

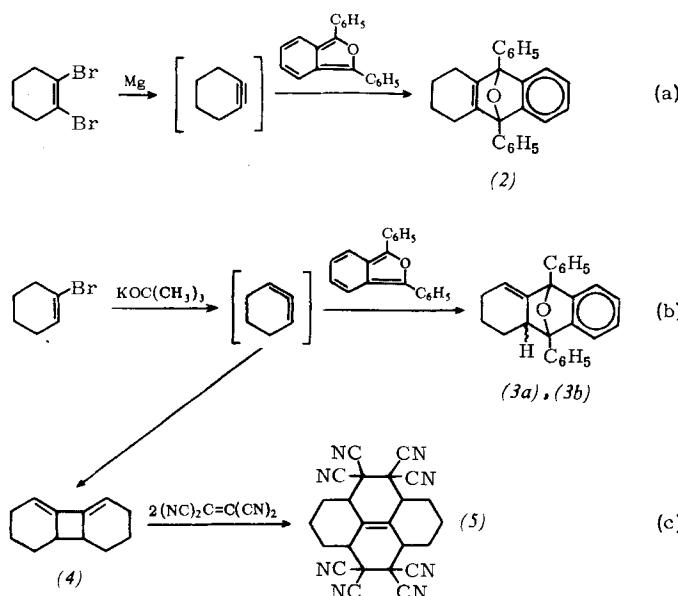
Über das intermediäre Auftreten von 1,2-Cyclohexadien

Von Prof. Dr. G. Wittig und Dr. P. Fritze

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Zum Nachweis niedriggliedriger Cycloalkine hatte sich 1,3-Diphenyl-benzo[c]furan (1) besonders bewährt^[1]. Um sicher zu gehen, daß gemäß Gleichung (a) Cyclohexin und nicht etwa 1,2-Cyclohexadien von (1) abgefangen wurde, haben wir das cyclische Allen auf unabhängigem Weg hergestellt und mit (1) zur Reaktion gebracht.

Hierzu ließ man sublimiertes Kalium-tert.-butanolat mehrere Stunden bei 40 °C auf 1-Bromcyclohexen in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von (1) einwirken. Chromatographie an Al₂O₃ lieferte unter anderem in einer Gesamtausbeute von 37 % zwei zu (2) isomere Verbindungen (3a) (Fp = 137 bis 138 °C) und (3b) (Fp = 195–196 °C), die sich in der Mischprobe sowie im IR- und NMR-Spektrum eindeutig von (2) (Fp = 170–171 °C) unterschieden. Während (2) nur aliphatische und aromatische Protonen erkennen ließ, zeigten (3a) und (3b) jeweils ein Multiplett bei τ = 4,3, das einem olefinischen Proton zuzuordnen ist. Demnach waren die exo-endo-isomeren 1,2-Cyclohexadien-Addukte entstanden. Daß tatsächlich das Allen abgefangen worden war, konnte durch einen Kontrollversuch bewiesen werden: (2) isomerisiert unter den angewendeten Bedingungen nicht zu (3a) oder (3b).



Setzt man 1-Bromcyclohexen ohne (1) mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid um, so erhält man in 7-proz. Ausbeute einen Kohlenwasserstoff (Fp = 53–54 °C), dessen Struktur (4) als dimeres Allen durch Massenspektrum, Elementaranalyse, NMR-, IR-, UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 237 \text{ m}\mu$, log $\epsilon = 4,176$) und Dien-Reaktion mit Tetracyanäthylen zu (5)^[2] gesichert wurde. Im Gegensatz dazu bildet 1,2-Dibromcyclohexen mit Lithiumamalgam oder Magnesium ein Trimeres (C_6H_8)₃ und Tetramer (C₆H₈)₄, deren Strukturen gesichert und deren Bildungsweisen wahrscheinlich gemacht sind^[3].

Analoge Versuche wurden am 7- und 8-Ring durchgeführt^[4].

Eingegangen am 28. Juli 1966 [Z 298]

[1] G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961); G. Wittig u. R. Pohlke, ibid. 94, 3276 (1961).

[2] Vgl. dazu W. J. Ball u. S. R. Landor, J. chem. Soc. (London) 1962, 2298.

[3] G. Wittig u. U. Mayer, Chem. Ber. 96, 342 (1963); G. Wittig u. J. Weinlich, ibid. 98, 471 (1965).

[4] P. Fritze, J. Schüller u. H. L. Dorsch, Dissertationen, Universität Heidelberg, 1966.

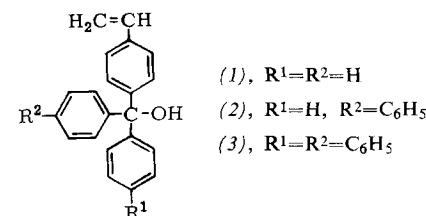
Darstellung von Poly-triphenylmethylradikalen

Von Prof. Dr. D. Braun und Dipl.-Ing. R. J. Faust

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

Zur Darstellung stabiler Kohlenstoff-Polyradikale^[*] wurden (in Ausbeuten von 50 bis 70 %) folgende Monomere synthetisiert:

4-Vinyltriphenylcarbinol (1), Fp = 75 °C, durch Umsetzung von p-Vinylphenylmagnesiumchlorid mit Benzophenon^[1],
 4-Vinyl-4'-phenyltriphenylcarbinol (2), Fp = 74 °C, durch Umsetzung mit 4-Phenylbenzophenon,
 4-Vinyl-4',4''-diphenyltriphenylcarbinol (3), Fp = 95 °C, durch Umsetzung mit 4,4'-Diphenylbenzophenon.



Die Verbindungen (1) bis (3) polymerisieren radikalisch äußerst leicht und wesentlich rascher als Styrol. Die Polymerisationsgeschwindigkeit und gleichzeitig die – vermutlich auf Kettenübertragung beruhende – Tendenz zur Vernetzung während der Polymerisation nimmt in der Reihenfolge (1) → (3) zu. Die radikalische Copolymerisation dieser Monomeren mit Styrol verläuft ebenfalls viel rascher als die Homopolymerisation von Styrol unter gleichen Bedingungen, wobei die Bildung von vernetzten Produkten mit steigendem Anteil von Styrol im Monomergemisch und mit sinkender Monomerkonzentration abnimmt.

Homopolymere aus (1), (2) oder (3) und Copolymeren mit Styrol lassen sich mit Acetylchlorid in Benzol zu den Poly-4-vinyltritylchloriden umsetzen. Die radikalische Polymerisation der monomeren 4-Vinyltritylchloride ist dagegen nicht möglich.

Bei der Umsetzung der in Benzol gelösten polymeren Tritylchloride mit nicht vollkommen wasserfreiem Zinkpulver bei Raumtemperatur erhält man keine Polyradikale, sondern Polykationen, wie die Absorptionsspektren im sichtbaren Spektralgebiet zeigen. Ursache ist die Bildung einer starken Lewis-Säure aus dem bei der Umsetzung entstehenden Zinkchlorid und Wasserspuren. Diese Lewis-Säure bildet mit noch nicht umgesetzten Tritylchloridgruppen im Polymeren Kationen und Chlorwasserstoff, der mit den primär gebildeten Radikalen zu Tritan- und Tritylchloridgruppen weiterreagiert. Da die Radikalbildung nur langsam vor sich geht, beobachtet man in nicht vollkommen wasserfreien Systemen praktisch ausschließlich die rascher verlaufende Bildung der Polykationen. Wenn man jedoch das Zinkpulver vorher so lange mit einer Benzophenon-Kalium-Lösung spült, bis sich die Lösung nicht mehr entfärbt, und es dann gut mit wasserfreiem Benzol wäscht, so ist es zur Darstellung der Polyradikale verwendbar. Noch besser eignet sich Kalium, mit dem keine Polyanionen erhalten werden, da die Anionbildung nur außerordentlich langsam verläuft. In verdünnter Lösung (etwa 5 g Poly-4-vinyltritylchlorid pro Liter) entstehen mit Kalium in Benzol lösliche Polyradikale, während man bei höheren Konzentrationen (etwa 30 g/l) unlösliche, stark gequollene Gele erhält, da sich hier intermolekulare Hexaphenyläthangruppierungen bilden.

Die Polyradikale reagieren wie ihre niedermolekularen Analogen mit Sauerstoff und Jod.

Die Polyradikale wurden in benzolischer Lösung ESR-spektroskopisch nachgewiesen; die Spektren zeigen im Gegensatz zu denen niedermolekularer Tritylradikale fast keine Feinstruktur, was auf die hohe lokale Konzentration der Radikale in den einzelnen Molekülkäneln und deren Wechselwirkung zurückgeführt werden muß. Aus den ESR-spek-

troskopisch bestimmten Radikalkonzentrationen und dem osmotisch ermittelten Polymerisationsgrad der Polymeren ergibt sich, daß im Mittel etwa jeder dritte bis vierte Grundbaustein eine Radikalstelle trägt; jedes Makromolekül enthält etwa hundert ungepaarte Elektronen.

Eingegangen am 4. Juli 1966 [Z 290]

[*] Wir schlagen diese Bezeichnung in Analogie zu Di- und Triradikalen für makromolekulare Stoffe vor, die Radikalstellen an zahlreichen Grundbausteinen besitzen; der Begriff Makroradikal sollte dagegen Makromolekülen vorbehalten bleiben, die nur eine (meist endständige) Radikalstelle aufweisen.

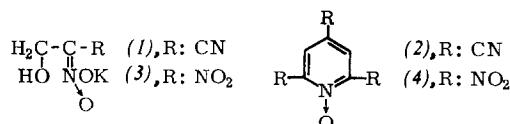
[1] D. Braun, W. Neumann u. J. Faust, Makromolekulare Chem. 85, 143 (1965).

Synthese von 2,4,6-Tricyanpyridin-N-oxid aus Nitroacetonitril

Von Prof. Dr. K.-D. Gundermann und Dr. H.-U. Alles

Organisch-Chemisches Institut der Bergakademie – Technische Hochschule, Clausthal-Zellerfeld

Um zu einem weiteren „geschützten“ α -Nitroacrylsäure-Derivat^[1] zu gelangen, setzten wir Kalium-aci-nitroacetonitril (aus Nitroacetonitril in absolutem Äther und der äquivalenten Menge einer 4 N Kaliummethylat-Lösung in absolutem Methanol; Fp(Zers.) = 150–155 °C) in 40-proz. wäßriger Lösung mit der ca. zweifachen Molmenge Formalinlösung bei Raumtemperatur um und isolierten Kalium-2-aci-nitro-3-hydroxypropionitrit (1) durch Eindampfen im Vakuum [Ausb. 75 %, Fp (Zers.) = 118–120 °C (aus Methanol/Äther)]. (1) gab beim 24-stündigen Stehenlassen mit dem siebenfachen Volumen 2 N Schwefelsäure unter Entwicklung nitroser Gase 2,4,6-Tricyanpyridin-N-oxid (2) [Ausb. ca. 50 %, Fp = 222 °C (aus Aceton/Wasser)]. Die Struktur von (2) ergab sich aus Elementaranalyse, Molekulargewicht, NMR-Spektrum (nur ein scharfes Singulett bei δ = 8,82 ppm), Massenspektrum (Peak bei M–16 = 154; für N-Oxide charakteristisch^[2] [*]) und IR-Spektrum.



Durch 3-stündige Reduktion von (2) mit Eisenpulver und Eisessig/Aceton bei 95 °C, Extraktion der basischen Komponenten mit Natronlauge/Äther/Aceton, Erhitzen des Rückstandes der ätherischen Lösung mit absolutem Methanol/HCl und Versetzen der eingeengten methanolischen Lösung mit Kaliumcarbonat erhält man den bekannten Pyridin-2,4,6-tricarbonsäure-trimethylester in ca. 60-proz. Ausbeute. Wie Bildungsweise, IR- und NMR-Spektrum zeigen, ist die bereits von Duden und Ponndorf^[3] aus Kalium-2,2-acidinitroäthanol (3) und verdünnter Schwefelsäure erhaltenen, seinerzeit in ihrer Struktur nicht aufgeklärte Verbindung $C_5H_2N_4O_7$ ebenfalls ein substituiertes Pyridin-N-oxid, nämlich (4). Die Verbindungen (2) und (4) sind starke Elektronenacceptoren und bilden z.B. mit Dimethylanilin tiefrote bzw. violette π -Komplexe. Untersuchungen über Anwendungsbreite und Mechanismus dieser neuen Bildungsweise substituierter Pyridin-N-oxide, die vermutlich über Dewar-Pyridin-Derivate verläuft, sind im Gange.

Eingegangen am 29. Juli 1966 [Z 300]

[*] Die Herren Prof. Dr. W. Lüttke und Prof. Dr. G. Spitteler, Göttingen, denen wir sehr für die Aufnahme der NMR- und Massen-Spektren danken, äußerten auf Grund der spektroskopischen

Befunde als erste die Vermutung, daß (2) ein symmetrisches Tricyanpyridin-N-oxid sei und nicht ein von uns angenommenes 3,5,7-Tricyanoxazepin.

[1] K.-D. Gundermann u. H.-U. Alles, Angew. Chem. 77, 812 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 788 (1965).

[2] T. A. Bryce u. J. R. Maxwell, Chem. Commun. 1965, 206.

[3] P. Duden u. G. Ponndorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2031 (1905).

Darstellung von Bis-(trifluormethylthio)-chlor-methylsulfenylchlorid ($F_3CS)_2CCl - SCl$ und Trifluormethylthio-chlorfluormethylsulfenylchlorid $F_3CS - CFCI - SCl$

Von Priv.-Doz. Dr. A. Haas und Dipl.-Chem. W. Klug

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Carbonylfluorid, COF_2 , reagiert mit Alkalimetallfluoriden MF ($M = K, Rb, Cs$) in Acetonitril bei Raumtemperatur zu Trifluormethoxiden, $MOCF_3$ ^[1].

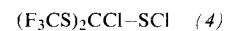
Wir fanden, daß nach der analogen Umsetzung von Thiocarbonylfluorid, CSF_2 , mit CsF kein $CsSCF_3$ isoliert werden kann. Vielmehr entsteht schon bei –44 °C rasch unter quantitativer Verbrauch des CSF_2 eine tiefrote Lösung. Durch fraktionierende Destillation erhält man daraus neben CH_3CN eine gelbe Flüssigkeit (1), $K_p = 43$ °C, und als Hauptprodukt eine dunkelrote Flüssigkeit (2), $K_p = 111$ °C. IR-Spektrum, Farbe und Siedepunkt weisen (1) aus als das „Pseudodimere“ $F_3CS - CF = S$ des CSF_2 und (2) als Bis-(trifluormethyl)-trithiocarbonat, $(F_3CS)_2CS$ ^[2]. Das eingesetzte CsF wird vollständig zurückhalten.

Ohne Lösungsmittel bildet sich aus CSF_2 und CsF schon bei einem Molverhältnis von 1:60 im zugeschmolzenen Rohr bei –78 °C quantitativ ein weißes Pulver, welches sich bei Raumtemperatur allmählich in eine gelbe bis rote durchsichtige Masse umwandelt. Entfernt man die flüchtigen Anteile bei Raumtemperatur im Hochvakuum, so bleibt eine feste weiße Substanz zurück, welche in Chloroform löslich ist. Methanol fällt aus der Lösung ein zähes, gummiartiges Produkt. Quantitative Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergeben, daß es sich um polymeres CSF_2 handelt^[3].

Bei 0 °C verläuft die Umsetzung von CSF_2 mit CsF ohne Lösungsmittel äußerst rasch. Als alleiniges Produkt wird (2) gefunden.

Mit KF und NH_4F reagiert CSF_2 analog, jedoch kann das Verhältnis MF/CSF_2 nicht wie bei CsF in beliebigen Grenzen variiert werden. Außerdem verlaufen die Umsetzungen wesentlich langsamer und erst bei höheren Temperaturen.

Die Verbindungen (1) und (2) reagieren mit Chlor schon bei –60 °C schnell und quantitativ zu den Sulfenylchloriden (3) und (4).



Diese Stoffe sind gelbe stechend riechende Flüssigkeiten, die durch Elementaranalysen, IR-Spektren und NMR-Messungen identifiziert und charakterisiert wurden.

(3): $K_p = 113$ °C; IR: $\nu_{max} = 1165$ cm^{–1} (sst, br)^[4], 1102 (sst, br), 1039 (sst), 1012 (sh), 792 (sst), 528 (st), 467 (m), 410 (m).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum besteht aus einem Dublett (CF_3) und einem Quadruplett (CF) mit den chemischen Verschiebungen von $\delta_{CF_3} = 38,1$ ppm, $\delta_{CF} = 57,6$ ppm^[5], und der Kopplungskonstanten $J_{F-F} = 22,0$ Hz. Die Ausgangsverbindung (1) zeigt ebenfalls ein Dublett und Quadruplett, $\delta_{CF_3} = 42,97$ ppm, $\delta_{CF} = -89,6$ ppm, $J_{F-F} = 18,0$ Hz.

(4): $K_p = 40$ °C/0,1 Torr; IR: $\nu_{max} = 1745$ cm^{–1} (m), 1165 (sst, br), 1097 (sst, br), 1011 (sh), 801 (st), 754 (sst),