

zum Spiroketon (3) (Fp = 252–254 °C; 75 %) eingeht. Die Einwirkung von Säuren auf das Carbinol (4) (Fp = 247 bis 248 °C; aus (3) und LiAlH<sub>4</sub>) liefert einen farblosen Kohlenwasserstoff C<sub>38</sub>H<sub>24</sub> (5), (Fp = 289–290 °C; 75 %), der nur aromatische Protonen und nur o-disubstituierte Benzolkerne enthält (NMR- bzw. IR-Spektrum) und nicht mit Hexabenzheptafulvalen (Fp 401–403 °C) identisch ist. Letzteres konnte aus Tribenzotripropiondichlorid und Phenyllithium [2] und auch mit Kupferpulver in Benzol dargestellt werden. Somit ist (5) ein Hexabenzooctalen, womit auch sein UV-Spektrum ( $\lambda_{\max}$  = 233 m $\mu$ ; log  $\epsilon$  = 4,97 in Dioxan) in Einklang ist. Die Ähnlichkeit der UV-Spektren von (5) und Tetraphenylen bzw. Dibenzocyclooctatetraen zeigt, daß Hexabenzooctalen sicher nicht planar ist und man daher grundsätzlich mit zwei Stereoisomeren zu rechnen hat. Die Ergebnisse zeigen, daß eine Ringerweiterung über (1) → (5), die entspr. bei kleineren Ringen [3] bereits vorher gelang, auch glatt vom Sieben- zum Achtring führt.

Eingegangen am 20. März 1963 [Z 471]

[1] W. Tochtermann, Angew. Chem. 74, 432 (1962).

[2] G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1474 (1941), haben so Tetraphenyläthylen aus Benzophenondichlorid hergestellt.

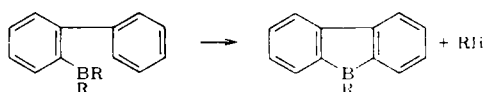
[3] S. z. B. E. Vogel, Chem. Ber. 85, 25 (1952); P. A. Naro u. J. A. Dixon, J. Amer. chem. Soc. 81, 1681 (1959); J. Suszko u. R. Schillak, Roczniki Chem. 14, 1216 (1934); K. Suzuki, Bull. chem. Soc. Jap. 35, 735 (1962).

## 9-Borafluorene

Von Dr. R. Köster und Dr. G. Benedikt

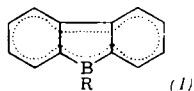
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

2-Biphenyl-dialkylborane, darstellbar aus 2-Lithiumbiphenyl und Dialkylchlorboranen, spalten bei 180–200 °C Alkan ab [1], und geben z. B. 9-Äthyl-borafluoren in etwa 65 % Ausbeute.



Aus Verbindungen mit höheren Alkylresten (z. B. Propyl, Isobutyl) entstehen infolge Dehydroborierung auch Alkene und BH-Verbindungen, die sich dann unter H<sub>2</sub>-Abspaltung in 9-Alkyl-borafluorene umwandeln. Die B-C<sub>aryl</sub>-Bindung wird dabei teilweise unter Abspaltung von Biphenyl hydriert (Ausbeuten: 9-Propyl-borafluoren = 42 %; 9-Isobutyl-borafluoren = 40 %). 2-Biphenyl-diphenylboran spaltet erst bei 280–300 °C Benzol zum 9-Phenylborafluoren (55 %) ab.

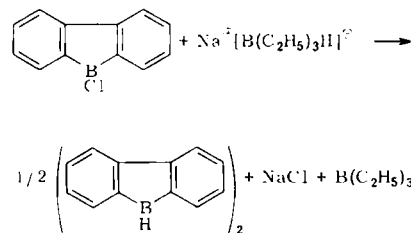
Sämtliche 9-Borafluorene mit R in 9-Stellung sind intensiv gelb. Dies ist offensichtlich auf eine Störung des aromatischen Systems durch das Boratom zurückzuführen, so daß die Verbindungen am besten durch die Sammelstruktur (1)



gekennzeichnet werden. Aus 9-Alkyl- bzw. 9-Aryl-borafluoren erhält man mit Bortrichlorid in Gegenwart von BH-Verbindungen [2] neben Alkyl- bzw. Arylbordichlorid glatt das gleichfalls gelbe 9-Chlor-borafluoren. Es bildet farblose Ätherate. Das Diäthylätherat dissoziiert beim Schmelzen (82 °C).

Aus Natriumtriäthylboronat und 9-Chlorborafluoren (1:1) erhält man in Hexan schwer lösliches, farbloses Bis-(borafluoren) ( $\nu_{\max}$  (BH<sub>2</sub>B): 1545 cm<sup>-1</sup>).

Beim Erhitzen der benzolischen Lösung (80 °C) dissoziiert die Verbindung in das gelbe 9-Borafluoren ( $\nu_{\max}$  (BH): 2500 cm<sup>-1</sup>).



9-Alkyl- bzw. 9-Aryl-borafluorene geben mit Aluminiumtriäthyl infolge Alkyl/Aryl-Austauschs [3] neben Triäthylboran die dimeren und daher farblosen 9-Alkyl- bzw. 9-Aryl-aluminafluorene [4]. (Deuterolyse → Monodeuteroalkan bzw. -benzol und 2,2'-Dideutero-biphenyl).

Setzt man 2-Lithiumbiphenyl und Diaryl- bzw. Dialkylchlorborane im Molverhältnis 2:1 um, erhält man bei der Pyrolyse Lithiumbis-(2,2'-biphenyl)spiroboranat [5].

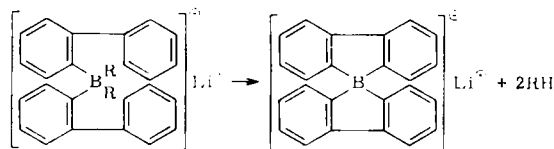


Tabelle 1. 9-Borafluorene

Verbindung	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	Farbe	$\tilde{\nu}_{\max}$ (cm <sup>-1</sup> )
9-Äthylborafluoren	112/0,3	16	gelb	25800
9-Propylborafluoren	130/0,2 [†]	5 [†]	gelb	....
9-Isobutylborafluoren	140/0,2	13,5	gelb	....
9-Phenylborafluoren	180/0,4	118	gelb	24700
Bis-(borafluoren)	—	107	farblos	—
9-Chlorborafluoren	110/0,1	52	gelb	25200

[†] Mischung der n- und iso-Propylverbindung.

Eingegangen am 21. März 1963 [Z 473]

[1] R. Köster u. K. Reinert, Angew. Chem. 71, 520 (1959).

[2] R. Köster, Angew. Chem. 73, 66 (1961).

[3] R. Köster u. G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. 629, 89 (1960).

[4] J. J. Eisch u. V. Kaska, J. Amer. chem. Soc. 84, 1501 (1962).

[5] G. Wittig u. W. Herwig, Chem. Ber. 88, 962 (1955).

## Darstellung von Oxydhalogeniden

Von Dr. K. Dehnicke

Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

Einige wasserfreie Chloride reagieren mit gasförmigem Ozon unter Bildung definierter Oxydchloride, z. B.



Die Reaktion verläuft exotherm und in bezug auf O<sub>3</sub> vollständig, wenn man beim Siedepunkt des TiCl<sub>4</sub> (137 °C) arbeitet. Entsprechend erhält man aus VOCl<sub>3</sub> und Ozon VO<sub>2</sub>Cl, aus SnCl<sub>4</sub> SnOCl<sub>2</sub>. Die Oxydchloride sind außergewöhnlich rein.

Die Reaktion mit Ozon läßt sich auch auf die Darstellung von definierten Oxydbromiden übertragen. Die Bromide reagieren bereits bei Zimmertemperatur.

Aus TiBr<sub>4</sub> erhält man TiOBr<sub>2</sub>, aus SnBr<sub>4</sub> SnOBr<sub>2</sub>, und VOBr<sub>3</sub> ergibt V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>. Der Vorteil bei der Anwendung von O<sub>3</sub> statt Cl<sub>2</sub>O [1] ist bei den Oxydbromiden besonders ausgeprägt, da keine störenden Nebenreaktionen ablaufen [2]. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über ein nicht isolierbares Ozonidhalogenid.



Beispiel: In einem mit Rückflußkühler und Einleitungsrohr versehenen Dreihalskolben wird unter Ausschluß von Luft-

feuchtigkeit  $\text{TiCl}_4$  vorgelegt. Anschließend leitet man das aus dem Ozonisator austretende  $\text{O}_2/\text{O}_3$ -Gemisch nach Trocknen über Phosphorperoxyd in das zum Sieden erhitzte  $\text{TiCl}_4$  bis zur beginnenden Trübung (Sättigung an  $\text{TiOCl}_2$ ) ein. Bei  $130^\circ\text{C}$  lösen sich 5,6 %  $\text{TiOCl}_2$  in  $\text{TiCl}_4$  [3]. Dann läßt man abkühlen, filtriert unter trockenem Stickstoff, wäscht mehrfach mit  $\text{CCl}_4$  oder Pentan und trocknet im Stickstoffstrom oder im Vakuum. Eingegangen am 3. April 1963 [Z 478]

- [1] K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 312, 237 (1961).  
[2] K. Dehnicke, Angew. Chem. 73, 763 (1961).  
[3] P. Ehrlich u. W. Engel, Z. anorg. allg. Chem. 317, 21 (1962).

## Oxydations- und Umesterungsreaktionen von Zuckerderivaten in Dimethylsulfoxyd

Von Prof. Dr. G. Henseke und Dipl.-Chem. G. Hanisch

Institut für organische Chemie der Bergakademie Freiberg/Sa.

Bei Untersuchungen zur partiellen Oxydation von Zuckern erhielten wir aus 1.2-Isopropyliden-5.6-anhydro-D-glucose die 1.2-Isopropyliden-D-glucose-hexodialdose. Die Oxydation geschah mit Dimethylsulfoxyd in Gegenwart von Bortrifluorid [1]. Der Dicarbonsäurezucker wurde als Phenylhydrazon charakterisiert. Die saure Hydrolyse führte zur D-glucose-Hexodialdose, die als das von F. G. Fischer und H. Schmidt [2] auf anderem Wege erhaltene Bis-phenylhydrazon vom Zersp. 170 bis  $172^\circ\text{C}$  identifiziert wurde.

Die Oxydation von 1.2-Isopropyliden-6-tosyl-glucose, analog dem Verfahren von N. Kornblum, W. Jones und G. J. Anderson [3], gelang bisher nicht. Stattdessen trat in Dimethylsulfoxyd mit Kaliumbicarbonat Umesterung zu dem erstmals von W. N. Haworth und C. R. Porter [4] beschriebenen 1.2-Isopropyliden-D-glucose-5.6-carbonat ein.

Diese Oxydations- und Umesterungsreaktionen in Dimethylsulfoxyd lassen sich auf andere Zuckerderivate übertragen.

Eingegangen am 22. März 1963 [Z 472]

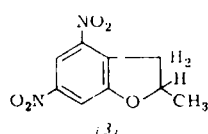
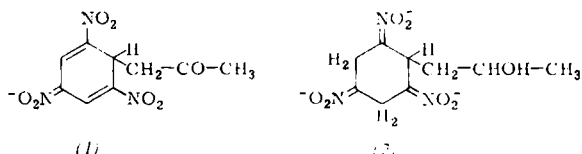
- [1] Vgl. T. Cohen u. T. Tsuji, J. org. Chemistry 26, 1681 [1961].  
[2] Chem. Ber. 93, 658 [1960].  
[3] J. Amer. chem. Soc. 81, 4113 (1959).  
[4] J. chem. Soc. (London) 1929, 2796.

## Anlagerung von Aceton an Trinitrobenzol

Von Doz. Dr. Th. Severin und Dipl.-Chem. Reinold Schmitz

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

Viele Polynitroaromaten geben mit CH-aciden Verbindungen in Gegenwart von Alkali intensiv farbige salzartige Produkte. Aus 1.3.5-Trinitrobenzol, Kaliummethylat und Aceton erhielt A. Hantzsch [1] eine schwarz-violette Substanz der



wahrscheinlichen Struktur (1). Die Formulierung (1) ist jedoch trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht endgültig gesichert [2]. Säuren bewirken Rückspaltung von (1) in die Ausgangskomponenten. Dagegen konnte M. Kimura nach Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf (1) Pikrylaceton isolieren [3]. Die Fixierung des Acetylrestes gelang uns nun durch Reduktion der Carbonylgruppe mit Natriumborhydrid. Dabei entsteht unter Anlagerung von Hydrid-Ionen an den aromatischen Kern die farblose Verbindung (2), die nicht isoliert wurde, deren Struktur sich jedoch einerseits aus unseren bisherigen Untersuchungen über Umsetzungen von Nitroaromaten mit Natriumborhydrid ergibt [4]; andererseits führt die Einwirkung von Brom auf (2) zur Rückoxydation des Kerns, Abspaltung einer Nitrogruppe und Ringschluß zu 4.6-Dinitro-2-methylcumarin (3) (Ausb. 35 %, bez. auf (2)).

Eingegangen am 25. März 1963 [Z 474]

- [1] A. Hantzsch u. N. Picton, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2119 (1909).  
[2] O. Neunhoeffer et al., Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 323, 116 (1961); R. Foster u. R. K. Mackie, Tetrahedron 18, 1131 (1962).  
[3] M. Kimura, J. Pharm. Soc. Japan 73, 1219 (1953).  
[4] Th. Severin u. R. Schmitz, Chem. Ber. 95, 1417 (1962); Th. Severin u. M. Adam, Chem. Ber. 96, 448 (1963).

## Über Isothiazole

### 2. Mitteilung [1]

Von Dr. F. Hübenett und Chem.-Ing. Hd. Hofmann

Forschungslabor der Hans-J. Zimmer Verfahrenstechnik, Frankfurt/M.

Die Synthese von Isothiazolen durch katalytische Umsetzung von Olefinen mit Schwefeldioxyd und Ammoniak [1] gelingt auch mit substituierten Olefinen. Man erhält aus Methacrylnitril Isothiazol-4-carbonsäurenitril (Fp =  $87-88^\circ\text{C}$ , ca. 10 % Ausb.), aus  $\alpha$ -Methylstyrol 4-Phenylisothiazol (Fp = 36 bis  $37^\circ\text{C}$ , 60–65 %) und aus  $\beta$ -Methylstyrol oder Allylbenzol mit Ausbeuten von 30–40 % 5-Phenylisothiazol (Fp =  $44-45^\circ\text{C}$ ). Mischungen von 3-, 4- und 5-Phenylisothiazol bilden sich auch bei der Zersetzung von Dibenzoylperoxyd in Isothiazol bei  $100^\circ\text{C}$  [2]. Phenylisothiazole sind farblos, destillierbar und haben einen an Benzonitril erinnernden Geruch.

Während die n-Butene unter unseren Reaktionsbedingungen wohl aus einem Bindungsisomerie-Gleichgewicht [3] heraus zu Mischungen von 3- und 5-Methylisothiazol [1] führen, dürfte dieses Gleichgewicht im Falle der Isomeren  $\beta$ -Methylstyrol und Allylbenzol durch Konjugationseffekte weitgehend auf der Seite des erstgenannten liegen. Da in diesem Falle kein 3-Phenylisothiazol beobachtet worden ist, scheint der Schwefel an die Doppelbindung, der Stickstoff in die Allyl-Stellung zu treten.

Wir nehmen an, daß zunächst reaktionsfähige Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, wie Thionylimid oder dessen Isomere [4], gebildet werden, die die Olefine stets in gleicher Weise angreifen. Möglich erscheint auch der Weg über schwefelhaltige Heterocyclen, von denen bekannt ist [5], daß sie mit Ammoniak unter Isothiazolbildung bevorzugt in einer Richtung reagieren.

Eingegangen am 25. März 1963 [Z 475]

- [1] 1. Mitteilung Hübenett et al., Angew. Chem. 74, 653 (1962).  
[2] St. Goldschmidt u. M. Minsinger, Chem. Ber. 87, 956 (1954).  
[3] F. Asinger: Mono-Olefine, Berlin 1957, S. 839.  
[4] M. Becke-Goehring, Z. anorgan. Chem. 268, 47 (1952).  
[5] Privatmitteilung R. A. Olofson, Harvard University (1963).