

Strahlenchemische Bildung von 1-Benzyl-2,3-diphenylindanen aus Stilben in Gegenwart von Zinntrachlorid

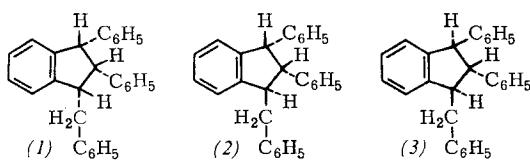
Von Dr. M. Salzwedel, V. Werner und
Priv.-Doz. Dr. D. Schulte-Frohlinde

Strahlenchemisches Laboratorium, Kernforschungszentrum
Karlsruhe

Nach Einwirkung von $^{60}\text{Co}-\gamma$ -Strahlen [1] auf cis- oder trans-Stilben in Gegenwart von Zinntrachlorid wurden neben Trimeren drei Dimere (1)–(3) isoliert:

	Molgew.	Fp [°C]	$\lambda_{\text{max}} [\text{m}\mu]$
(1)	360	99–100	274
(2)	360	114–115	275
(3)	360	147–148	281

Der G-Wert für den Verbrauch des Stilbens in äquimolarem Gemisch mit Zinntrachlorid beträgt 105, der G-Wert für die Bildung des Isomergengemisches wurde nach vollständigem Umsatz zu 31,5 berechnet. Auf Grund der UV-, IR-, Massen- und Protonenresonanzspektren und des oxydativen Abbaus



(Produkte: Benzoesäure, o-Benzoylbenzoesäure, Anthraquinon, 2,3-Diphenyl- Δ^2 -inden-1-on und o-Benzoylphenylbenzoyl-benzyl-methan) sind die Dimeren stereoisomere 1-Benzyl-2,3-diphenylindane (1)–(3).

Eingegangen am 13. Oktober 1964 [Z 850]

[1] Dosisleistung der ^{60}Co -Quelle (10000 Curie): $7,7 \cdot 10^5$ r/h.

Nachweis eines heterocyclischen nucleophilen Carbens [1,1a]

Von Dr. H. Quast und Prof. Dr. S. Hünig

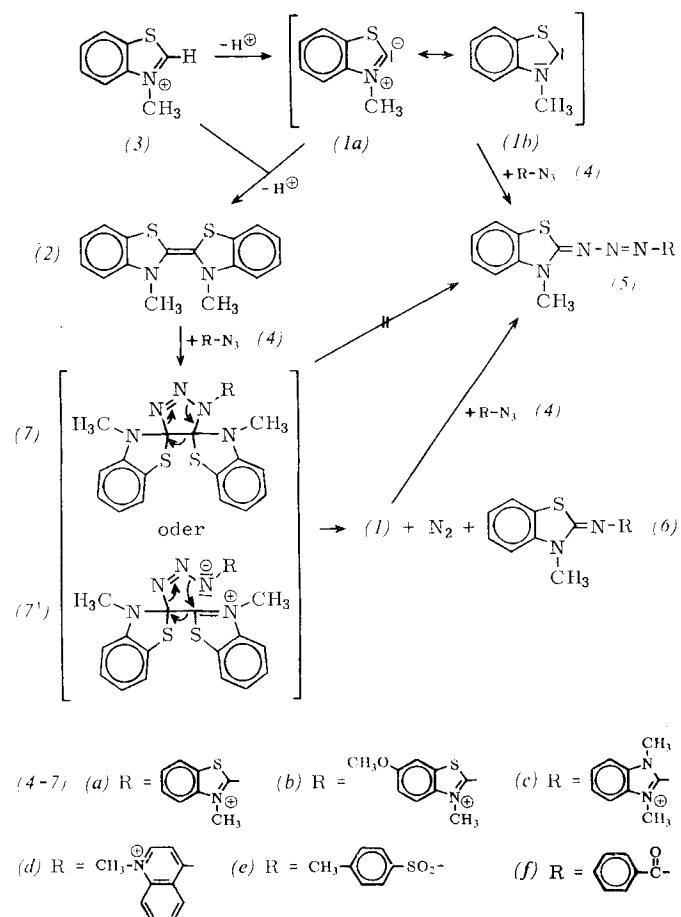
Chemisches Institut der Universität Würzburg

Nachdem eine Dissoziation von Tetraaminoäthylenen in nucleophile Carbene bisher nicht nachzuweisen war [2,3], sind zahlreiche Reaktionen, die nucleophilen Carbenen zugeschrieben wurden [4], wahrscheinlich neu zu interpretieren. Da eine kürzlich beschriebene gelbe, kristalline Substanz [5,6] nicht (1), sondern das „Dimere“ (2) darstellt [7], sind – abgesehen vom raschen Austausch α -ständiger Protonen quartärer Heterocyclen [8] und der Bildung „Dimerer“ vom Typ (2) [3–6,9] – keine Reaktionen bekannt, die eindeutig am Carben und nicht am Dimeren angreifen.

Es gelang nun, das kurzlebige, nucleophile Carben (1) durch Deprotonierung aus 3-Methylbenzthiazolium-Salzen (3) (z.B. in Acetonitril mit Triäthylamin oder Äthylidiisopropylamin [10]) zu erzeugen und durch seine Reaktionen vom Dimeren (2) zu unterscheiden, das sich unter vergleichbaren Bedingungen bildet [5,6].

Verbindung (2) [dargestellt aus (3) mit Natriumhydrid in Dioxan unter N_2 , Ausbeute 70–75 %] liefert mit 2 Mol Azidiniumsalz (4a,b) [11] oder 14 Mol p-Tosylazid (4e) in Acetonitril bei 5 °C 1 Mol N_2 und Gemische der Verbindungen (5) und (6) [21 % (5a), 41 % (6a); 14 % (5b); 50 % (6b); 45 % (5e); 79 % (6e)]. Das besonders reaktionsstarke (4d) ergibt dagegen nur 1,3 Mol (6d) und 1,5 Mol N_2 .

Im Gegensatz dazu isoliert man einheitliche Produkte, wenn man (1) in Anwesenheit der Azide (4) aus (3) erzeugt: (4a), (4b) und (4c) ergeben in sehr rascher Reaktion praktisch ausschließlich Triazacyanine [11] [75–80 % (5a), 69 % (5b), 32 % (5c), wogegen aus (4d), (4e) und (4f) N_2 (70–80 %) und ausschließlich die entsprechenden, um zwei N-Atome ärmeren Verbindungen [12] (6d) (53 %), (6e) (62 %) und (6f) (44 %) entstehen.



Die Produkte der Reaktionen mit dem „Carben in situ“ zeigen, daß der Reaktionsverlauf entscheidend von der Elektrophilie des Azids bestimmt wird. Nur mit den stark elektrophilen Azidiniumsalzen (4a) bis (4c) erhält man die für eine Abfangreaktion des Carbens (1) zu erwartenden Produkte. Die weniger reaktiven Azide (4d), (4e) und (4f) sind dagegen offenbar nicht in der Lage, (1) in Gegenwart von (3) abzufangen. Da unter den Reaktionsbedingungen leicht das Dimere (2) entsteht [5,6], muß man erwarten, daß in diesem Fall die Reaktion über (2) verläuft.

Die Reaktion von (2) mit Aziden läßt sich verstehen, wenn man ein Addukt (7) oder – weniger wahrscheinlich – (7') annimmt, das unter N_2 -Abspaltung und Bildung von (6) zerfällt. Ebenso wie beim Zerfall des Adduktes von Elektrophilen an Tetraaminoäthylen [3] muß hierbei ein Carben entstehen. Das Schicksal dieses Carbens wird wieder bestimmt durch das reaktivste der anwesenden Elektrophile.