

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),  $R^1 = p\text{-F-C}_6\text{H}_4$ , 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<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.

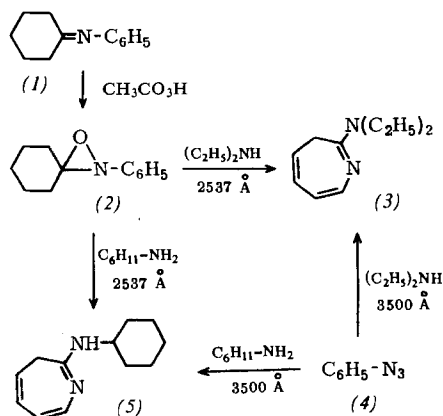
Eingegangen am 24. März 1966, ergänzt am 14. März 1967 [A 575]

## ZUSCHRIFTEN

### Photofragmentierung von Oxaziranen

Von E. Meyer und G. W. Griffin<sup>[\*]</sup>

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 (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.<sup>[1]</sup>: 75°C). Bestrahlt 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-Lösung (40-proz.) wurde nach Horner und Jürgens [1] durch vorsichtige Zugabe einer Aufschlämmung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Benzol entwässert. Die organische Phase wurde nach 15 min dekantiert und jodometrisch 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-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<sup>[1]</sup>

Von R. Kuhn und D. Rewicki<sup>[\*]</sup>

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*]fluorenylidenmethyl)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 Dipercchlorates (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,  $\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,70$  (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 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 O<sub>2</sub>-freier 2 N HCl entfärbt und dann mit Benzol ausgeschüttelt. Durch Abdestillieren des Benzols und