

N-Oxid-Gruppe für eine nucleophile Substitution aktiviert wird^[47], sollte es möglich sein, mit Hilfe eines *p*-Fluorphenylamin-*N*-oxids, z.B. (101), $R^1 = p\text{-F-C}_6\text{H}_4$, Licht in den Verlauf dieser Umlagerung zu bringen. Handelt es sich um eine heterolytische Reaktion (a), so müßte das Fluor im Ausgangsmaterial (101), $R^1 = p\text{-F-C}_6\text{H}_4$, oder im Kation (102), $R^1 = p\text{-F-C}_6\text{H}_4$, durch das Benzyl-Anion (102) verdrängt werden. Wäre die Meisenheimer-Umlagerung dagegen wie angenommen^[46] 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.

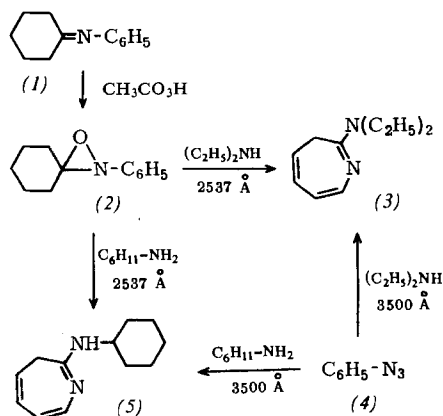
Eingegangen am 24. März 1966, ergänzt am 14. März 1967 [A 575]

ZUSCHRIFTEN

Photofragmentierung von Oxaziranen

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

Das Spirooxaziran (2) erhält man^[1] 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)^[2] 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. H₂SO₄ und 10-proz. Na₂CO₃-Lösung und trocknet sie über K₂CO₃. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wird in Petroläther (Kp = 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). Bestrahlt man (2) [3,0 g = 0,26 mol] 24 Std. in frisch destilliertem Diäthylamin (70 ml)^[3], 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^[4] 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^[5,6].



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^[7]. 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-Lösung (40-proz.) wurde nach Horner und Jürgens [1] durch vorsichtige Zugabe einer Aufschlämmung von P₂O₅ in Benzol entwässert. Die organische Phase wurde nach 15 min dekantiert und jodometrisch mit 0,1 N Na₂S₂O₃-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-Aza-bicyclo[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*]fluorenylidenmethyl)methan, ein neuer hochacider Kohlenwasserstoff^[1]

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

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

Der Kohlenwasserstoff (4a) wurde im Gemisch mit seinem Tautomeren (4b) nach einer von Jutz und Amschler^[4] angegebenen Methode erhalten. Eine konzentrierte Lösung von 2 mol Dibenzo[*c,g*]fluoren (1) und 1 mol des Dipercchlorates (2) in Pyridin wurde mit 2,3 mol 3 N NaOCH₃-Lösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen fiel die Dimethylamino-Verbindung (3a) in dunkelroten Kristallen aus, Fp = 265 bis 270°C, λ_{max} = 506 mμ, log ε = 3,70 (Tetrahydrofuran), Ausbeute 80%. Analyse, Molgewicht und NMR-Spektrum der chromatographisch einheitlichen Substanz stehen mit Formel (3a) in Einklang. Unter N₂ wurden 1,7 mol Dibenzofluoren (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 O₂-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 $>C=CH-CH<$ 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 ($\lambda_{\max} = 697$ m μ , $\log \epsilon = 5,15$). 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 (λ_{\max} ca. 860, 545 m μ in Benzol). Das ESR-Spektrum^[5] dieses gegen Sauerstoff empfindlichen Radikals in Benzol zeigt vier Linien im Intensitätsverhältnis 1:3:3:1 (a_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} M Lösung in sorgfältig gereinigtem

Kohlenwasserstoff [a]	pK-Wert
BiphCH—C ₆ H ₅	19,6 (18,6 [6])
BiphC=CH—HCbiph	14,2
[BiphC=CH] ₂ CH ₂	12,3 [b]
BiphCH—CN	11,4 [6]
[BiphC=CH] ₃ 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).

Reaktion von Kohlenstoffmonosulfid und -monoselenid mit Chalkogenen und Halogenen

Von R. Steudel[*]

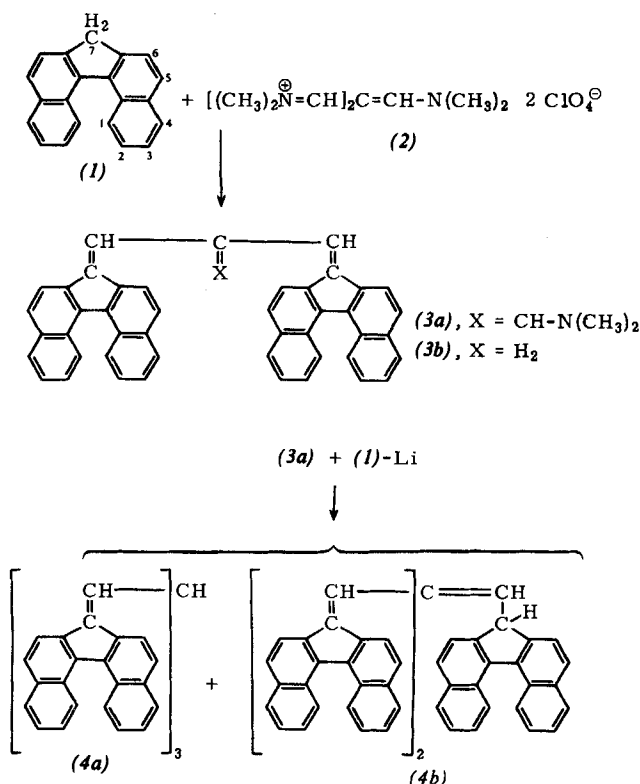
CS entsteht durch Dissoziation von CS_2 in einer Hochfrequenz-Entladung (0,1 Torr) und konnte in einer Strömungsapparatur bei $-190^\circ C$ isoliert und durch Tieftemperatur-IR-Spektren nachgewiesen werden^[1]. Mit der gleichen Versuchstechnik^[2] wurde jetzt gefunden, daß CS bereits bei Raumtemperatur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

Aus CS_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 CS_2) erhalten werden.

Zur Reaktion von CS mit Cl_2 , Br_2 oder J_2 wurden die gasförmigen Halogene bei $25^\circ C$ (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 $-190^\circ C$, in CS_2 - bzw. CS_2 -Matrix) identifiziert (Wellenzahlen in cm^{-1})^[3]:

$SeCTe$: $\nu_3 = 1179$ sst, ν_3 ($Se^{133}CTe$) = 1136 s, $\nu_1 + \nu_3 = 1473$ m
 $SCBr_2$: $\nu(C=S) = 1097$ st, $\nu(C-Br) = 685$ st
 SCJ_2 : $\nu(C=S) = 1062$ st, $\nu(C-J) = 602$ st



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 ($pK = 11,4$)^[6] auf Wasser bezogene pK-Werte abgeleitet^[2]. Es ergaben sich folgende Werte: