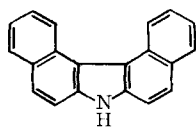


## Umlagerung von 3,4;5,6-Dibenzocarbazon zu 1,2;5,6-Dibenzocarbazon

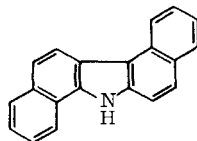
Von Dr. M. Zander und W. H. Franke

Rütgerswerke und Teerverwertung AG., Castrop-Rauxel

Beim Versuch, 3,4;5,6-Dibenzocarbazon (1) mit  $\text{AlCl}_3$  in siedendem Benzol (Reaktionsdauer: 2,5 Std.) oder in einer  $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze ( $140^\circ\text{C}$ , 7 min) in das nicht bekannte 1,12-Iminopyren umzuwandeln, erhielten wir mit Ausbeuten von 14 % ( $\text{AlCl}_3/\text{Benzol}$ ) bzw. 25 % ( $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze) überraschenderweise 1,2;5,6-Dibenzocarbazon (2).



(1)



(2)

Verbindung (2) wurde durch Vergleich mit der authentischen Substanz [1] identifiziert (Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt, UV-, IR- und Phosphoreszenzspektrum). Das für die Versuche verwendete (1), das durch Umsetzung von 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl mit  $\text{NH}_3$  dargestellt worden war [2], erwies sich bei der gründlichen Prüfung (Schmelzpunkt, UV-, IR- und Phosphoreszenzspektrum) als vollkommen einheitlich. 1,2;5,6-Dibenzo-carbazon (2) kann demnach nur durch innermolekulare Umlagerung von (1) entstanden sein. Während Umlagerungen von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen [3] wie 1,2-Benz-anthracen, 1,2;5,6-Dibenzanthracen, Picen bekannt sind, dürfte dies das erste Beispiel einer Umlagerung eines Carbazon-Benzologen sein.

Eingegangen am 6. Oktober 1964 [Z 837]

[1] Dargestellt nach N. P. Buu-Hoi, Ng. Hoán u. N. H. Khôi, J. org. Chemistry 14, 492 (1949); D. G. J. Felton, J. chem. Soc. (London) 1952, 1668.

[2] A. Rieche u. H. Seifert, DRP 624 563 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 868.

[3] M. Zander, Naturwissenschaften 49, 300 (1962); N. P. Buu-Hoi u. D. Lavit-Lamy, Bull. Soc. Chim. France 1962, 1398.

## Valenzisomere des (substituierten) Benzols

Gleichzeitige Bildung von substituiertem Tetracyclohexan, Tricyclohexen und Bicyclohexadien durch spontane Trimerisierung von t-Butylfluoracetylen [1]

Von Dr. H. G. Viehe, Dipl.-Ing. R. Merényi, Dr. J. F. M. Oth, J. R. Senders [2] und P. Valange [2]

Union Carbide European Research Associates, Brüssel (Belgien)

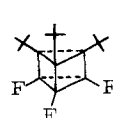
t-Butylfluoracetylen ist äußerst reaktionsfähig und oligomerisiert exotherm [3]. Von den trimeren Reaktionsprodukten ist nur das 1,2,3-Tri-t-butyl-trifluorbenzol [3] aromatisch. Alle anderen sind Derivate von Valenzisomeren des Benzols [4].

Das am einfachsten gaschromatographisch rein erhaltliche „Prisman“-Derivat (1) schmilzt bei  $187^\circ\text{C}$  und ist thermisch bis  $250^\circ\text{C}$  stabil. Es zeigt im IR-Spektrum keine  $\text{C}=\text{C}$ -Absorption und im UV-Spektrum in n-Hexan bis 200 m $\mu$  nur Endabsorption. Das NMR-Spektrum [5] hat nur je ein Signal für t-Butylprotonen bei  $-1,18$  ppm und für Fluor bei  $+176$  ppm. Bei Raumtemperatur reagiert (1), im Gegensatz zu den Isomeren (2) und (3), weder mit Brom in  $\text{CCl}_4$  noch mit Ozon in Petroläther. Eine röntgenographische Untersuchung von (1) ist im Gange.

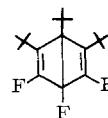
Das empfindliche Derivat (2) des „Dewar-Benzols“ konnte nur durch vorsichtige Kristallisation – allerdings immer nur zusammen mit etwas (1) – abgetrennt werden. Schon beim kurzen Erwärmen auf  $100^\circ\text{C}$  lagert es sich quantitativ in 1,2,3-Tri-t-butyl-trifluorbenzol um. Seine Struktur erscheint jedoch durch folgende Befunde gesichert: Ein Präparat mit etwa 30 % (1) zeigte in n-Hexan bis 200 m $\mu$  nur UV-Endabsorption. Im IR-Spektrum trat eine schwache  $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei 5,96  $\mu$  auf. Das NMR-Spektrum [5] hat je zwei Signale für Protonen und Fluoratome, beide mit relativer Intensität 2:1 (Protonensignale bei  $-1,2$  und  $-1,12$  ppm, Fluorsignale bei  $+103$  und  $+181$  ppm). Alle F–F-Koppelungskonstanten sind kleiner als 2 Hz.

Das Tricyclo[2.1.1.0<sup>5,6</sup>]-hex-2-en nennen wir Benzvalen. Sein säulenchromatographisch leicht abtrennbares Derivat (3) ist flüssig: Kp  $\approx 140^\circ\text{C}/11$  Torr (Luftbad). Es zeigt eine starke  $\text{C}=\text{C}$ -Absorption bei 5,98  $\mu$ . Seine UV-Absorption [ $\lambda_{\text{max}} = 232$  m $\mu$  ( $\epsilon = 2500$ ); 300 m $\mu$  ( $\epsilon \approx 300$ )] macht eine Bicyclohexadien-Struktur sehr unwahrscheinlich. Das UV-Spektrum stimmt völlig überein mit einer optimalen Konjugation zwischen Cyclopropan-Ring und Doppelbindung, wenn beide Ebenen zueinander senkrecht stehen [6]. Das NMR-Spektrum [5] hat zwei Signale für t-Butyl-Protonen im Intensitätsverhältnis 1:2 (ein Dublett bei  $-1,22$  und ein Multipllett bei  $-1,16$  ppm) gegenüber drei Fluorsignalen gleicher Intensität: eine breite Bande bei  $+102$  (A), ein Dublett bei  $+182$  (B) und ein Quadruplett bei  $+184$  ppm (C). Koppelungskonstanten:  $J_{\text{AB}} < 2$  Hz,  $J_{\text{AC}} = 4$  Hz und  $J_{\text{BC}} = 10$  Hz.

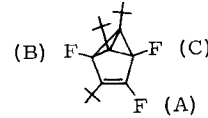
Aus (3) bildet sich ein flüssiges Dibromid, das keine Maxima im UV-Spektrum und keine  $\text{C}=\text{C}$ -Absorption im IR-Spektrum mehr zeigt. Die Debromierung mit Magnesium im Tetrahydrofuran liefert (3) zurück. Bei 16-stündigem Erwärmen auf  $220^\circ\text{C}$  entsteht aus (3) das 1,2,4-Tri-t-butyl-trifluorbenzol: Fp =  $53\text{--}54^\circ\text{C}$ ; IR: 6,22  $\mu$  ( $\text{C}=\text{C}$ ); UV:  $\lambda_{\text{max}} = 201$ ; 238; 297 ( $\epsilon \approx 25000$ ; 6600; 1500).



(1)



(2)



(3)

+ = t-Butyl

Das NMR-Spektrum [5] des 1,2,4-Tri-t-butyl-trifluorbenzols zeigt für Protonen ein asymmetrisches, bei  $-1,45$  ppm zentriertes Multipllett. Für Fluor enthält es drei Signale mit gleicher Intensität: ein Multipllett bei  $+102$  ppm und zwei Doppel-Multiplets für die ortho-ständigen Fluoratome bei  $+133$  und  $135$  ppm. Aus letzteren ergibt sich  $J_{\text{FF ortho}} = 16$  Hz.

Eingegangen am 19. Oktober 1964 [Z 848]

[1] XI. Mitteilung über heterosubstituierte Acetylene. – X. Mitteilung: H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth u. P. Valange, Angew. Chem. 76, 888 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 747 (1964).

[2] Für den experimentellen Teil.

[3] Siehe X. Mitteilung [1].

[4] „Dewar-Benzol“-Strukturen wurden schon synthetisiert: E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 84, 3781 (1962); 85, 3297 (1963); R. Criegee u. F. Zanker, Angew. Chem. 76, 716 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 695 (1964). – Tricyclohexyl-Derivate: A. Small, J. Amer. chem. Soc. 86, 2091 (1964); S. Masamune u. N. T. Castellucci, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 298.

[5] Chemische Verschiebung bezogen auf Tetramethylsilan oder Trichlorfluormethan.

[6] N. H. Cromwell u. G. V. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 75, 872 (1953); E. M. Kosower u. M. Ito, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 25; I. M. Klotz, J. Amer. chem. Soc. 66, 88 (1944). – Die Ähnlichkeit mit Bullvalen ist auffällig: G. Schröder, Angew. Chem. 75, 722 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 481 (1963); Chem. Ber., im Druck.