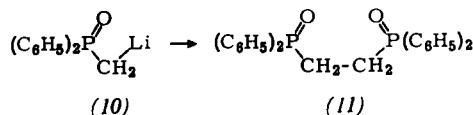
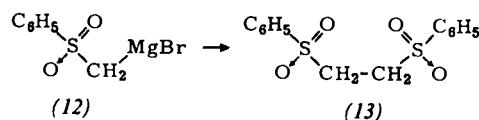


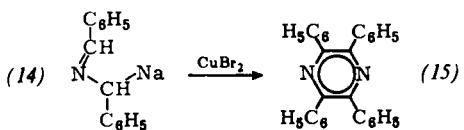
Die 1-Oxa-2-phosphallyl-Gruppe von (10)<sup>[8]</sup> ließ sich durch Umsetzung mit 1 Moläquivalent CuCl (bei -40 bis +20 °C in Tetrahydrofuran) und anschließend mit O<sub>2</sub> (bei 20 °C) zu (11) (43%) dimerisieren.



Die 1-Oxa-2-thiallyl-Gruppe der Verbindung (12)<sup>[9]</sup>, die bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid (bei 20 °C in Benzol) auf Methylphenylsulfon entsteht, wurde bei der Umsetzung mit 1 Moläquivalent CuCl [bei -68 bis +20 °C in Äther/Benzol/Tetrahydrofuran (ca. 1:3:4)] zu (13) (20–25 %) dimerisiert.



Die 2-Azallyl-Gruppe von (14), die mit CuJ dimerisiert werden kann<sup>[3]</sup>, wurde bei der Umsetzung mit 1 Moläquivalent CuBr<sub>2</sub> (bei 35 °C in Äther) überraschenderweise zu (15) cyclisiert. Die vermutlich steigerbare Ausbeute liegt bei 18 %.



Eingegangen am 14. Mai 1968 [Z 786a]

[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. G. Beißner, H. Berg, cand. chem. E. Köppelmann, Dipl.-Chem. J. Legler und Dipl.-Chem. M. Schönfelder  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Gievenbecker Weg 1–7/Orléansring 23

[1] Aktivierung organischer Verbindungen durch Einführung von Übergangsmetallatomen. 5. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: Th. Kauffmann u. D. Berger, Chem. Ber., im Druck.

[2] Th. Kauffmann, J. Albrecht, D. Berger u. J. Legler, Angew. Chem. 79, 620 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 633 (1967).

[3] Th. Kauffmann, G. Beißner, E. Köppelmann, D. Kuhlmann, A. Schott u. H. Schrecken, Angew. Chem. 80, 117 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 131 (1968).

[4] Th. Kauffmann, D. Kuhlmann, W. Sahm u. H. Schrecken, Angew. Chem. 80, 566 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 7 (1968).

[5] L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 697 (1905).

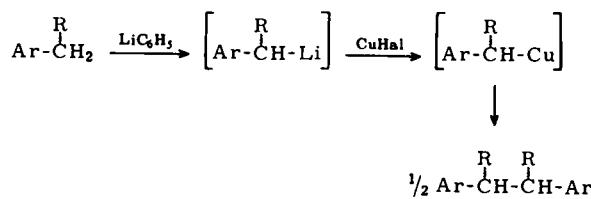
[6] Es wurde davon abgesehen, die einzelnen Metallverbindungen möglichst realistisch zu formulieren. Die Ausbeute bezieht sich jeweils auf die eingesetzte metallfreie Verbindung.

[7] Das indirekt nachgewiesene Dianil (5) ist noch nicht isoliert worden.

[8] L. Horner, H. Hoffmann u. V. G. Toscano, Chem. Ber. 95, 536 (1962).

[9] L. Field, J. Amer. chem. Soc. 74, 3919 (1952).

geführt werden. Da die Ausbeuten meist zufriedenstellend sind, scheint hier ein präparativ brauchbares Prinzip zur Darstellung von Bis-heteroaryl-äthanen – und damit auch von Bis-heteroaryl-acetylenen – gefunden worden zu sein.



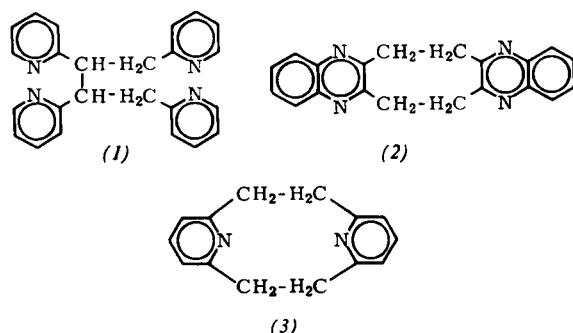
Ar	R	CuHal	Dehydro-dimere, Ausb. (%)
2-Pyridyl [a]	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CuCl	63 65
6-Methyl-2-pyridyl [a]	H	CuCl(CuBr <sub>2</sub> )	71 (77)
4-Pyridyl [a]	H CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CuCl	54 40 34 65
2-Chinolyl [b]	H	CuCl(CuBr)	67 (69)
4-Chinolyl [b]	H	CuCl	58
2-Phenyl-4-chinolyl [b]	H	CuCl	74
3-Methyl-2-chinolinalinyl [b]	H	CuCl(CuBr <sub>2</sub> )	61 (65)

[a] Reaktion in Tetrahydrofuran/Diäthyläther (ca. 1:1).

[b] Reaktion in Dimethoxyäthan/Diäthyläther (ca. 1:1). Um einen höheren Siedepunkt zu erreichen, wurde bei der Zersetzung der Organokupfer-Verbindungen der Diäthyläther abdestilliert.

Zur Darstellung der benötigten Lithium-Verbindungen wurden die heteroarylierten Alkane unter N<sub>2</sub> in den angegebenen Lösungsmitteln bei -10 bis 0 °C mit 1 bis 1,1 Moläquivalenten Phenyllithium versetzt. Anschließend wurde bei -60 bis -40 °C 1 Moläquivalent CuCl oder CuBr<sub>2</sub> zugesetzt und das Gemisch langsam auf 60 bis 80 °C erwärmt, wobei sich infolge Zersetzung der intermedial gebildeten Organokupfer-Verbindungen (braun oder rot; nicht isoliert) elementares Kupfer oder CuBr abschied, je nachdem, ob von CuCl oder CuBr<sub>2</sub> ausgegangen wurde.

Bemerkenswert ist, daß die bei diesem Verfahren entstehenden Verbindungen in der Regel weiteren Umsetzungen nach dem gleichen Prinzip zugänglich sind. Z. B. konnte das Dehydrodimere des 2-Methylpyridins<sup>[2]</sup> in die beiden Isomeren der Konstitution (1) (Ausbeute 73 %; Verhältnis Racemform: Mesoform ca. 1:1) und das des 2,3-Dimethylchinoxalins (siehe Tabelle) unter Anwendung des Verdünnungsprinzips in die pentacyclische Verbindung (2) (Ausbeute 25 %) übergeführt werden. Dagegen mißlangen Versuche, das Dehydrodimere des 2,6-Dimethylpyridins (siehe Tabelle) zur bekannten Verbindung (3)<sup>[3]</sup> zu cyclisieren.



Eingegangen am 14. Mai 1968 [Z 786b]

[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. D. Kuhlmann, Dipl.-Chem. W. Sahm und H. Schrecken  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Gievenbecker Weg 1–7/Orléansring 23

## Dehydrodimerisierung heteroarylierter Alkane über Organokupfer-Verbindungen<sup>[1]</sup>

Von Th. Kauffmann, D. Kuhlmann, W. Sahm und H. Schrecken<sup>[\*]</sup>

Analog der kürzlich mitgeteilten Dehydrodimerisierung des 2-Methylpyridins (Ausbeute 78 %)<sup>[2]</sup> konnten die in der Tabelle aufgeführten heteroarylierten Alkane nach dem angegebenen Schema in die entsprechenden Dehydrodimeren über-

- [1] Aktivierung organischer Verbindungen durch Einführung von Übergangsmetallatomen. 6. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 5. Mitteilung: *Th. Kauffmann, G. Beißner, H. Berg, E. Köppelmann, J. Legler u. M. Schönfelder*, *Angew. Chem.* 80, 565 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, Nr. 7 (1968).

[2] *Th. Kauffmann, G. Beißner, E. Köppelmann, D. Kuhlmann, A. Schott u. H. Schrecken*, *Angew. Chem.* 80, 117 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 131 (1968).

[3] *W. Baker, K. M. Buggie, J. F. W. McOmie u. D. A. M. Watkins*, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 3594.

welches IR-spektroskopisch [ $\nu(C-S) = 1226 \text{ cm}^{-1}$ ] sowie als 2,4-Dinitrophenylhydrazone ( $F_p = 238^\circ\text{C}$ ) nachgewiesen werden kann. Bereits hydrolysiertes (4) wurde chromatographisch gereinigt und zu Benzophenon aufgearbeitet [ $\nu(C-O) = 1666 \text{ cm}^{-1}$ ;  $F_p = 48^\circ\text{C}$ ], so daß die Gesamtausbeute ca. 20% betrug.

Bei der beschriebenen Reaktion dürfte es sich um die erste Synthese eines Thioketons nach Friedel-Crafts handeln.

### *Arbeitsvorschrift:*

Thiobenzoylium-hexafluoroantimonat(v) (3): 3,44 g (10 mmol) reinstes Ag[SbF<sub>6</sub>] (2) werden in ca. 100 ml flüssigem SO<sub>2</sub> gelöst und bei -40 °C mit einer Lösung von 1,56 g (10 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CSCl (1) in ebenfalls ca. 100 ml flüssigem SO<sub>2</sub> versetzt, wobei 3 Std. kräftig gerührt wird. Nach dem Filtrieren (G 4) zieht man das Lösungsmittel bei -50 °C im Hochvakuum ab. Ausbeute fast 100 %.

**Thiobenzophenon (4) und Benzophenon:** Zu 3,5 g (10 mmol) (3) gibt man bei 6 °C überschüssiges Benzol und lässt die Mischung etwa 2 Tage stehen. Nun schüttelt man mit angeäuertem Eiswasser rasch durch, trennt die tiefblaue organische Phase ab und trocknet sie möglichst schnell wieder. Nach dem Abziehen des Benzols im Vakuum kann ein blauviolettes Produkt abgetrennt werden, das sich als Thiobenzophenon (4) erweist ( $F_p = 50$  °C). Löst man das zurückbleibende Rohprodukt in Äther und lässt es einige Std. mit Wasser hydrolysierten, so entsteht Benzophenon. Zur chromatographischen Reinigung wurde neutrales  $Al_2O_3$  „Woelm“ benutzt.

Eingegangen am 28. Mai 1968 [Z 794]

- [\*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. H.-G. Karmann  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 8520 Erlangen, Fahrstr. 17

[1] *F. Seel*, Z. anorg. allg. Chem. 250, 331 (1943); 252, 24 (1943).  
 [2] *G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi u. E. B. Baker*, J. Amer. chem. Soc. 84, 2733 (1962).  
 [3] *E. Lindner u. H. Kranz*, Z. Naturforsch. 20b, 1305 (1965); Chem. Ber. 99, 3800 (1966).  
 [4] *W. J. Middleton*, US-Pat. 3113936, DuPont; Chem. Abstr. 60, 4012 (1964).

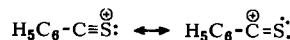
### **<sup>13</sup>C-Untersuchungen von Kohlenstoffsklelett-Umlagerungen: Zur „Automerisation“ des Naphthalins**

Von *H. A. Staab* und *M. Haenel* [<sup>\*</sup>]

Die Untersuchung von Skelettumlagerungen organischer Verbindungen mit der  $^{14}\text{C}$ -Methode erfordert zur Lokalisierung der Markierung oft eine Folge komplizierter Abbaureaktionen, mit denen Fehlerquellen verbunden sein können. Die Verwendung des  $^{13}\text{C}$ -Isotops gestattet dagegen – wegen des hier vorhandenen magnetischen Kernmoments – die Markierung an der intakten Moleköl direkt zu lokalisieren, und zwar aufgrund a) der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, b) der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowie c) der  $^{13}\text{C}$ -Hyperfeinstruktur von ESR-Spektren (bei Verbindungen, die in Radikale übergeführt werden können).

*A. T. Balaban und D. Fărcașiu*<sup>[1]</sup> haben aus der Aktivitätsbestimmung von Abbauprodukten gefolgt, daß die Behandlung von  $[1-^{14}\text{C}]$ -Naphthalin mit Aluminiumchlorid in Benzol bei  $60^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 Std. durch Umlagerung des Kohlenstoffkörpers zu einer statistischen Verteilung der  $^{14}\text{C}$ -Markierung über alle zehn Positionen des Naphthalins führe. Wegen der weitreichenden Konsequenzen dieses Befundes haben wir die als „Automerisation“ bezeichnete Reaktion bei  $^{13}\text{C}$ -markiertem Naphthalin mit den drei genannten Resonanzmethoden unmittelbar nachzuweisen versucht.

[1-<sup>13</sup>C]-Naphthalin wurde in Anlehnung an bekannte Verfahren<sup>[2]</sup> auf folgendem Wege dargestellt: 1-Brom-3-phenylpropan ergab über die Grignard-Verbindung mit [<sup>13</sup>C]-



denen etwa gleiche Bedeutung zu kommt, so daß im Mittel etwa eine C-S-2,5-fach-Bindung vorliegt. Weitere Grenzformen werden durch Einbeziehung des Benzolkerns in die Mesomerie erhalten. Aus der Delokalisierung der positiven Ladung folgt gleichzeitig eine Stabilisierung des Kations (3). Auch auf rein chemischem Wege wurde der Nachweis erbracht, daß in (3) ein Thiobenzoylium-Kation vorliegt. Setzt man (3) überhalb 6 °C mit wasserfreiem Benzol um und arbeitet die Reaktionsmischung nach den für Friedel-Crafts-Synthesen üblichen Methoden auf, so erhält man Thiobenzophenon (4).

