

- [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.

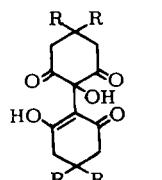
[7] Die NMR-Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet; es handelt sich daher nicht um die wirklichen, sondern um scheinbare Kopplungskonstanten.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kalium-nitrosobissulfat als spezifisches Oxidationsmittel in der organischen Chemie

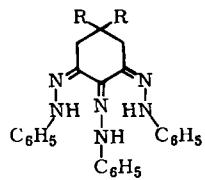
Von H.-J. Teuber^[*]

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



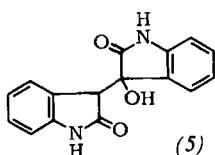
(1), R = H

(2), R = CH_3



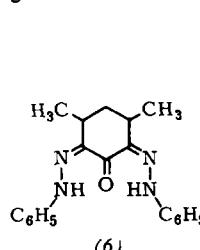
(3), R = H

(4), R = CH_3

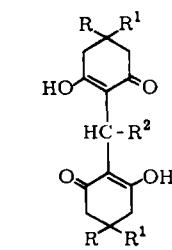


(5)

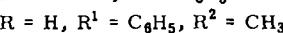
kann. (1) und (2) werden von Phenylhydrazin zum Tris(phenylhydrazone) (3) bzw. (4) gespalten und mit Säuren oder katalytisch angeregtem Wasserstoff zu Furan-Derivaten cyclisiert. Oxindol wird entsprechend zu (5) oxidiert, das unter Wasserabspaltung Isoindigo liefert. Beim 4,6-Dimethyl-1,3-cyclohexandion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



(6)



(7a), R = R' = H, R' = C₆H₅



(7b), R = H, R' = C₆H₅, R' = CH₃



(8), -R - R' = -(CH₂)₅-, R' = 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_3 , SiF_2 , NF_2 , $\text{N}(\text{CF}_3)_2$, SO_3F und $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ wesentliche Fortschritte für die präparative anorganische Chemie erbracht.

BF_3 und SiF_2 sind typisch für Radikale, die bei hoher Temperatur und geringem Druck aus einem Element und dem entsprechenden Elementfluorid (BF_3 bzw. SiF_4) entstehen. Wie Margrave und Mitarbeiter zeigen konnten, reagiert SiF_2 unter solchen Bedingungen, z. B. mit Äthylen, zu den cyclischen Verbindungen $(\text{CH}_2)_2(\text{SiF}_2)_2$ und $(\text{CH}_2)_4(\text{SiF}_2)_2$. Auch die Bildung höherer Bor- und Siliciumfluoride wie B_3F_5 und Si_4F_{10} und gemischter Bor-Silicium-Fluoride ($\text{SiF}_3\text{SiF}_2\text{BF}_2$, $\text{SiF}_3(\text{SiF}_2)_2\text{BF}_2$) wurde beschrieben.

NF_2 , dessen Auftreten bei der reversiblen Dissoziation von N_2F_4 Colburn nachgewiesen hat, vereinigt sich leicht mit anderen Radikalen. Mit NO wird so NF_2NO erhalten und mit SF_5 , das unter anderem bei der thermischen Dissoziation von S_2F_{10} entsteht, NF_2SF_5 . NF_2 läßt sich auch an Olefine anlagern und spaltet z. B. aus Thiolen Wasserstoffatome ab, wobei NF_2H gebildet wird.

Ähnlich ergibt das weniger reaktive $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ — obgleich nicht direkt — viele neue Derivate, z. B. $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$, $[(\text{CF}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$, $[(\text{CF}_3)_2\text{N}]_2\text{S}_2$, $[(\text{CF}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{NSeCl}$. Addition von $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$ an PF_3 oder PF_2Cl führt zu entsprechenden Phosphor(v)-Verbindungen, und aus $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ und $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$ erhält man durch stufenweise Eliminierung von CF_3Cl schließlich $\text{P}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_3$.

Eine Anzahl typischer Additionsreaktionen des Radikals FSO_2O , das bei der reversiblen thermischen Dissoziation von Bis(fluorsulfonyl)peroxid, $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$, gebildet wird, ist weitgehend im Arbeitskreis von Cady untersucht worden. So reagiert FSO_2O mit C_2F_4 zu $\text{FSO}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OSO}_2\text{F}$ und mit SF_4 zu $\text{FSO}_2\text{OSF}_4\text{OSO}_2\text{F}$; die direkte Umsetzung mit Halogenen liefert Fluorsulfonate (z. B. ClSO_3F , $\text{J}(\text{SO}_3\text{F})_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$), ein violettes Gas mit ungefähr derselben Stabilität wie NO , wurde zuerst von Blackley und Reinhard bei der Oxidation von $(\text{CF}_3)_2\text{NOH}$ isoliert. Mit Quecksilber verbindet

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

Angew. Chem. / 81. Jahrg. 1969 / Nr. 5