

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 67, 439 (1955).
 [2] T. V. van Auken u. K. L. Rinehart jr., *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3736 (1962).
 [3] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm u. H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* 73, 170 (1961).
 [4] M. Franck-Neumann, *Tetrahedron Letters* 1968, 2979.
 [5] Das Pyrazolin (4) zersetzt sich schon bei Raumtemperatur unter Verpuffung. Sein NMR-Spektrum wurde deswegen unter

0 °C aufgenommen; auch kann keine genaue Extinktion im UV angegeben werden. Belichtungsversuche, um zum Bicyclo[2.1.0]pentansystem zu gelangen, schlugen fehl.

[6] E. Vogel, *Liebigs Ann. Chem.* 615, 14 (1958); G. Koltzenburg, P. G. Fuss u. J. Leitich, *Tetrahedron Letters* 1966, 3409.

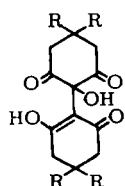
[7] Die NMR-Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet; es handelt sich daher nicht um die wirklichen, sondern um scheinbare Kopplungskonstanten.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

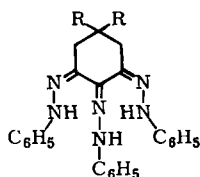
Kalium-nitrosobissulfat als spezifisches Oxidationsmittel in der organischen Chemie

Von H.-J. Teuber^[*]

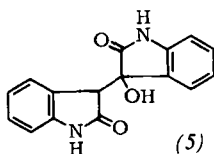
Außer Phenolen werden auch Enole von Kalium-nitrosobissulfat (Fremysches Salz), $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, oxidiert. Dihydroresorcin und Dimedon gehen in die tert. Alkohole (1) bzw. (2) über, von denen (1) auch aus den Komponenten 1,2,3-Cyclohexantrion und Dihydroresorcin synthetisiert werden



(1), R = H
 (2), R = CH₃

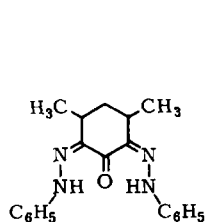


(3), R = H
 (4), R = CH₃

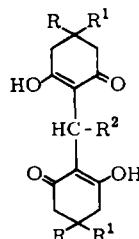


(5)

kann. (1) und (2) werden von Phenylhydrazin zum Tris(phenylhydrazon) (3) bzw. (4) gespalten und mit Säuren oder katalytisch angeregtem Wasserstoff zu Furan-Derivaten cyclisiert. Oxindol wird entsprechend zu (5) oxidiert, das unter Wasserabspaltung Isoindigo liefert. Beim 4,6-Dimethyl-1,3-cyclohexandion bleibt die Bildung eines „Dimeren“ (Aldolreaktion) aus. Das ähnlich wie mit Selendioxyd gebildete Oxidationsprodukt kann als Bis(phenylhydrazon) (6) gefaßt werden.



(6)



(7a), R = R² = H, R¹ = C₆H₅
 (7b), R = H, R¹ = C₆H₅, R² = CH₃
 (8), -R-R¹- = -(CH₂)₅-, R² = H

Beim 5-Phenyl- und Spiro[4.5]decan-7,9-dion überwiegt bei Oxidation in wäßrig-alkoholischer Lösung die auch schon bei (1) und (2) zu beobachtende Konkurrenzreaktion der

Kondensation des Ausgangsketons mit dem aus Methanol [Äthanol] gebildeten Aldehyd zu (7a), [(7b)] bzw. (8). Damit ist bewiesen, daß Alkohole unter diesen Bedingungen zu Aldehyden dehydriert werden. — Beim 2-Methyl-1,3-cyclohexandion wird der Ring gespalten, ebenso beim 1,2-Cyclohexandion, das in Adipinsäure übergeht (J. Hohn).

Benzoesäurehydrazid liefert unter Stickstoffentwicklung in saurer Lösung Benzoesäure, in alkalischer Benzaldehyd sowie Benzyliden-benzoyl-hydrazin (K. Köhler).

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 21. November 1968 und GDCh-Ortsverband Stuttgart, am 5. Dezember 1968]

[VB 180]

Fluorierte anorganische Radikale

Von H. J. Emeléus^[*]

In den letzten Jahren hat die eingehende Untersuchung fluorhaltiger Radikale wie BF, CF₃, SiF₂, NF₂, N(CF₃)₂, SO₃F und (CF₃)₂NO wesentliche Fortschritte für die präparative anorganische Chemie erbracht.

BF und SiF₂ sind typisch für Radikale, die bei hoher Temperatur und geringem Druck aus einem Element und dem entsprechenden Elementfluorid (BF₃ bzw. SiF₄) entstehen. Wie Margrave und Mitarbeiter zeigen konnten, reagiert SiF₂ unter solchen Bedingungen, z. B. mit Äthylen, zu den cyclischen Verbindungen (CH₂)₂(SiF₂)₂ und (CH₂)₄(SiF₂)₂. Auch die Bildung höherer Bor- und Siliciumfluoride wie B₃F₅ und Si₄F₁₀ und gemischter Bor-Silicium-Fluoride (SiF₃SiF₂BF₂, SiF₃(SiF₂)₂BF₂) wurde beschrieben.

NF₂, dessen Auftreten bei der reversiblen Dissoziation von N₂F₄ Colburn nachgewiesen hat, vereinigt sich leicht mit anderen Radikalen. Mit NO wird so NF₂NO erhalten und mit SF₅, das unter anderem bei der thermischen Dissoziation von S₂F₁₀ entsteht, NF₂SF₅. NF₂ läßt sich auch an Olefine anlagern und spaltet z. B. aus Thiolen Wasserstoffatome ab, wobei NF₂H gebildet wird.

Ähnlich ergibt das weniger reaktive N(CF₃)₂ — obgleich nicht direkt — viele neue Derivate, z. B. Hg[N(CF₃)₂]₂, [(CF₃)₂N]₂S, [(CF₃)₂N]₂S₂, [(CF₃)₂N]₂Se und (CF₃)₂NSeCl. Addition von (CF₃)₂NCl an PF₃ oder PF₂Cl führt zu entsprechenden Phosphor(v)-Verbindungen, und aus P(CF₃)₃ und (CF₃)₂NCl erhält man durch stufenweise Eliminierung von CF₃Cl schließlich P[N(CF₃)₂]₃.

Eine Anzahl typischer Additionsreaktionen des Radikals FSO₂O, das bei der reversiblen thermischen Dissoziation von Bis(fluorsulfonyl)peroxid, FSO₂OOSO₂F, gebildet wird, ist weitgehend im Arbeitskreis von Cady untersucht worden. So reagiert FSO₂O mit C₂F₄ zu FSO₂O(CF₂)₂OSO₂F und mit SF₄ zu FSO₂OSF₄OSO₂F; die direkte Umsetzung mit Halogenen liefert Fluorsulfonate (z. B. ClSO₂F, J(SO₃F)₃). (CF₃)₂NO, ein violettes Gas mit ungefähr derselben Stabilität wie NO, wurde zuerst von Blackley und Reinhard bei der Oxidation von (CF₃)₂NOH isoliert. Mit Quecksilber verbindet

[*] Prof. Dr. Dr. H.-J. Teuber
 Institut für Organische Chemie der Universität
 6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 7–9

[*] Prof. Dr. H. J. Emeléus, F.R.S.
 University Chemical Laboratory
 Cambridge, Lensfield Road (England)