

für den man neuerdings Reaktivfarbstoffe verlangt, die bei guter Beständigkeit der alkalischen Druckpasten schon in sehr kurzen Dämpfzeiten von 30 Sekunden bis 1 Minute fixieren. Die sehr reaktionsfähigen Dichlortriazin-Farbstoffe erfüllen zwar die zweite Forderung, sind jedoch in der soda-alkalischen Druckpaste nicht ausreichend beständig [32]. 2,3-Dichlorchinoxalin-Farbstoffe sind zur Zeit die einzigen, die schon nach 30 Sekunden Dämpfzeit ausreagiert haben und in soda-alkalischen Druckpasten Haltbarkeiten von über drei Wochen aufweisen.

2,3-Dichlorchinoxalin-Farbstoffe erreichen in ihren Naßechtheiten zwar nicht ganz die zum Teil „Indanthren“®-echten Reaktivfarbstoffe auf Basis nachbargruppen-aktivierter Äthylhydrogensulfate (siehe oben); sie sind aber in ihrem Echtheitsniveau den Dichlortriazin-Farbstoffen vergleichbar.

#### d) Betrachtungen zum Färbemechanismus

Aufschluß über die Reaktionsfähigkeit des 2,3-Dichlorchinoxalin-Farbstoffs (45) und des Dichlortriazin-Farbstoffs (46) mit Wasser und mit Sorbit (als Cellulose-Modell [33]) gaben Messungen von Hildebrand [36]. Er ermittelte die pseudomonomolekularen Reaktionskonstanten durch papierchromatographische Trennung der nach verschiedenen Zeiten aufgearbeiteten Reaktionsgemische, Elution und colorimetrische Bestimmung der Produkte. Wie Tabelle 4 zeigt, ist das Verhältnis  $k_{\text{Sorbit}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$  für den 2,3-Dichlorchinoxalin-Farbstoff (45) ungünstiger als für den Dichlortriazin-Farb-

Tabelle 4. Pseudomonomolekulare Reaktionskonstanten für die Umsetzung der Farbstoffe (45) und (46) mit Wasser und mit Sorbit (50 g Sorbit/l Wasser) bei pH = 10 und 25 °C.

Farbstoff	$k_{\text{Sorbit}}$ [min <sup>-1</sup> ·Mol <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{H}_2\text{O}}$ [min <sup>-1</sup> ]	$\frac{k_{\text{Sorbit}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}}$
(45)	0,42	$1,8 \cdot 10^{-4}$	2340
(46)	12,4	$33,0 \cdot 10^{-4}$	3760

[36] W. Beckmann, D. Hildebrand u. H. Pesenecker, Melliand Textilber. 43, 1304 (1962).

stoff (46). Daß (45) dennoch eine ebenso hohe Fixierungsquote wie (46) erreicht (Abb. 2), hängt damit zusammen, daß bei der heterogenen Reaktion mit Cellulose die Diffusionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist: der Dichlortriazin-Farbstoff wird innerhalb der zur Diffusion in der Faser notwendigen Zeit bereits teilweise hydrolysiert (Halbwertszeit der Diffusion: 12 min; Halbwertszeiten der Hydrolyse: für (46) 30 min, für (45) 550 min). Außerdem hat der 2,3-Dichlorchinoxalin-Farbstoff eine größere Substantivität als der Dichlortriazin-Farbstoff, was auf die größere räumliche Ausdehnung und Substantivität des Dichlorchinoxalin-Systems zurückzuführen ist [37].

Die Elementaranalyse von Baumwollgewebe, das mit dem 2,3-Dichlorchinoxalinrot (45) nach verschiedenen Verfahren gefärbt worden war, zeigte, daß beim Kaltverweilverfahren (25 °C) und beim Färben aus langer Flotte (40 °C) nur eines der beiden Chloratome mit der Cellulose reagiert. Unter energischeren Fixierbedingungen, z.B. Dämpfen bei 103 °C oder trockenes Erhitzen auf 140 °C („Thermofixieren“), tritt auch das zweite Chloratom mit Cellulose oder mit Wasser in Reaktion, so daß danach nur noch ca. 15 % des dem zweiten Chloratom entsprechenden Chlorgehaltes nachweisbar sind.

Die angeführten Untersuchungen und die den Levafix-Farbstoffen zugrundeliegenden präparativen Arbeiten wurden im ZW-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer unter der Leitung von Herrn Dr. D. Delfs ausgeführt. An der Aufstellung des Levafix-E-Sortiments waren die Herren Dr. R. Pütter, Dr. J. Singer, Dr. W. Wolf, Dr. H. Jäger und Dr. K. Gerlach vom Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer sowie die Herren Dr. K. Greiner, Dr. H. Gutjahr und Dr. M. Söll von der Anwendungstechnischen Abteilung der Farbenfabriken Bayer maßgeblich beteiligt. Herrn Professor Otto Bayer danken wir für die starke Förderung, die er diesen Arbeiten angediehen ließ.

Eingegangen am 29. Juli 1963 [A 321]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[37] Messungen von W. Beckmann.

## ZUSCHRIFTEN

### Tetrachlor-diazo-cyclopentadien aus Hexachlor-cyclopentadien

Von Dr. H. Disselnkötter

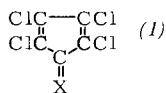
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

Wir fanden, daß Hexachlor-cyclopentadien mit Hydrazinhydrat oder mit substituierten Hydrazinen in niederen Alkoholen die intensiv roten Hydrazone (1a) bis (1c) des Tetrachlor-cyclopentadienons liefert [1]. Zur Darstellung von (1a) wurden in eine siedende Lösung von 545 g (2 Mol) Hexachlor-cyclopentadien in 1,5 l Methanol innerhalb 30 min 300 g (6 Mol) Hydrazinhydrat eingetropft. Nach 30 min

Sieden wurde der Ansatz auf 40 °C abgekühlt und in 15 l Wasser gegossen. Die Kristalle wurden abgesaugt, abgepreßt und mit Petroläther gewaschen. Trocknen im Vakuum lieferte 340 g Rohprodukt, das aus Benzol umkristallisiert 210 g (1a) (45 % Ausbeute) ergab. (1b) und (1c) wurden erhalten, indem man in eine kalte Lösung von Hexachlor-cyclopentadien in Äthanol die dreifach-molare Menge des entsprechenden Hydrazins eintropfte, einige Stunden rührte und wie bei (1a) beschrieben aufarbeitete. Bisher waren nur arylsubstituierte Hydrazone wie (1c) (durch Kupplung von Diazoiumsalzen mit Tetrachlor-cyclopentadien) erhältlich [2].

(1a) ist in Salzsäure nicht löslich und bildet weder mit überschüssigem Hexachlor-cyclopentadien noch mit Carbonyl-Verbindungen Azine. In Essigester/Methanol (2 + 1 Vol.) wird (1a) durch wäßrige Hypochloritlösung in heterogener Mischung glatt zu Tetrachlor-diazo-cyclopentadien (1d) oxydiert [ $X = N_2$ , hellgelbe Nadeln vom Fp = 103 °C (Zers.)]



	X	Fp [°C]	Ausb. [%]
(a)	N-NH <sub>2</sub>	176 (aus Benzol)	45
(b)	N-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	89 (aus Petroläther)	70
(c)	N-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	136 (aus Cyclohexan)	69

Ausbeute nach Kristallisation aus Methanol 60 %. (1d) ist damit besser zugänglich als Tetrabrom-diazo-cyclopentadien [3]. (1d) reagiert wie Diazo-cyclopentadien [4] mit Verbindungen des dreiwertigen Phosphors und liefert in Cyclohexan bei 20 °C die Addukte (1e), X = N-N=P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Fp = 132 °C (Zers.), und (1f), X = N-N=P[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, Fp = 113 °C, in 76- bzw. 98-proz. Ausbeute.

Die Lösung von (1d) in Essigsäure ist bis gegen 80 °C ziemlich stabil, oberhalb 100 °C erfolgt zügige Stickstoff-Abspaltung. Mit Chloral entsteht bei 100–120 °C unter zusätzlicher Kohlenoxyd-Abspaltung ein kristallines Produkt (Kp = 80 bis 85 °C/0,1 Torr; Fp = 62 °C) in 48-proz. Ausbeute. Nach dem Kernresonanzspektrum scheint es 5-Trichlormethyl-1,2,3,5-tetrachlorcyclopenta-1,3-dien oder die 1,2,4,5-Tetrachlor-Verbindung zu sein.

Eingegangen am 4. März 1964 [Z 699]  
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] (1a) ist unabhängig von A. Hausweiler erhalten worden (persönliche Mitteilung).

[2] A. Roedig u. L. Hörmig, Chem. Ber. 88, 2003 (1955).

[3] D. J. Cram u. R. D. Partos, J. Amer. chem. Soc. 85, 1273 (1963); W. v. E. Doering u. C. H. De Puy, J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 (1953).

[4] F. Ramirez u. St. Levy, J. org. Chemistry 23, 2036 (1958).

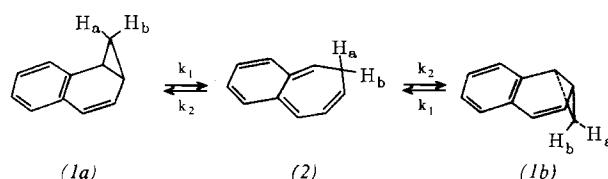
### Nachweis einer Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenztautomerie durch Kernresonanz-Spektroskopie

Von Prof. Dr. Emanuel Vogel, cand. chem. D. Wendisch und Dr. W. R. Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

Die Höhe der Norcaradien [1] und Cycloheptatrien trennenden Energieschwelle ist noch unbekannt und die Annahme einer Valenztautomerie zwischen den beiden Isomeren somit hypothetisch. Beim Benzo-norcaradien ermöglichte die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums, die gesuchte Energiebarriere zu ermitteln. Benzo-norcaradien\* (1) [2] entsteht bei der Addition von Methylen an Naphthalin als stabiles Produkt. Sein NMR-Spektrum zeigt außer den Signalen der vier aromatischen Protonen ein Dublett bei 3,83 τ (zwei olefinische Protonen), ein Multiplett bei 7,83 τ (Benzylproton), ein komplexes Multiplett bei 8,33 τ (Allylproton) und den bei-



den Methylenprotonen zuzuordnende Multipletts bei 8,70 und 10,35 τ. Beim Erhitzen verlieren die Methylen signale zunächst ihre Feinstruktur, verbreitern sich dann mehr und mehr, um bei 180 °C zu einer einheitlichen flachen Absorp-

tionsbande zu verschmelzen, die in der Mitte (9,54 τ) zwischen den ursprünglich vorhandenen Signalen angeordnet ist. Weitere Temperatursteigerung verleiht der zwei Protonen entsprechenden neuen Bande zunehmende Schärfe. Die übrigen Signale behalten ihre Lage bei.

Diese Veränderungen im Spektrum sind völlig reversibel und lassen sich durch ein Gleichgewicht zwischen den Antipoden (1a) und (1b) erklären, das sich schnell einstellt. Dabei tauschen die Protonen H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> formal ihre Plätze. Die Lage der NMR-Signale von H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> ist von der Geschwindigkeit der Inversion (1a) ↔ (1b) abhängig.

Nach Gutowsky und Holm [3] erhält man die Geschwindigkeitskonstante eines solchen Protonenaustausches durch die Gleichung

$$k = \pi (\delta - \Delta) / V^2$$

wobei δ die chemische Verschiebung der beiden Protonen bei unendlich kleiner Austauschgeschwindigkeit und Δ den Frequenzabstand ihrer Signale bei der Beobachtungstemperatur bedeutet. Auf diese Weise wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung (1a) ≥ (1b) zwischen 150 und 180 °C bestimmt; Auswertung nach der Arrhenius-Gleichung lieferte die Aktivierungsparameter E<sub>a</sub> = 19,4 kcal/Mol und A = 6,2 · 10<sup>11</sup> sec<sup>-1</sup> [4].

Die Isomerisierung (1a) ↔ (1b) ist als Folge eines Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewichts zu betrachten, das seine Existenz in der Interkonvertierbarkeit der Antipoden (1a) und (1b) offenbart [5]. Unter der begründeten Annahme, daß k<sub>2</sub> ≥ k<sub>1</sub> (die Konzentration von (2) bleibt unter der durch NMR-Spektroskopie nachweisbaren Menge), beträgt die Energiebarriere für die Norcaradien-Cycloheptatrien-Umlagerung (1) → (2) 19,4 kcal/Mol und der Häufigkeitsfaktor A = 1,2 · 10<sup>12</sup> sec<sup>-1</sup>.

Eingegangen am 23. März 1964 [Z 702]

[1] Zur Synthese stabiler Norcaradiene vgl.: E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673; R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro u. A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 46, 2893 (1963).

[2] W. v. E. Doering u. M. J. Goldstein, Tetrahedron 5, 53 (1959).

[3] H. S. Gutowsky u. C. H. Holm, J. chem. Physics 25, 1228 (1956).

[4] Spin-Spin-Wechselwirkungen wurden nicht berücksichtigt, obwohl obiger Ausdruck nur streng gültig ist, wenn (bei k = 0) Kopplungskonstanten und Linienbreiten gleich null sind; siehe S. Alexander, J. chem. Physics 37, 967 (1962).

[5] Substitution eines H-Atoms der CH<sub>2</sub>-Gruppe in (1) durch einen Rest R sollte die Geschwindigkeit der Isomerisierung zum entsprechenden (2) nicht wesentlich beeinflussen. Da jedoch bei derart substituierten Benzo-norcaradienen die Gleichgewichtskonzentration von (1a) und (1b) (jetzt exo-endo-Isomere) im allgemeinen sehr verschieden sein dürfte, lässt sich das „Umklappen“ des Dreirings nicht mehr durch NMR-Spektroskopie verfolgen. Daher ist das NMR-Spektrum des Benzo-norcaradien-carbonsäureesters nicht temperaturabhängig.

### Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien

Von Prof. Dr. Emanuel Vogel, Dr. H. Kiefer und Dr. W. R. Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

Für die Existenz einer Valenztautomerie zwischen Cyclooctatetraen (3) und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien (2) wurden kürzlich von Huisgen und Mietzsch [1] überzeugende kinetische Argumente erbracht.

Wie wir fanden, entsteht Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien in guter Ausbeute, wenn 7,8-Dibrom-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien („Cyclooctatetraen-dibromid“) (1) [2] bei −78 °C mit Phenanthren-dinatrium in Dimethyläther [3] enthalogeniert wird. (2) wurde in bis zu 95 % Reinheit erhalten; der Rest ist