

Aldehyds (4) aus (1) bzw. des *cis*-Aldehyds (7) aus (2) erklärt wird.

Eingegangen am 27. April 1967 [Z 500]

[*] Dr. G. Adam

Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
X 4325 Gatersleben, Kreis Aschersleben

[1] G. Adam u. K. Schreiber, Chem. and Ind. 1965, 989; Tetrahedron 22, 3581 (1966).

[2] Für die Aufnahme der Elektronenanalysen-Massenspektren danke ich Herrn Dr. R. Tümmel, Dresden, für die Aufnahme der NMR-Spektren Herrn Dr. W. v. Philipsborn, Zürich.

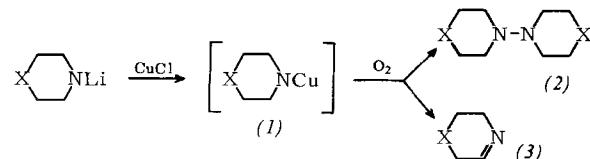
[3] C. A. Grob u. P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967).

„Dimerisierung“ organischer Stickstoffverbindungen über kupferhaltige Zwischenstufen^[1]

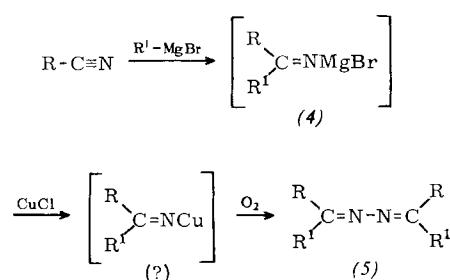
Von Th. Kauffmann, J. Albrecht, D. Berger und J. Legler^[*]

Acetylene lassen sich „dimerisieren“, indem man ihre Kupfer(I)-Verbindungen in Gegenwart von NH₃ oder Aminen mit Sauerstoff oxidiert (Glaser-Reaktion)^[2]. Wir fanden, daß cyclische sekundäre Amine sowie Imine und Amidine analog oxidativ gekuppelt werden können.

Amin-Dimerisierung: Die sekundären Amine wurden mit Phenyl-lithium in die Lithium-amide übergeführt. Deren Umsetzung bei 20 °C mit einem Moläquivalent wasserfreiem CuCl in einem Gemisch (1 : 1 v/v) aus Diäthyläther und dem freien Amin ergab farblose Suspensionen, in denen Kupfer(I)-amide des Typs (1)^[3] vorliegen dürften. Beim Einleiten von Sauerstoff (1 Std.) färbten sich diese Suspensionen dunkelbraun, und es bildeten sich in stark exothermer Reaktion jeweils ein Hydrazin-Derivat des Typs (2) und ein Azomethin (3). Ausbeute, bezogen auf Lithium-amid: (2), X = O: 80 %, X = CH₂: 109 %; (3), X = O: < 5 %, X = CH₂: 60 %. Die 100 % übersteigende Ausbeute an (2) + (3) mit X = CH₂ zeigt, daß hier das freie Amin in die Reaktion einbezogen wird. — Pyrrolidin und Diäthylamin werden unter gleichen Bedingungen fast ausschließlich zum Azomethin dehydriert.

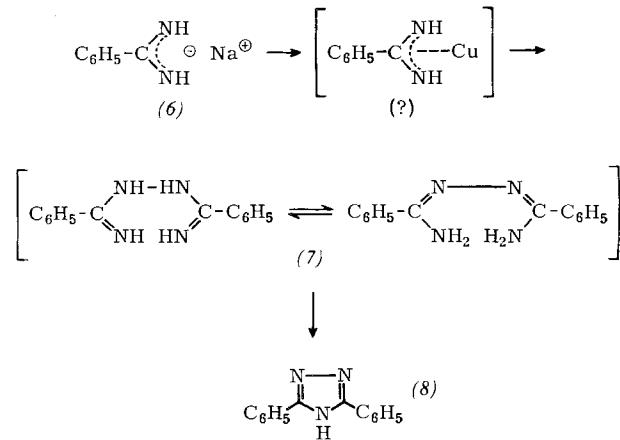


Imin-Dimerisierung: Durch Reaktion von Benzonitril mit einem Moläquivalent Grignardverbindung erhaltene farblose Iminomagnesium-halogenide (4) wurden in Äther/Tetrahydrofuran (2 : 1 v/v) bei 20 °C mit wasserfreiem CuCl umgesetzt, wobei eine gelbe (R¹ = C₆H₅) oder hellgraue (R¹ = C₂H₅) Suspension entstand. Nach Einleiten von Sauerstoff bei 20 °C (1 Std.) konnte aus dem Gemisch jeweils ein



Azin des Typs (5) isoliert werden. Die beste Ausbeute (94 % bei R¹ = C₆H₅, 75 % bei R¹ = C₂H₅; bezogen auf Nitril) wurde mit 0,05 bzw. 0,2 mol CuCl pro mol Nitril erzielt.

Amidin-Dimerisierung: Durch Umsetzung von Benzonitril mit Natrium-amid erhaltenes Natrium-amidin (6) wurde bei 20 °C in 1,2-Dimethoxyäthan mit einem Moläquivalent wasserfreiem CuCl umgesetzt. Anschließend leitete man in das gelbgrüne Gemisch bei 85 °C Sauerstoff ein (15 Std.). Aus dem tiefschwarzen Gemisch konnte mit 40 % Ausbeute [bezogen auf (6)] das Triazol (8) isoliert werden. Als Vorstufe von (8) dürfte das Diazabutadien-1,4-diamin (7) auftreten. Versuche, diese Verbindung, die leicht unter NH₃-Abspaltung in (8) übergeht^[4], nachzuweisen, verliefen bisher erfolglos. — Bei der Verwendung von CuCl₂ statt CuCl betrug die Ausbeute an (8) 74 %.



Eingegangen am 2. Mai 1967 [Z 506]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. J. Albrecht, cand. chem. D. Berger und cand. chem. J. Legler
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] Studien zur Synthese von Heterocyclen mit Hilfe von Übergangsmetallsalzen. 2. Mitteilung. — Als 1. Mitteilung gilt: Th. Kauffmann u. W. Sahm, Angew. Chem. 79, 101 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

[2] C. Glaser, Liebigs Ann. Chem. 154, 159 (1870).

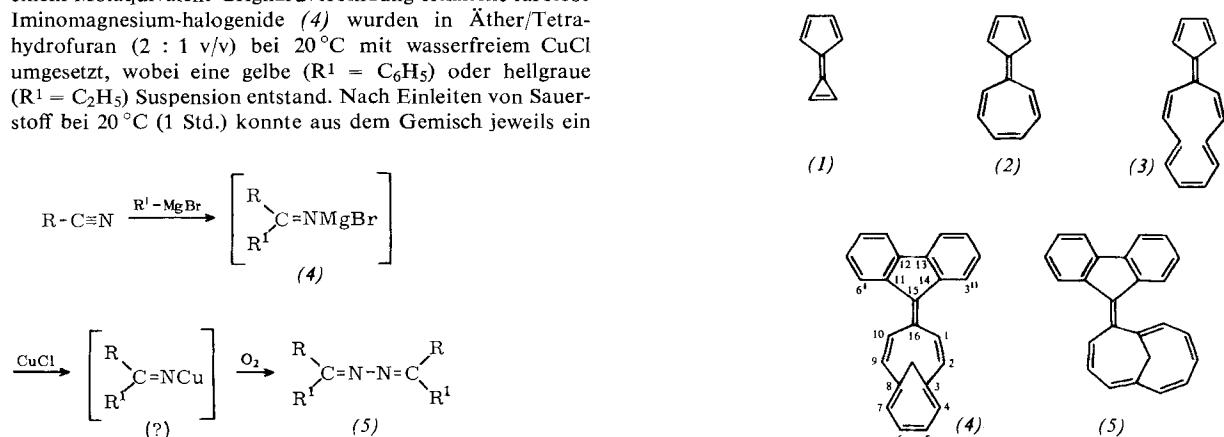
[3] Diese thermisch recht stabilen, aber sehr sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden noch nicht rein isoliert.

[4] A. Pinner, Liebigs Ann. Chem. 297, 228 (1897).

Pentahendecafulvalen

Von H. Prinzbach und L. Knothe^[*]

Pentahendecafulvalen (3) ist das nächsthöhere „Homologe“ in der Reihe Calicen (1)^[1] — Sesquifulvalen (2)^[2].



Uns gelang erstmalig die Darstellung eines Derivates von (3), nämlich des im elfgliedrigen Ring überbrückten und im fünfgliedrigen Ring zweifach anellierten 11,12;13,14-Di-

benzo-3,8-methano-pentahendecafulvalens (4) sowie zweier Isomere, für die wir vorläufig die Strukturen (5) und (11) vorschlagen.

Werden 8 mmol 9-Fluorenyl-lithium in Äther/Tetrahydrofuran (1 : 1 v/v) bei -30°C mit 6,9 mmol Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenyl-tetrafluoroborat^[3] umgesetzt und das entstehende Kohlenwasserstoffgemisch mit 8,1 mmol Chloranil in Tetrachlorkohlenstoff oxidiert, so fällt ein Gemisch aus einer gelben Komponente (4) und zwei roten Komponenten (5) und (11) an^[4]. Eine befriedigende chromatographische Trennung ist bisher nicht gelungen. Die Abtrennung der gelben Komponente von den beiden roten gelingt aber unter Ausnutzung der unterschiedlichen Basizität. Mit HBF_4 in Äther/Cyclohexan (1 : 1 v/v) geben (5) und (11) unlösliche Salze, während (4) in Lösung bleibt. (4) fällt aus Benzol in gelben Kristallen, $\text{Fp} = 223,5\text{--}224,5^{\circ}\text{C}$ (Ausbeute 14%). Aus dem Salzgemisch erhält man (5) und (11) durch Behandlung mit Triäthylamin (CHCl_3) oder NaHCO_3 (H_2O) in Form dunkelroter Nadeln mit grünem Oberflächenglanz zurück, $\text{Fp} = 179$ bis 182°C (aus Benzol/Petroläther 1 : 9 v/v, Ausbeute 16%, Gehalt an (5) > 95%). Die relative Ausbeute der Isomeren lässt sich durch Variation der Reaktions temperatur in Grenzen steuern.

Die Struktur von (4) folgt aus dem NMR-^[5] und dem Massenspektrum^[6] sowie aus dem Ergebnis der Ozonolyse, die in guter Ausbeute Fluorenol liefert.

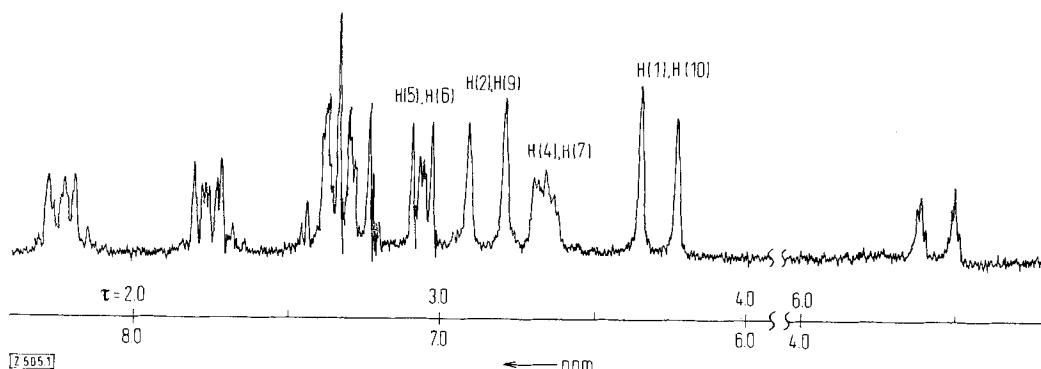
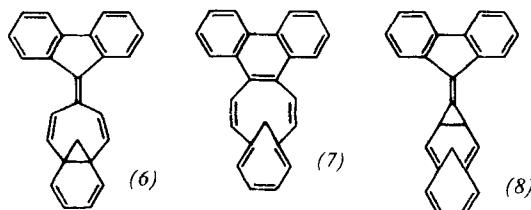


Abb. 1. NMR-Spektrum von (4) in CDCl_3 . Ein weiteres Dublett mit $J = 11,0$ Hz befindet sich bei $\tau = 9,80$. Tetramethylsilan als innerer Standard. 100 MHz, 27°C .

Aus dem NMR-Spektrum lässt sich folgern:

- Das Molekül besitzt eine Symmetrieebene (10 Sorten von Protonen im Verhältnis 2:2:2:2:2:2:2:1:1).
- Das Molekül liegt nicht in der Norcaradienform (6) vor (J_{gem} der CH_2 -Brücke = 11,0 Hz)^[7].
- Eine Umwandlung zu (7) hat nicht stattgefunden; die Lage der Signale der acht „aromatischen“ Protonen ist typisch für das Fluorengerüst, jedoch durchweg zu „hoch“ für einen Phenanthrenkern^[1] (vgl. Ozonolyse).
- Die für den vollkommen konjugierten Perimeter in (4) zu erwartende sterische Behinderung zwischen den Protonen H(1)–H(10) und H(3'')–H(6') erzwingt nicht den Übergang in die unbehinderte Struktur (8).



Das Massenspektrum von (4) weist u.a. folgende starke Signale auf: $\text{M}^+ = 318$ (100 %), 319 (45 %), 317 (35 %), 315 (15 %), 313 (12 %), 303 (26 %), 302 (40 %), 289 (25 %), 276

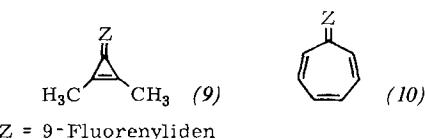
(11 %), 189 (36 %), 165 (21 %), 153 (16 %), 129 (14 %), 128 (12 %).

Die Tatsache, daß das Molekülion das stärkste Signal liefert, spricht für ein stabiles, völlig konjugiertes Molekül. Die geringe Intensität des Fragmentes bei $m/e = 165$ weist zudem darauf hin, daß der Fluoren-Teil über eine Doppelbindung gebunden ist.

IR (KJ): $\nu = 1621 \text{ cm}^{-1}$, 1600, 1575, 1541, 1475, 1447, 1351, 1348.

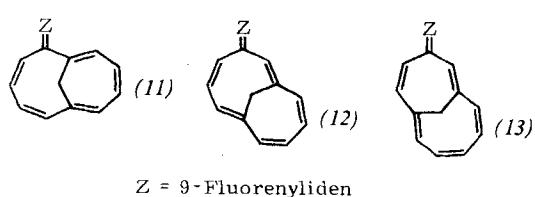
UV: λ_{max} (Cyclohexan) = 399 nm ($\epsilon = 20200$), 342 (26800), 304 (16400, S), 294 (15840, S), 263 (40500, S), 260 (41800, S), 255 (42200), 239,6 (61500).

Überraschend gering ist die Basizität von (4); es wird weder von 70-proz. HClO_4 noch von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder von HBF_4 in



Äther protoniert. In den gleichen Medien liegen Dibenzocalicen (9)^[11], Dibenzosquifulvalen (10)^[2] und auch die unsymmetrischen Isomeren (5) und (11) praktisch vollständig in Form der korrespondierenden Säuren vor.

Für die roten, mit (4) isomeren Pentahendecafulvalene kommen die Strukturen (5) und (11) bis (13) in Frage.



Auf Grund der starken Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Signale von H(6') und H(3'') und wegen der tiefen Lage des einen dieser beiden Signale halten wir (5) und (11) für wahrscheinlicher. Zugunsten von (5) als Hauptprodukt sprechen quantenmechanische Arbeiten^[8].

Die Pentahendecafulvalene (4), (5) und (11) sind thermisch recht stabil; sie lassen sich bei $150\text{--}160^{\circ}\text{C}$ (0,001 Torr) unzersetzt sublimieren. Die Rotverschiebung der N–V'-Anregung von (4) um 26 nm gegenüber dem um zwei C=C-Doppelbindungen kleineren π -System von (10) [λ_{max} (Cyclohexan) = 373 nm, $\epsilon = 24000$] sowie die nur schwachen Solvatochromieeffekte sind in der erwarteten Größenordnung. Die im Vergleich mit (4) größere Basizität und die sehr viel längerwelligen N–V'-Übergänge von (5) [488 nm, $\epsilon = 23000$] und (11) weisen auf eine geringere thermodynamische Stabilität der unsymmetrischen Isomeren hin. Wie (10),

Fluorierung von $C_3H_6Cl_2$ mit Fluor, 1,2-Dichlorpropan (2,4 g/Std.) mit N_2 (11 Liter/Std.) als Trägergas; Fluor (4,85 g/Std.) verdünnt mit N_2 (2 bis 3 Liter/Std.).

Temperatur (°C)	Ges.-Menge $C_3H_6Cl_2$ (g)	Ges.-Menge Chlorperfluoralkane (g)	Anteil an der Gesamtmenge der Chlorperfluoralkane (%)						Rest	
			C_3F_7Cl $K_p = -2^\circ C$	1,2- $C_3F_6Cl_2$ (2) $K_p = 34,7^\circ C$	1,3- $C_3F_6Cl_2$ $K_p = 33,8^\circ C$	$C_3F_5Cl_3$ $K_p = 74-76^\circ C$	$C_3F_4Cl_4$ $K_p = 112-114^\circ C$			
120	103,1	48,69	22,3	33,9	8,2 [a]	9,6	2,3 [a]	3,7	13,5	17,1
135	134,3	49,78	25,0	23,6	4,5	22,1	4,8	1,0	19,9	6,0
150	115,1	46,29	14,79	20,1	4,1	14,2	3,7	1,8	32,3	4,4
175	86,4	49,51	16,48	13,9	4,1	25,2	8,8	2,1	25,2	12,4
200	81,6	49,40	18,05	28,4	8,8	20,4	7,1	0,9	24,7	5,0

[a] Die Zahlen in dieser Spalte sind Ausbeuten (%) bezogen auf eingesetztes 1,2-Dichlorpropan.

jedoch anders als (9), setzt sich (4) nach bisherigen Beobachtungen nicht mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester um.

Eingegangen am 2. Mai 1967 [Z 505]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach

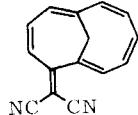
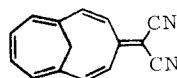
Université de Lausanne, Laboratoire de Chimie Organique 3, Place du Château, Lausanne (Schweiz)
Dipl.-Chem. L. Knothe
Chemisches Laboratorium der Universität 78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] H. Prinzbach u. U. Fischer, Helv. chim. Acta, im Druck.

[2] H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe u. W. Faisst, Liebigs Ann. Chem. 698, 34 (1966).

[3] Wir danken Prof. E. Vogel für die Vorschriften und Dr. W. Grimme für Ratschläge.

[4] Analoge Verhältnisse wurden bei der Umsetzung mit Malodinitril festgestellt. Zwei Verbindungen ließen sich bisher isolieren, denen wir die Strukturen



zuschreiben. B. Schnellbacher, Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das höhere Lehramt, Universität Freiburg 1967.

[5] Dr. U. Scheidegger, Varian AG., Zürich.

[6] Dr. H. Achenbach, Universität Freiburg.

[7] R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel u. J. Hudec, Tetrahedron, Suppl. 7, 355 (1966).

[8] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher u. C. C. Thompson jr., J. Amer. chem. Soc. 88, 1349 (1966).

Dichlorhexafluorpropan durch Fluorierung von 1,2-Dichlorpropan [1]

Von M. Schmeisser, K. P. Ehlers und P. Sartori [*]

Herrn Professor Friedrich Asinger zum 60. Geburtstag gewidmet

Über die Einwirkung von elementarem Fluor auf Chlor-kohlenwasserstoffe ist bisher nur wenig bekannt [2]. Wie bei der elektrochemischen Fluorierung hemmt Chlorsubstitution auch bei der Einwirkung von elementarem Fluor die Substitution von Wasserstoff durch Fluor.

Wir untersuchten 1,2-Dichlorpropan (1) auf seine Eignung für die Gewinnung von 1,2-Dichlorhexafluorpropan (2). Diese Verbindung, $K_p = 34,7^\circ C$, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Hexafluorpropen in Frage kommen kann [3], ist bisher nur schlecht zugänglich [4].

Die Fluorierung von (1) wurde zwischen 100 und 200 °C in der Dampfphase in einem mit Cu-Wolle gefüllten Reaktionsofen (80 mm Durchmesser, 1150 mm Länge) aus Kupfer durchgeführt, der im Prinzip dem von Bigelow, Calfee und Miller [5] beschriebenen Gerät entspricht. Mit N_2 verdünntes Fluor und ein mit dampfförmigem (1) beladener N_2 -Strom wurden im Reaktionsofen zusammengeführt, die Produkte

zur Entfernung von HF über NaF geleitet und in Kühlfallen ausgefroren. F_2 wurde in geringem Überschuß eingesetzt. Neben chlorhaltigen Fluorierungsprodukten entstanden große Mengen CF_4 , C_2F_6 und C_3F_8 . Die chlorhaltigen Fluorierungsprodukte konnten bei $-78^\circ C$ quantitativ ausgefroren werden. Sie wurden durch fraktionierende Destillation in einer Podbieliak-Kolonne oder durch préparative Gaschromatographie getrennt und analytisch und IR-spektroskopisch identifiziert. Stellungsisomere mit gleichem Chlorierungsgrad konnten nicht getrennt werden. Die Anteile von (2) und 1,3-Dichlorperfluorpropan wurden durch Behandeln des Gemisches mit Zn in Äthanol bestimmt. Dabei entstand aus (2) Hexafluorpropen, aus 1,3-Dichlorperfluorpropan dagegen Hexafluorchlorpropan. Wie die Tabelle zeigt, läuft die Ausbeute an (2) in Abhängigkeit von der Temperatur durch ein Minimum.

Es lassen sich also in einem Schritt aus relativ leicht zugänglichem Ausgangsmaterial Ausbeuten an (2) isolieren, die den Ausbeuten bei der gezielten Synthese von (2) [4] gleichen.

Freies Chlor ließ sich im Reaktionsgemisch nicht nachweisen. Jedoch sprechen die starke Isomerisierung und das Auftreten von chlorfreien neben starker chlorhaltigen Produkten für eine intermediaire Chlorabspaltung. Unter den Reaktionsbedingungen kann Cl_2 mit F_2 rasch zu ClF reagieren, das seinerseits unter Chlorsubstitution und HF-Bildung mit C—H-Verbindungen zu reagieren vermag.

Die analoge Fluorierung von Propan und Butan liefert mit 75 bis 80 % Ausbeuten die entsprechenden Perfluorierungsprodukte C_3F_8 bzw. C_4F_{10} [6].

Eingegangen am 26. Mai 1967 [Z 531]

[*] Prof. Dr. M. Schmeisser, Dr. K. P. Ehlers, Dr. P. Sartori
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule
51 Aachen, Professor-Pirlet-Straße 1

[1] 1. Mitteilung über die Einwirkung von Fluor auf Halogen-kohlenwasserstoffe.

[2] Zusammenfassung: E. Forche in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1962, Bd. V/3, S. 36.

[3] A. L. Henne u. T. P. Waalkes, J. Amer. chem. Soc. 68, 496 (1946).

[4] Siehe [2] S. 59, 70, 140.

[5] L. A. Bigelow, J. D. Calfee u. W. T. Miller, J. Amer. chem. Soc. 59, 198 (1937).

[6] M. Schmeisser u. P. Sartori, unveröffentlichte Versuche.

Diphenylketen nach einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren

Von W. Ried und P. Junker [*]

Diphenylketen wurde bisher entweder durch Erhitzen einer benzolischen Azibenzil-Lösung auf $70^\circ C$ [1] oder durch Eintropfen der Lösung im N_2 -Strom in einen auf $105-110^\circ C$ geheizten Kolben [2] dargestellt.