

*N*-Oxid-Gruppe für eine nucleophile Substitution aktiviert wird<sup>[47]</sup>, sollte es möglich sein, mit Hilfe eines *p*-Fluorphenylamin-*N*-oxids, z.B. (101),  $R^1 = p$ -F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Licht in den Verlauf dieser Umlagerung zu bringen. Handelt es sich um eine heterolytische Reaktion (a), so müßte das Fluor im Ausgangsmaterial (101),  $R^1 = p$ -F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, oder im Kation (102),  $R^1 = p$ -F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, durch das Benzyl-Anion (102) verdrängt werden. Wäre die Meisenheimer-Umlagerung dagegen wie angenommen<sup>[46]</sup> ein homolytischer Prozeß (b), so

[47] M. Bellas u. H. Suschitzky, J. chem. Soc. (London) 1963, 4007; 1964, 4561; 1965, 2096; Chem. Commun. 15, 367 (1965); D. Price u. H. Suschitzky, unveröffentlicht.

dürfte im Reaktionsgemisch kein ionisches Fluor auftreten.

Meinen Mitarbeitern Dr. I. K. Barben, Dr. P. Miles, Dr. M. Bellas, Dr. R. K. Smalley, Dr. G. Puranik und D. Price danke ich für ihre begeisterte Hilfe, dem Research Fund of the Chemical Society (London), den Firmen Geigy Co. Ltd., Smith, Kline and French (Pa., USA) und S.R.C. (London) für großzügige finanzielle Unterstützung sowie Dr. P. Koch von den Koch-Light Laboratories Ltd. für die Überlassung von Fluor-Verbindungen.

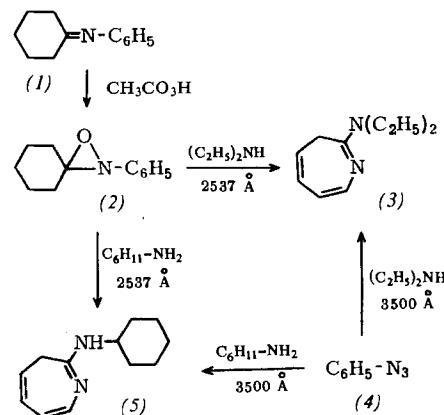
Eingegangen am 24. März 1966, ergänzt am 14. März 1967 [A 575]

## ZUSCHRIFTEN

### Photofragmentierung von Oxaziranen

Von E. Meyer und G. W. Griffin [\*][\*\*]

Das Spirooxaziran (2) erhält man<sup>[1]</sup> durch Zusatz einer Lösung des Anils (1) [8,6 g = 0,05 mol] in 25 ml wasserfreiem Äther zu einer wasserfreien Lösung von Peroxyessigsäure (0,05 mol)<sup>[2]</sup> in Benzol, die mit 25 ml wasserfreiem Äther verdünnt ist, bei 0 °C. Man hält das Gemisch 1 Std. bei Raumtemperatur, wäscht die Lösung nacheinander mit 10-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 10-proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und trocknet sie über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wird in Petroläther ( $K_p = 40$  bis 60 °C) gelöst. Die Lösung filtriert man durch Celite und Aktivkohle. Beim Einengen und Abkühlen kristallisieren 3,0 bis 3,5 g (2) aus (Ausbeute: 36 %, Fp = 73–74 °C, Lit. [1]: 75 °C). Bestrahlte man (2) [3,0 g = 0,26 mol] 24 Std. in frisch destilliertem Diäthylamin (70 ml)<sup>[3]</sup>, so bildet sich 2-Diäthylamino-3*H*-azepin (3) mit 10 % Ausbeute (0,26 g). Die Verbindung wurde aus der bei 70 bis 120 °C/0,5 Torr destillierenden Fraktion gaschromatographisch<sup>[4]</sup> isoliert. Sie stimmte IR- und NMR-spektroskopisch mit dem Produkt überein, das man mit 34 % Ausbeute bei der Bestrahlung von Phenylazid (4) [0,24 g = 0,002 mol] in Diäthylamin erhält<sup>[5,6]</sup>.



Auch Anilin bildet sich bei der Photolyse von (2). Die Ausbeute (etwa 9 %) wurde nicht genau bestimmt.

Wir nehmen an, daß bei der Photolyse von (2) und (4) intermediär Phenylnitren entsteht<sup>[7]</sup>. Führt man die Bestrahlung in Cyclohexylamin aus, so erhält man die photolabile Verbindung (5).

Eingegangen am 17. April und 11. Mai 1967 [Z 515]

[\*] Dr. E. Meyer und Prof. Dr. G. W. Griffin  
Department of Chemistry  
Louisiana State University  
New Orleans, Louisiana 70122 (USA)

[\*\*] Wir danken den National Institutes of Health (G.M.14667-01) und dem Army Research Office (Durham) für finanzielle Unterstützung.

[1] H. Krimm, Chem. Ber. 91, 1057 (1958); L. Horner u. E. Jürgens, Chem. Ber. 90, 2184 (1957).

[2] Käufliche Peroxyessigsäure (40-proz.) wurde nach Horner und Jürgens [1] durch vorsichtige Zugabe einer Aufschämmung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Benzol entwässert. Die organische Phase wurde nach 15 min dekantiert und iodometrisch mit 0,1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung titriert.

[3] Entgaste Lösungen wurden bei 35 °C in 15 cm langen Quarzröhren mit Quecksilber-Niederdrucklampen (2537 Å) bestrahlt.

[4] Säule: 2 m lang, 8 mm Durchmesser, mit 30 % Silicon-DC-Hochvakuumfett als stationäre Phase; bei 230 °C.

[5] R. O. Lindsay u. C. F. H. Allen in: *Organic Syntheses*. Wiley, New York 1966, Coll. Vol. III, S. 710.

[6] W. v. E. Doering u. R. A. Odum, Tetrahedron 22, 81 (1966).

[7] Möglicherweise cyclisiert Phenylnitren zunächst zum 7-Azabicyclo[4.1.0]hepta-2,4,6-trien, das dann mit dem nucleophilen Amin zu (3) oder (5) reagiert. Siehe [6], R. Huisgen, D. Vossius u. M. Appl, Chem. Ber. 92, 2961 (1959), sowie G. Smolinsky, J. org. Chemistry 27, 3557 (1962).

### Tris-(7*H*-dibenzo[*c,g*]fluorenylidemethyl)methan, ein neuer hochacider Kohlenwasserstoff<sup>[1]</sup>

Von R. Kuhn und D. Rewicki [\*]

7*H*-Dibenzo[*c,g*]fluoren (1) ist ca. 4 Zehnerpotenzen acider als Fluoren<sup>[2]</sup>. Unter den fluoren-substituierten Kohlenwasserstoffen besitzt Tris(biphenylylvinyl)methan<sup>[3,4]</sup> die bisher höchste Acidität. Uns erschien daher die Darstellung des Tris-(7*H*-dibenzo[*c,g*]fluorenylidemethyl)methans (4a) von Interesse.

Der Kohlenwasserstoff (4a) wurde im Gemisch mit seinem Tautomeren (4b) nach einer von Jutz und Amschler<sup>[4]</sup> angegebenen Methode erhalten. Eine konzentrierte Lösung von 2 mol Dibenzo[*c,g*]fluoren (1) und 1 mol des Diperchlorates (2) in Pyridin wurde mit 2,3 mol 3 N NaOCH<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen fiel die Dimethylamino-Verbindung (3a) in dunkelroten Kristallen aus, Fp = 265 bis 270 °C,  $\lambda_{max} = 506$  m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,70$  (Tetrahydrofuran), Ausbeute 80 %. Analyse, Molgewicht und NMR-Spektrum der chromatographisch einheitlichen Substanz stehen mit Formel (3a) in Einklang. Unter N<sub>2</sub> wurden 1,7 mol Dibenzo-fluoren (1) in Tetrahydrofuran mit 1 N ätherischer Phenyllithium-Lösung in die Lithium-Verbindung übergeführt. Der Lösung wurde 1 mol Dimethylamino-Verbindung (3a) zugefügt und 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Die dunkelgrüne Lösung wurde mit O<sub>2</sub>-freier 2 N HCl entfärbt und dann mit Benzol ausgeschüttelt. Durch Abdestillieren des Benzols und

Umkristallisieren aus Benzol/Benzin (8:2, v/v) erhält man mit 65 % Ausbeute einen orange-braunen Kohlenwasserstoff  $C_{67}H_{40}$ , der sich bei 210–215 °C zersetzt. Analyse und Molekulargewicht stimmen mit der angegebenen Summenformel überein. Im Dünnschichtchromatogramm (desaktiviertes  $SiO_2$ , Benzol/Cyclohexan = 1:9) erscheint ein Doppelfleck, der auf das Vorliegen des Tautomerengemisches (4a)/(4b) zurückzuführen ist.

Das NMR-Spektrum des Gemisches (in  $CDCl_3$ ) zeigt neben einem Multiplett ( $\tau = 1,2\text{--}3$  ppm) zwei Doublets ( $\tau = 3,64$  und 4,64 ppm,  $J = 10$  Hz), der Gruppierung  $\text{>}C=\text{CH}-\text{CH}<$  in (4b) entsprechend. Die Tautomeren konnten präparativ noch nicht getrennt werden.

Die Kohlenwasserstoffe (4) liefern in Dimethylsulfoxid (DMSO) mit Basen (z.B. NaOH, Tri-n-propylamin) ein tiefgrünes, gegen Sauerstoff ziemlich beständiges Carbanion ( $\lambda_{\text{max}} = 697 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 5,15$ ). Die Oxidation des Anions mit  $K_3Fe(CN)_6$  in DMSO führt zu dem in Lösung karminroten, im kristallinen Zustand braunroten Radikal Tris-(7H-dibenzo[c,g]fluorenylidemethyl)methyl ( $\lambda_{\text{max}}$  ca. 860, 545  $\text{m}\mu$  in Benzol). Das ESR-Spektrum [5] dieses gegen Sauerstoff empfindlichen Radikals in Benzol zeigt vier Linien im Intensitätsverhältnis 1:3:3:1 ( $\alpha_H$  ca. 7 Gauß), wie es der Kopplung des Radikalelektrons mit den drei gleichwertigen Vinylprotonen entspricht. Das Radikal liegt im festen Zustand zumindest teilweise monomer vor.

Erwartungsgemäß besitzen die Kohlenwasserstoffe (4) eine hohe Acidität. Eine  $10^{-5} \text{ M}$  Lösung in sorgfältig gereinigtem

Kohlenwasserstoff [a]	pK-Wert
BiphCH— $C_6H_5$	19,6 (18,6 [6])
BiphC=CH—HCBiph	14,2
[BiphC=CH] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	12,3 [b]
BiphCH—CN	11,4 [6]
[BiphC=CH] <sub>3</sub> CH	10,4 [b]
(3b)	8,2 [b]
(4a) + (4b)	5,9 [b]

[a] Biph =  [b] Brutto-pK-Wert.

Eingegangen am 17. April und 8. Mai 1967 [Z 517]

[\*] Prof. Dr. R. Kuhn  
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,  
Institut für Chemie  
69 Heidelberg, Jahnstraße 29  
Dr. D. Rewicki  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Thielallee 63/67

[1] Über hochacide Kohlenwasserstoffe, X. – IX. Mitteilung: R. Kuhn u. D. Rewicki, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

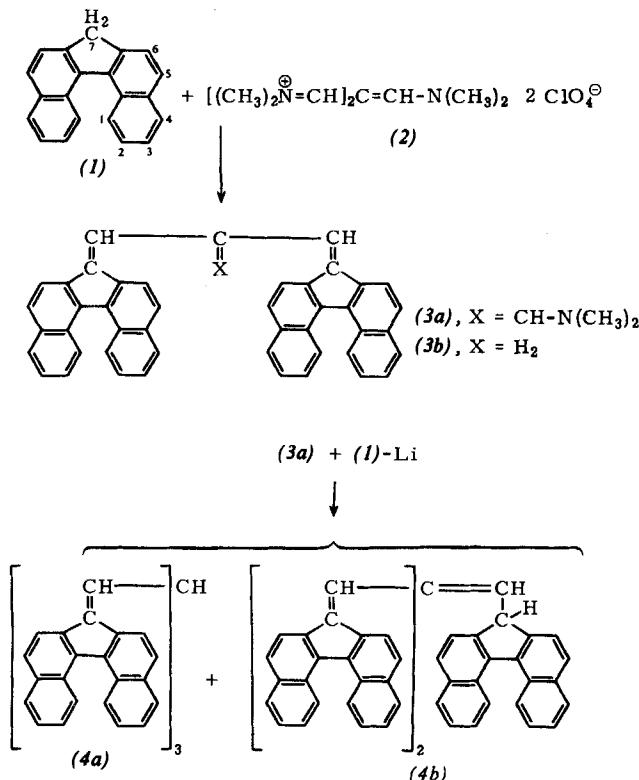
[2] R. Kuhn u. D. Rewicki, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[3] R. Kuhn et al., Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962); 689, 1 (1965).

[4] C. Jutz u. H. Amschler, Angew. Chem. 76, 302 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 312 (1964).

[5] Das ESR-Spektrum verdanken wir Herrn Dr. H. Kurreck.

[6] K. Bowden u. R. Stewart, Tetrahedron 21, 261 (1965).



DMSO ist bereits ohne Basenzusatz praktisch vollständig dissoziiert. Ein  $10^3$ -facher molarer Überschuß an HCl in DMSO/Wasser (85:15 Mol-%) drängt die Dissoziation zwar zurück, vermag die grüne Lösung jedoch nicht zu entfärben. Durch spektralphotometrische Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln (DMSO/Wasser/HCl, DMSO/Eisessig/Natriumacetat, DMSO/Tri-n-propylamin, DMSO/Äthanol/Natriumäthylat) haben wir die relativen Aciditäten einiger hochacider Kohlenwasserstoffe bestimmt und mit 9-Cyanfluoren ( $pK = 11,4$ )<sup>[6]</sup> auf Wasser bezogene  $pK$ -Werte abgeleitet<sup>[2]</sup>. Es ergaben sich folgende Werte:

### Reaktion von Kohlenstoffmonosulfid und -monoselenid mit Chalkogenen und Halogenen

Von R. Steudel<sup>[\*]</sup>

CS entsteht durch Dissoziation von  $CS_2$  in einer Hochfrequenz-Entladung (0,1 Torr) und konnte in einer Strömungsapparatur bei  $-190^\circ\text{C}$  isoliert und durch Tieftemperatur-IR-Spektren nachgewiesen werden<sup>[1]</sup>. Mit der gleichen Verarbeitungstechnik<sup>[2]</sup> wurde jetzt gefunden, daß CS bereits bei Raumtemperatur in heterogener Reaktion zu SCSe und SCTe reagiert, wenn man die Wände des Entladungsrohres mit Se bzw. Te belegt.

Aus  $CSe_2$  entsteht in der Hochfrequenz-Entladung offenbar CSe, das sich zwar nicht isolieren, aber durch Reaktion mit festem Schwefel oder Tellur als SeCS bzw. SeCTe abfangen ließ. Hohe Konzentrationen an gemischten Dichalkogeniden des Kohlenstoffs entstanden jedoch nur bei der Reaktion von CS oder CSe mit gasförmigen Chalkogenen. Dazu wurde das Entladungsrohr bis zur beginnenden Sublimation der Chalkogene erhitzt. Das zuvor nicht bekannte SeCTe konnte so mit etwa 8 % Ausbeute (bezogen auf  $CSe_2$ ) erhalten werden.

Zur Reaktion von CS mit  $Cl_2$ ,  $Br_2$  oder  $J_2$  wurden die gasförmigen Halogene bei  $25^\circ\text{C}$  (im Verhältnis 0,2:1 bis 0,5:1 bezogen auf  $CS_2$ ) hinter der leuchtenden Zone der Hochfrequenz-Entladung in  $CS_2$  kontinuierlich zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 0,1 sec wurde kondensiert; es ließen sich so die Thiocarbonylhalogenide  $SCCl_2$ ,  $SCBr_2$  und als neue Verbindung  $SCJ_2$  isolieren.

SeCTe und  $SCJ_2$  sind thermisch extrem empfindlich und konnten im Hochvakuum nicht sublimiert werden. Sie wurden wie das bisher nur unvollständig charakterisierte  $SCBr_2$  durch folgende IR-Absorptionen (bei  $-190^\circ\text{C}$ , in  $CS_2$ -bzw.  $CSe_2$ -Matrix) identifiziert (Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[3]</sup>:

SeCTe:  $\nu_3 = 1179 \text{ sst}$ ,  $\nu_3 (\text{Se}^{13}\text{CTe}) = 1136 \text{ s}$ ,  $\nu_1 + \nu_3 = 1473 \text{ m}$

$SCBr_2$ :  $\nu(C=S) = 1097 \text{ st}$ ,  $\nu(C-Br) = 685 \text{ st}$

$SCJ_2$ :  $\nu(C=S) = 1062 \text{ st}$ ,  $\nu(C-J) = 602 \text{ st}$