61%), Schmp. 122–124°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.62 (s; 3H, CH₃), 3.67 (s; 3H, CH₃), 3.78 (s; 3H, CH₃), 3.88 (s; 3H, CH₃), AB-Signal (δ_A = 3.92, δ_B = 4.03, J = 15.7 Hz; 2H, CH₂), 6.41 (s; 1H, N-CH), 6.57–6.86 (m; 5H, Ph), 7.50–7.80 (m; 4H, 7,8,11,12-H), 8.17 (m_c; 1H, 6,13-H), 8.33 (m_c; 1H, 6,13-H), 8.58 (s; 1H, 5-H), 8.68 (m_c; 2H, 9,10-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 49.25 (t; CH₂), 51.41, 52.02, 52.80, 53.11 (q; CH₃), 55.32 (s; C-3a), 68.27 (d; C-13c), 103.62 (s), 122.26, 122.97, 123.25, 123.57, 123.94, 126.88, 126.97 (d), 127.16 (s), 127.26, 127.43, 127.47, 127.60, 127.61, 127.63 (d), 127.92, 130.19, 130.81, 131.15 (s), 131.68 (d), 136.48 (s), 153.33 (s), 163.49, 164.52, 166.13, 171.20 (s; C=O). — IR (KBr): ν = 2960, 1750, 1740, 1720, 1460, 1450, 1300, 1275, 1260, 775, 765, 740 cm⁻¹. — MS (70 eV, 60°C): m/z (%) = 592 (13, M⁺), 591 (33), 501 (35), 500 (100, M⁺ - C₇H₈), 468 (11), 91 (83, C₇H₇⁺).

C₃₅H₂₉NO₈ (591.6) Ber. C 71.06 H 4.94 N 2.37
Gef. C 71.12 H 5.21 N 2.25

195 mg (0.634 mmol) **6b** werden in 20 ml Chloroform mit 71 μ l (82 mg, 0.58 mmol) Ethindicarbonsäure-dimethylester 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel destilliert man i. Vak. bei 30°C ab und trennt das ölige Reaktionsprodukt säulenchromatographisch [Kieselgel, Elutionsmittel *n*-Hexan/Essigester (1:1)] in zwei Fraktionen.

1. Fraktion (R_f = 0.58): 184 mg (71%) 1:1-Addukt **8b** mit Schmp. 172°C (Zers.).

2. Fraktion ($R_f = 0.35$): 23 mg (7%) 1:2-Addukt **9b** mit Schmp. 121–122°C.

Umsetzungen mit 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetramethylbenzol und Methylolithium

15-*tert*-Butyl-9,14-dihydro-10,11,12,13-tetramethyl-9,14-iminobenzo[*b*]triphenylen (**10a**): 200 mg (0.73 mmol) **6a** und 107 mg (0.36 mmol) 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetramethylbenzol²¹ werden in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Argon bei –100°C (Ethanol/fl. N₂) innerhalb 2 min mit 1 ml einer 1.4 M Methylolithiumlösung in Diethylether versetzt; die Reaktionsmischung läßt man innerhalb 12 h auf Raumtemp. erwärmen. Die Lösung wird mit 30 ml Wasser hydrolysiert und die etherische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase extrahiert man mit dreimal 30 ml Chloroform, trocknet die vereinigte organische Phase mit MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab; Ausb. 210 mg (> 100%). Das Rohprodukt digeriert man 15 min mit 30 ml Ether, filtriert den Niederschlag ab und trocknet 2 h i. Vak.; Ausb. 110 mg (75%) kristallines **10a** mit Schmp. 215–217°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 0.97$ [s, 18H, C(CH₃)₃], 2.00 (s; 6H, CH₃), 2.38 (s; 6H, CH₃), 5.98 (s; 2H, 9,14-H), 7.53–7.64 (m; 4H, 2,3,6,7-H), 8.06 (m_c; 2H, 1,8-H), 8.64 (m_c; 2H, 4,5-H). – IR (KBr): $\nu = 2990, 1460, 1370, 1230, 1220, 780, 770, 740$ cm⁻¹. – MS (70 eV, 250°C): m/z (%) = 406 (19), 405 (54, M⁺), 390 (9, M⁺ – CH₃), 349 (43), 348 (100, M⁺ – C₄H₉), 335 (26), 334 (91), 333 (11), 322 (41), 321 (43), 319 (18), 167 (14), 57 (6, C₄H₅⁺).

C₃₀H₃₁N (405.6) Ber. C 88.84 H 7.70 N 3.45
Gef. C 88.87 H 7.75 N 3.47

15-Benzyl-9,14-dihydro-10,11,12,13-tetramethyl-9,14-iminobenzo[*b*]triphenylen (**10b**) und 10,11,12,13-Tetramethylbenzo[*b*]triphenylen (**11**): 255 mg (0.83 mmol) **6b** und 249 mg (0.84 mmol) 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetramethylbenzol²¹ werden unter Argon in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran bei –130°C (Ethanol/fl. N₂) eingefroren. 5 ml einer 1.4 M Methylolithiumlösung in Diethylether tropft man innerhalb 5 min zu und läßt die Reaktionsmischung innerhalb 12 h auf Raumtemp. erwärmen. Die violette Lösung wird mit 30 ml Wasser hydrolysiert und die bräunliche etherische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase extrahiert man mit dreimal 30 ml Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Ausb. 510 mg (> 100%); das viskose Produkt wird durch SC (30 g Kieselgel, Elutionsmittel 500 ml Chloroform) in zwei Fraktionen getrennt.

1. Fraktion ($R_f = 0.90$): 120 mg (43%) **11** mit Schmp. 298–300°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 2.50$ (s; 6H, CH₃), 2.84 (s; 6H, CH₃), 7.59–7.68 (m; 4H, 2,3,6,7-H), 8.59 (m_c; 2H, 1,4,5,8-H), 8.80 (m_c; 2H, 1,4,5,8-H), 9.26 (s; 2H, 9,14-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): $\delta = 15.53, 17.68$ (q, CH₃), 118.44, 123.41, 127.14, 127.33 (d, C-1,2,3,4,5,6,7,8,9,14), 126.82, 128.58, 129.97, 130.58, 130.60, 133.50 (s, C-4a, 4b, 8a, 8b, 9a, 10, 11, 12, 13, 13a, 14a, 14b). – IR (KBr): $\nu = 1500, 1460, 1450, 1410, 1390, 880, 865, 765, 730$ cm⁻¹. – UV (*n*-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 198 nm (4.18), 212 (4.10), 224 (4.12), 245 (4.21, sh), 251 (4.31), 263 (4.15), 274 (4.28), 285 (4.59), 297 (4.77), 318 (3.57), 334 (3.61), 350 (3.48), 367 (3.13, sh). – MS (70 eV, 200°C): m/z (%) = 335 (28, M⁺), 334 (100), 319 (24), 303 (10), 289 (7), 167 (16), 44 (23).

C₂₆H₂₂ (334.5) Ber. C 93.37 H 6.63 Gef. C 93.45 H 6.55

2. Fraktion ($R_f = 0.06$): 190 mg (52%); das gelbbraune ölige Produkt kristallisiert nach Anreiben mit 5 ml Ether. Der Niederschlag wird filtriert und 2 h i. Vak. getrocknet. Ausb. 150 mg (41%) **10b** mit Schmp. 223–225°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): $\delta = 1.98$ (s; 6H, CH₃), 2.31 (s; 6H, CH₃), 3.67 (s; 2H, CH₂C₆H₅), 5.70 (s; 2H, N–CH), 7.31–7.71 (m; 9H, 2,3,6,7-H, Ph), 7.92–8.07 (m; 2H, 1,8-

H), 8.53–8.67 (m; 2H, 4,5-H). – IR (KBr): $\nu = 2990, 2920, 1450, 1350, 1230, 795, 750, 720, 695$ cm⁻¹. – MS (70 eV, 200°C): m/z (%) = 440 (20, M⁺), 439 (35), 349 (37), 348 (100, M⁺ – C₇H₇), 322 (44), 321 (85), 289 (20), 91 (100, C₇H₇⁺), 65 (25).

C₃₃H₂₉N (439.6) Ber. C 90.16 H 6.65 N 3.19
Gef. C 90.22 H 6.43 N 3.36

Umsetzungen mit 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat

2-*tert*-Butyl-1-(4-nitrophenylhydrazono)-1H-dibenz[*e,g*]isoindolium-tetrafluorborat (**12a**): 150 mg (0.55 mmol) **6a** werden in 2 ml wasserfreiem Aceton unter Argon bei 0°C mit 130 mg (0.55 mmol) 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat²² in 5 ml wasserfreiem Aceton versetzt. Nach 1 h Rühren bei 0°C filtriert man den Niederschlag ab, wäscht mit 5 ml Ether und trocknet 2 h i. Vak.; Ausb. 230 mg (82%) **12a** als rote Kristalle mit Schmp. 173–175°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu = 1665, 1540, 1520, 1500, 1345, 1280, 1255, 1230, 1155, 1120, 1100, 1070, 1050, 765$ cm⁻¹. – UV (CH₃OH + 1% CF₃CO₂H): λ_{\max} (lg ϵ) = 242 nm (4.41), 286 (3.91, sh), 308 (3.68, sh), 475 (4.15, sh), 502 (4.19).

C₂₆H₂₃BF₄N₄O₂ (510.3) Ber. C 61.20 H 4.54 N 10.98
Gef. C 61.35 H 4.32 N 10.91

2-*tert*-Butyl-1-(4-nitrophenyldiazenyl)-2H-dibenz[*e,g*]isoindol (**13a**): 200 mg (0.39 mmol) **12a** werden in 20 ml Chloroform bei Raumtemp. unter Argon mit 10 ml 2 N NaOH versetzt. Nach 2 h Rühren trennt man die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit dreimal 30 ml Chloroform. Die kombinierte organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand 2 h i. Vak. getrocknet; Ausb. 160 mg (97%) **13a** als schwarze Kristalle mit Schmp. 280–281°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 1.99$ [s; 9H, C(CH₃)₃], 7.54–7.71 (m; 4H, 5,6,9,10-H), 7.96–8.41 (m; 4H, Ph), 8.16 (m_c; 1H, 4-H), 8.36 (s; 1H, 3-H), 8.61 (m_c; 1H, 7,8-H), 8.64 (m_c; 1H, 7,8-H), 10.07 (m_c; 1H, 11-H). – ¹H-NMR (CF₃CO₂D, 300 MHz): $\delta = 2.20$ [s; 9H, C(CH₃)₃], 7.77–8.55 (m; 4H, Ph), 7.88–8.05 (m; 4H, 5,6,9,10-H), 8.43 (m_c; 1H, 4-H), 8.59 (m_c; 1H, 11-H), 8.89 (m_c; 1H, 8,9-H), 9.00 (m_c; 1H, 8,9-H), 9.64 (s; 1H, 3-H). – IR (KBr): $\nu = 1525, 1385, 1370, 1335, 1310, 1225, 1190, 1160, 1115, 760$ cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 247 nm (4.64), 258 (4.57, sh), 291 (4.13, sh), 475 (4.44, sh), 506 (4.48). – MS (70 eV, 220°C): m/z (%) = 422 (16, M⁺), 421 (54), 403 (13), 367 (27), 366 (100, M⁺ – C₄H₉), 365 (70), 319 (19), 292 (10), 291 (13), 217 (10), 216 (27), 214 (21), 197 (21), 189 (43), 57 (19, C₄H₅⁺).

C₂₆H₂₂N₄O₂ (422.5) Ber. C 73.92 H 5.25 N 13.26
Gef. C 73.65 H 5.54 N 13.03

2-Benzyl-1-(4-nitrophenylhydrazono)-1H-dibenz[*e,g*]isoindolium-tetrafluorborat (**12b**): 200 mg (0.66 mmol) **6b** werden in 10 ml wasserfreiem Aceton unter Argon bei 0°C mit einer Lösung von 154 mg (0.66 mmol) 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat²² in 10 ml wasserfreiem Aceton versetzt. Nach 2 h bei 0°C filtriert man den Niederschlag ab und wäscht mit 4 ml Ether nach; Ausb. 240 mg (67%) **12b** als rote Kristalle mit Schmp. 255–256°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu = 1650, 1560, 1520, 1490, 1370, 1340, 1280, 1260, 1210, 1160, 1115, 1095, 1050, 760$ cm⁻¹. – UV (CH₃OH + 1% CF₃CO₂H): λ_{\max} (lg ϵ) = 237 nm (4.47, sh), 249 (4.51), 276 (4.20, sh), 286 (4.06, sh), 305 (3.90, sh), 315 (3.86, sh), 443 (4.12), 486 (4.01, sh).

C₂₉H₂₁BF₄N₄O₂ (544.3) Ber. C 63.99 H 3.89 N 10.29
Gef. C 63.89 H 3.65 N 10.25

2-Benzyl-1-(4-nitrophenyldiazenyl)-2H-dibenz[*e,g*]isoindol (**13b**): 200 mg (0.36 mmol) **12b** werden in 30 ml Chloroform bei Raumtemp. unter Argon mit 20 ml 2 N NaOH versetzt. Nach 30 min Rühren trennt man die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit dreimal 30 ml Chloroform. Die kombinierte or-

ganische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert; Ausb. 144 mg (88%) mit Schmp. 276–281 °C; Trennung durch PSC ($R_f = 0.65$, Kieselgel, Elutionsmittel Toluol) ergibt 100 mg (61%) dunkelrote Kristalle von **13b** mit Schmp. 289–290 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 5.85$ (s; 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.24–7.33 (m; 5H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.55–7.67 (m; 4H, 5,6,9,10-H), 7.74–7.79 (m; 4H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 7.81 (s; 1H, 3-H), 8.03–8.07 (m; 1H, 4-H), 8.56–8.62 (m; 2H, 7,8-H), 9.29–9.32 (m; 1H, 11-H). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 300 MHz): $\delta = 5.92$ (s; 0.6H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 6.10 (s; 1.4H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.44–8.46 (m; 2.8H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 7.57–7.74 (m; 5H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.80–8.52 (m; 1.2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 7.86–8.05 (m; 4H, 5,6,9,10-H), 8.29 (m; 0.3H, 4-H), 8.37 (m; 0.7H, 4-H), 8.54 (m; 0.3H, 11-H), 8.81–8.98 (m; 2H, 7,8-H), 9.20 (m; 1.4H, 11-H), 9.45 (s; 0.3H, 3-H), 9.59 (s; 0.7H, 3-H). — In $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ werden die gleichen Signale registriert. — IR (KBr): $\nu = 1520, 1370, 1340, 1320, 1310, 1215, 1195, 1160, 1115, 765, 735 \text{ cm}^{-1}$. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 241 nm (4.62, sh), 248 (4.65), 255 (4.62, sh), 268 (4.50, sh), 286 (4.37, sh), 313 (3.92, sh), 494 (4.48). — MS (70 eV, 200 °C): m/z (%) = 457 (4, M^+), 319 (15), 318 (6), 304 (8), 291 (9), 277 (6), 263 (9), 241 (9), 230 (14), 229 (9), 228 (26), 227 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2$), 214 (8), 190 (5), 189 (14), 91 (29, C_7H_7^+).

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ (456.5) Ber. C 76.30 H 4.42 N 12.27
Gef. C 76.41 H 4.58 N 12.15

CAS-Registry-Nummern

4a: 110028-15-4 / **4b**: 110028-16-5 / **5a**: 110028-17-6 / **5b**: 110028-18-7 / **6a**: 110028-19-8 / **6b**: 110028-20-1 / **8a**: 110028-21-2 / **8b**: 110028-22-3 / **9b**: 110045-33-5 / **10a**: 110028-23-4 / **10b**: 110028-25-6 / **11**: 110028-24-5 / **12a**: 110028-27-8 / **12b**: 110045-35-7 / **13a**: 110028-28-9 / **13b**: 110028-29-0 / 9,10-Dimethylphenanthren: 604-83-1 / 9,10-Bis(brommethyl)phenanthren: 57743-47-2 / *tert*-Butylamin: 75-64-9 / Ethindicarbonsäure-dimethylester: 762-42-5 / 1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetramethylbenzol: 36321-73-0 / 4-Nitrobenzoldiazonium-tetrafluorborat: 456-27-9 / Benzylamin: 100-46-9

¹⁾ XXVI. Mitteilung: R. P. Kreher, J. Seubert, G. Use, N. Kohl, *Chem.-Ztg.* **111** (1987), im Druck.

- ²⁾ M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstic, S. D. Worley, *Tetrahedron* **26** (1970) 4505.
³⁾ J. Kopecky, J. E. Shields, J. Bornstein, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3669.
⁴⁾ J. E. Shields, J. Bornstein, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5192.
⁵⁾ W. Rettig, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **59** (1976) 1054.
⁶⁾ J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 2765.
⁷⁾ W. Dilthey, G. Hurtig, H. Passing, *J. Prakt. Chem.* **156** (1940) 27.
⁸⁾ 2-Aryl-2H-isoindole: ^{8a)} R. P. Kreher, U. Feldhoff, J. Seubert, D. Schmitt, *Chem.-Ztg.* **111** (1987) 155. — ^{8b)} R. Kreher, J. Seubert, *Angew. Chem.* **78** (1966) 984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 967.
⁹⁾ 2-Alkyl-2H-isoindole: ^{9a)} R. Kreher, J. Seubert, *Angew. Chem.* **77** (1965) 1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 982. — ^{9b)} R. Kreher, J. Seubert^{8b)}. — ^{9c)} R. Kreher, K. J. Herd, *Z. Naturforsch., Teil B.* **29** (1974) 683. — ^{9d)} R. Kreher, G. Use, *Angew. Chem.* **92** (1980) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 320. — ^{9e)} G. Use, R. Kreher, *Chem.-Ztg.* **106** (1982) 143. — ^{9f)} R. Kreher, G. Use, *Heterocycles* **19** (1982) 637.
¹⁰⁾ S. Hauptmann, *Chem. Ber.* **93** (1960) 2605.
¹¹⁾ N. Kohl, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1984.
¹²⁾ R. P. Kreher, N. Kohl, *Chem.-Ztg.* **110** (1986) 299.
¹³⁾ Übersichten: ^{13a)} R. T. Brown, J. A. Joule, P. G. Sammes, in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. Barton, W. D. Ollis, P. G. Sammes, Ed.), Bd. 4, S. 477, Pergamon Press, Oxford 1979. — ^{13b)} R. Bonnett, S. A. North, *Adv. Heterocycl. Chem.* **29** (1981) 341. — In diesen Übersichten werden grundlegende und weiterführende Untersuchungen nur unvollständig berücksichtigt und teilweise übersehen. — ^{13c)} F. S. Babichev, V. A. Kovtunenka, A. K. Tyltin, *Russ. Chem. Reviews* **50** (1981) 1087 [*Chem. Abstr.* **96** (1982) 52083f]. — *Usp. Khim.* **50** (1981) 2073.
¹⁴⁾ R. Kreher, *Habilitationsschrift*, TH Darmstadt 1967.
¹⁵⁾ J. E. Shields, D. E. Remy, J. Bornstein, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 477.
¹⁶⁾ O. Hinsberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43** (1910) 901.
¹⁷⁾ M. B. Stringer, D. Wege, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3831.
¹⁸⁾ K. E. Litinas, D. N. Nicolaides, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **1985**, 429.
¹⁹⁾ P. H. Benders, D. N. Reinhoudt, W. P. Trompenaars in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (A. Weissberger, E. C. Taylor, Ed.), *Thiophene and its Derivatives*, Part 1 (S. Gronowitz, Ed.), S. 671 ff., Interscience Publication, New York 1985.
²⁰⁾ L. T. W. Lin, H. Hart, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3570.
²¹⁾ I. Smith, L. Moyle, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 1676.
²²⁾ E. B. Starkey in *Organic Synthesis*, Part II, S. 225, Wiley Inc. New York 1969.