

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 LiAlH₄) liefert einen farblosen Kohlenwasserstoff C₃₈H₂₄ (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 (λ_{\max} = 233 m μ ; log ϵ = 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.

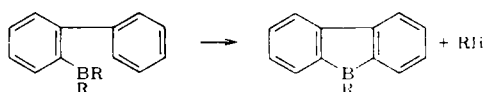
[3] S. z. B. E. Vogel, Chem. Ber. 85, 25 (1952); P. A. Naro u. J. A. Dixon, J. Amer. chem. Soc. 81, 1681 (1959); J. Suszko u. R. Schillak, Roczniki Chem. 14, 1216 (1934); K. Suzuki, Bull. chem. Soc. Jap. 35, 735 (1962).

9-Borafluorene

Von Dr. R. Köster und Dr. G. Benedikt

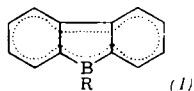
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

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 H₂-Abspaltung in 9-Alkyl-borafluorene umwandeln. Die B-C_{aryl}-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.

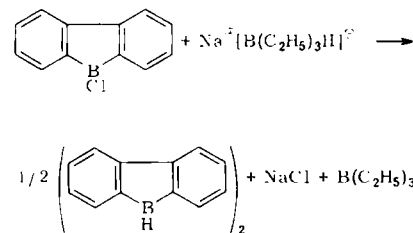
Sämtliche 9-Borafluorene mit R in 9-Stellung sind intensiv gelb. Dies ist offensichtlich auf eine Störung des aromatischen Systems durch das Boratom zurückzuführen, so daß die Verbindungen am besten durch die Sammelstruktur (1)



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) (ν_{\max} (BH₂B): 1545 cm⁻¹).

Beim Erhitzen der benzolischen Lösung (80 °C) dissoziiert die Verbindung in das gelbe 9-Borafluoren (ν_{\max} (BH): 2500 cm⁻¹).



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'-Dideutrobiphenyl).

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

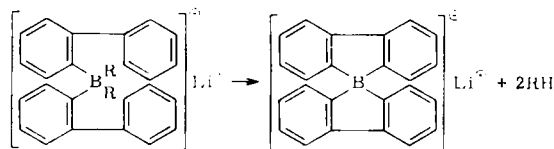


Tabelle 1. 9-Borafluorene

Verbindung	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	Farbe	$\tilde{\nu}_{\max}$ (cm ⁻¹)
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 O₃ vollständig, wenn man beim Siedepunkt des TiCl₄ (137 °C) arbeitet. Entsprechend erhält man aus VOCl₃ und Ozon VO₂Cl, aus SnCl₄ SnOCl₂. 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 TiBr₄ erhält man TiOBr₂, aus SnBr₄ SnOBr₂, und VOBr₃ ergibt V₄O₉Br₂. Der Vorteil bei der Anwendung von O₃ statt Cl₂O [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-