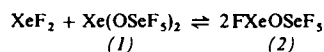


Xenon-fluorid-pentafluoroorthoselenat (2) in ca. 80% Ausbeute.



Ein reineres Produkt erhält man mit einem Überschuß an XeF_2 , (1) wird dann fast vollständig verbraucht, während XeF_2 beim Abkühlen auf 0°C auskristallisiert. So hergestelltes (2) ist zu etwa 90% rein, dismutiert jedoch bald wieder entsprechend der Gleichgewichtsreaktion.

(2) ist eine schwach gelbe, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, $F_p \approx -13^\circ\text{C}$. Trotz seiner mangelnden Reinheit gelang es, die spektroskopischen Daten zu bestimmen. Massenspektrum: $m/e = 335-348$ (FXeOSeF_5 5%), 316 bis 329 (XeOSeF_5 55%), 278-291 (XeOSeF_3 2%), 171-177 (SeF_5 36%), 149-155 (OSeF_3 40%), 141-148 (XeF 100%) sowie SeF_3 , OSeF_2 , Xe . IR-Spektrum (kapillar zwischen mit FEP-Folie beschichteten CsJ-Fenstern; cm^{-1}): 772 st, 717 sst, 699 st, 610 m, 543 st, 422 st, 400 s, 250 s. Raman-Spektrum (cm^{-1}): 785 s dp, 764 s dp, 710 s p, 692 m p, 614 m p (νSeF und νSeO), 541 s dp, 501 sst p (νXeF und νXeO), 421 s dp, 416 m p, 399 s dp, 375 s dp (δSeF und δSeO), 173 s p (δOXeF) und 92 m dp (γOXeF).

Besonders aufschlußreich ist das ^{19}F -NMR-Spektrum (CFCl_3 , extern): AB_4 -Multipllett, $\delta_A = -85.5$, $\delta_B = -68.5$ ppm; $J_{F_A-F_B} = 226$ Hz, $R = 0.246$, $J_{^{17}\text{Se}-F_A} = 1280$, $J_{^{17}\text{Se}-F_B} = 1300$ Hz; sowie ein Singulett, $\delta_{\text{Xe}-F} = +155.8$ ppm. Das Xenonisotop 129 (26% Häufigkeit, Kernspin $\pm 1/2$) gibt Anlaß zu einem Dublett symmetrisch zur $\text{Xe}-\text{F}$ -Hauptabsorption: $J_{129\text{Xe}-F} = 5790$ Hz. Eine Kopplung zwischen

den am Xenon und am Selen gebundenen Fluoratomen wird nicht beobachtet.

Im Vergleich mit den analogen Fluorotelluraten scheint es sich hier um ähnlich stabile Edelgasverbindungen zu handeln; Stabilitätsuntersuchungen in inerten Gefäßen sollten differenziertere Aussagen zulassen.

Eingegangen am 25. Mai 1972 [Z 665]

- [1] F. Sladky, Monatsh. Chem. 101, 1559 (1970).
[2] K. Seppelt, Angew. Chem. 84, 212 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 630 (1972).
[3] Hergestellt nach: W. E. Falconer u. W. A. Sunder, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1380 (1967).

4-Dialkylamino-chinoline und 3,3-disubstituierte 4(3H)-Chinolone aus 4H-3,1-Benzoxazinonen und Inaminen

Von Gerhard Höfle, Oswald Hollitzer und Wolfgang Steglich^[*]

Die 2-Trifluormethyl-4H-3,1-benzoxazinone (1a) bis (1d)^[1] setzen sich mit N,N-Diäthyl-1-propinylamin (2) in Äther bereits bei -20°C unter lebhafter CO_2 -Entwicklung innerhalb weniger Minuten zu 4-Diäthylamino-chinolinen (3) um. In Acetonitril oder Isopropanol entstehen daneben beträchtliche Mengen 3,3-disubstituierter 4(3H)-Chinolone (4).

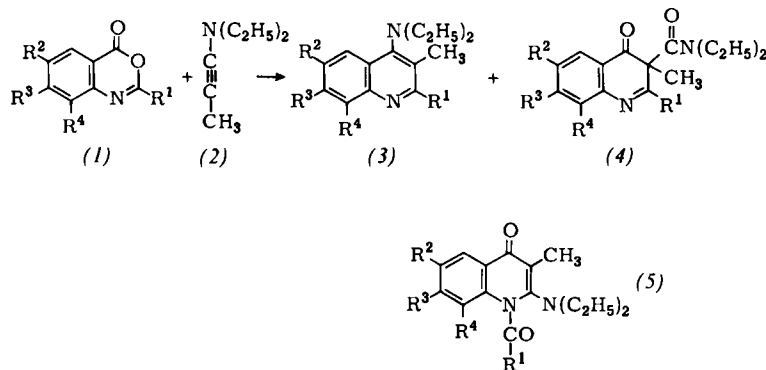


Tabelle 1. Produktverteilung bei der Reaktion von 4H-3,1-Benzoxazinonen (1) mit Inamin (2) [a].

| Ausgangs- verb. [b] | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Reaktionsmedium | Zeit | Temp. (°C) | Mengenverhältnis (3) (4) (5) | | |
|------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------------------|--------|---------------|---------------------------------|----|----|
| (1a) | CF ₃ | H | H | H | CCl ₄ ; Äther; tert.-Butanol | 10 min | 0 | 100 | | |
| | | | | | Isopropanol | | | 75 | 25 | |
| | | | | | Acetonitril | | | 60 | 40 | |
| (1b) | CF ₃ | H | Cl | H | Äther | 10 min | 0 | 93 | 7 | |
| (1c) | CF ₃ | Cl | H | Cl | Äther | 10 min | 0 | 95 | 5 | |
| | | | | | Acetonitril | | | 60 | 40 | |
| (1d) | CF ₃ | Br | H | Br | Äther | 10 min | 0 | 95 | 5 | |
| | | | | | Acetonitril | | | 55 | 45 | |
| (1e) | H | H | H | H | THF | 20 h | 25 | 85 | 15 | |
| (1f) | CH ₃ | H | H | H | Benzol | 20 h | 80 | 75 | 25 | |
| (1g) | C ₆ H ₅ | H | H | H | Toluol | 80 h | 110 | 35 | 30 | 35 |
| | | | | | Acetonitril | 160 h | 25 | 20 | 80 | |

[a] Aus dem NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches bestimmt.

[b] (1b), (1c) und (1d) wurden analog (1a) [1] aus den Anthranilsäuren und Trifluoressigsäureanhydrid dargestellt.

[*] Dr. G. Höfle, Dipl.-Chem. O. Hollitzer und Prof. Dr. W. Steglich
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Tabelle 2. Ausbeuten und Eigenschaften der isolierten Verbindungen (3), (4) und (5) [a].

| Verb. | Ausb. (%) | Kp (°C/Torr) | Fp (°C) | IR (cm ⁻¹) ν _{C=O} , ν _{C≡N} | ¹ H-NMR (CDCl ₃) der CH ₃ -Gruppe an C-3 δ (ppm) gegen TMS = 0 [b] |
|----------|--------------|-----------------|-------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (3a) | 94 | 123–124/0.7 | | | 2.50 |
| (3b) | 85 | | 73–74 | | 2.48 |
| (3c) | 94 | 117/0.02 | 213–215 [c] | | 2.48 |
| (3d) | 82 | | 216–218 [c] | | 2.50 |
| (3e) [6] | 77 | 98/0.2 | | | 2.30 |
| (3f) | 71 | 107/0.15 | 53–55 | | 2.37 |
| (3g) | 11 | | 191–193 [c] | | 2.35 |
| (4c) | 35 | | 145–146 | 1705, 1680, 1630 (CCl ₄) | 1.65 |
| (4d) | 39 | | 145–146 | 1690, 1655, 1620 (CHCl ₃) | 1.70 |
| (4f) | 5 | | 88–89 | 1680, 1640, 1610, 1590 (KBr) | 1.60 |
| (4g) | 25 | | 132–133 | 1685, 1645, 1610, 1560 (CCl ₄) | 1.88 |
| (5g) | 30 | | 136–137 | 1730, 1625, 1605, 1565 (CCl ₄) | 2.05 |

[a] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.

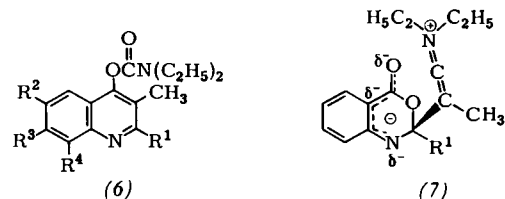
[b] Singulett, bei (3a) bis (3d) Quartett, J = 1.8 Hz.

[c] Perchlorat.

Ersatz des CF₃-Restes durch H, CH₃ oder C₆H₅ führt zur Abnahme der Reaktionsbereitschaft. Während (1e)^[2] noch exotherm reagiert, muß bei (1f) und (1g) erwärmt oder längere Zeit stehengelassen werden^[4]. Im Unterschied zu den CF₃-Verbindungen (1a) bis (1d) bilden sich hier auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Äther und Benzol stets Gemische von (3) und (4). Bei (1g) wird als drittes Produkt das *N*-Benzoyl-4(1*H*)-chinolon (5) isoliert. Zur Trennung von (3), (4), (5) wurden verschiedene Verfahren angewandt. So können (4c) bzw. (4d) aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Äther/Petroläther leicht von (3c) bzw. (3d) abgetrennt werden. Bei (3f)/(4f) wurde die stärkere Base (3f) durch Ausschütteln der Ätherlösung mit wäßriger Zitronensäure entfernt. (3g), (4g), (5g) wurden durch Chromatographie an Aluminiumoxid getrennt.

Die Struktur der Verbindungen (3) ist in Übereinstimmung mit ihren spektroskopischen Daten^[7]. Bei den 2-Trifluormethyl-Derivaten ist das Auftreten einer H,F-Homoallyl-kopplung von 1.8 Hz mit der 3-Methylgruppe bemerkenswert. Die Stellung der Substituenten am Pyridinkern wird durch die Synthese von (3f) aus 4-Chlor-2,3-dimethyl-chinolin und Diäthylamin bewiesen.

Die Amide (4) sind als erste Vertreter der bisher unbekannten 4(3*H*)-Chinolone von Interesse. Bei saurer Hydrolyse ergeben sie 4(1*H*)-Chinolone, beim Erhitzen auf 150 bis 200°C lagern sie sich unter C→O-Acylverschiebung in die Carbamate (6) um [(6c), Fp=156°C; IR (CCl₄):



1745 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): δ(Chin.-3-CH₃) = 2.46 ppm, Quartett, J = 2.0 Hz].

Die Struktur von (5g) folgt aus den spektroskopischen Daten [IR vgl. Tab. 2; UV (Äthanol): λ_{max}(ε) = 334 nm (12 500); 325 (13 800); 240 (27 400)] und der sauren Hydrolyse zum 2-Diäthylamino-3-methyl-4(1*H*)-chinolon^[6].

Als Zwischenstufe zu (3) kann der Dipol (7) diskutiert werden, der durch nucleophilen Angriff des Inamins auf die C=N-Doppelbindung von (1) entsteht^[8]. Dagegen ist im Falle von (4) und (5) ohne Markierungsversuche mit ¹⁸O nicht zu entscheiden, ob der Angriff des Inamins auf die C=N- oder C=O-Gruppe^[9] des Azaanhydridsystems erfolgt.

Unsere Methode zur Darstellung von (3) ergänzt eine kürzlich von Ghosez und de Perez^[7] beschriebene Synthese von 4-Dialkylamino-2-(sek.-alkyl)-chinolinen durch Umsetzung von Inaminen mit Ketenimininen.

4-Diäthylamino-3-methyl-2-trifluormethylchinolin(3a):

Zu 2.15 g (1a) in 10 ml CCl₄ werden unter Eiskühlung und starkem Rühren 1.7 ml (2) in 5 ml CCl₄ getropft. Dabei tritt eine heftige CO₂-Entwicklung auf. Nach 10 min zieht man das Lösungsmittel und überschüssiges (2) im Vakuum ab und destilliert an der Ölpumpe. Ausbeute: 2.65 g (94%)

6,8-Dichlor-3-diäthylaminocarbonyl-3-methyl-2-trifluormethyl-4(3*H*)-chinolon (4c):

Zu 2.85 g (1c) in 5 ml Acetonitril werden unter Eiskühlung und strakem Rühren 1.7 ml (2) in 2 ml Acetonitril getropft. Nach 10 min zieht man das Lösungsmittel ab, wobei 3.7 g Öl verbleiben, die nach Zugabe von 5 ml Äther und 40 ml Petroläther kristallisieren. Absaugen und zweimaliges Waschen mit Äther/Petroläther (3:10) liefert 1.35 g, die Mutterlauge nochmals 40 mg (4c). Gesamtausbeute: 1.39 g (35%). Zur Analyse wird aus CCl₄/Petroläther umkristallisiert.

Eingegangen am 8. Juni 1972 [Z 663]

[1] L. A. Errede, US-Pat. 3357977, Minnesota Mining and Manufg. Co.; Chem. Abstr. 68, 40326 (1968).

[2] Das nach [3] hergestellte (1e) vom Fp = 43–45°C enthält (1f). Reines (1e) wird durch Cyclisieren von *N*-Formyl-anthranilsäure mit DCC erhalten, Fp = 77–78°C.

[3] D. T. Zentmyer u. E. C. Wagner, J. Org. Chem. 14, 967 (1949).

[4] Durch Reaktion des Inamins mit freigesetztem CO₂ entsteht vor allem in Acetonitril *N,N,N',N'*-Tetraäthyl-2,4-dimethyl-2,3-pentadien-1,5-disäurediamid als Nebenprodukt [5], so daß hier ein Überschuß an (2) erforderlich ist.

[5] J. Ficini u. J. Pouliquen, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3295 (1971).

[6] M. E. Kuehne u. P. J. Sheeran, J. Org. Chem. 33, 4406 (1968).

[7] L. Ghosez u. C. de Perez, Angew. Chem. 83, 171 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 184 (1971).

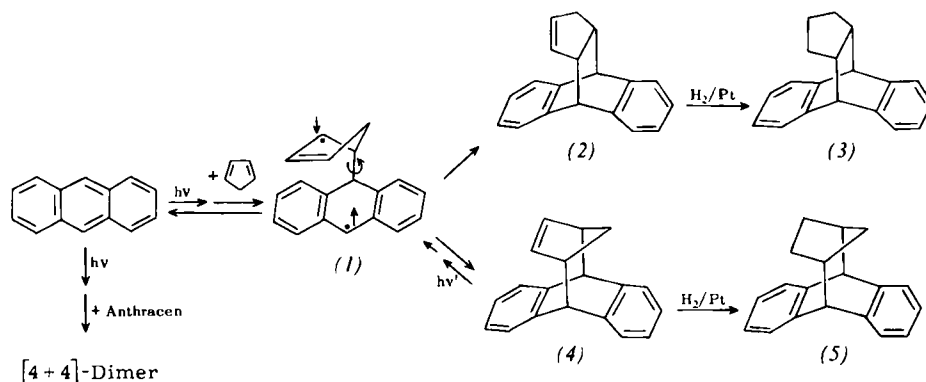
[8] Eine Ringöffnung unter Angriff auf die C=N-Doppelbindung wurde von H. Behringer u. H. J. Fischer, Chem. Ber. 94, 1572 (1961), bei der Reaktion von 4H-3.1-Benzoxazinonen mit HN₃ beobachtet.

[9] W. Steglich, G. Höfle, W. König u. F. Weygand, Chem. Ber. 101, 308 (1968).

[2 + 4]- und [4 + 4]-Photoaddition von Cyclopentadien an Anthracen^[**]

Von Gerd Kaupp^[*]

Die Frage, ob photochemische Vierzentrenadditionen konzentriert oder mehrstufig verlaufen, ist wichtig für die Quantenbilanz und besitzt vor allem präparatives Interesse^[1-3]. Wir berichten hier über konkurrierende [2 + 4]- und [4 + 4]-Photoadditionen von Cyclopentadien an elektronisch angeregtes Anthracen^[2].



Bei der selektiven Belichtung von Anthracen (5 Ansätze zu je 1.0 g) in Cyclopentadien (500 ml) ($0 \pm 5^\circ\text{C}$; N₂; $\lambda > 330\text{ nm}$; Hanovia 450 Watt Hg-Hochdruckbrenner, Cu(NO₃)₂-Filterlösung) bis zum vollständigen Umsatz (ca. $5 \times 1\text{ Std.}$) werden nach Rückgewinnung von Cyclopentadien und Trocknen im Hochvakuum ($5 \times 10^{-4}\text{ Torr}$, 40°C) 1.24 g (25%) des bekannten Anthracendimeren^[4] abfiltriert. Der ätherlösliche Anteil des Rückstandes besteht nach der NMR-Analyse zu 42% aus (2) und zu 58% aus (4). Die beiden Isomeren lassen sich durch mehrfache fraktionierende Kristallisation mit Acetonitril oder durch präparative Schichtchromatographie (SiO₂, CCl₄) trennen und auf Grund ihrer spektralen Eigenschaften^[5] identifizieren. Die Asymmetrie von (2) (Fp = 153 bis 154°C) bedingt das komplizierte NMR-Spektrum dieser Verbindung [60 MHz, CDCl₃: $\tau = 2.6$ bis 3.1 (8 H/m), 4.7 (2H/degeneriertes AB mit zentralem s, $\Delta\nu_{1/2} = 1.8$), 5.75 (1 H/AB, J = 3.0, $\Delta\nu_{1/2} = 1.1$), 5.9 (1 H/BA, $\Delta\nu_{1/2} = 1.4$), 6.6 bis 6.95 (1 H/m), 7.0 bis 8.4 ppm (3 H/überlappende m)].

Dagegen läßt das NMR-Spektrum von (4) (Fp = 117°C) die vorhandene Symmetrieebene erkennen [CDCl₃: $\tau = 2.7$ bis 3.05 (4H/AA'BB'), 2.8 bis 3.15 (4H/AA'BB'), 4.3 bis 4.45 (2H/AA'XX'), 6.05 (2H/AB, J = 9.0, $\Delta\nu_{1/2} = 1.5$), 7.2 (2H/BA, J = 9.0, zahlreiche Kopplungen), 8.3 (1H/tAB, J = 11.4, 4.4), 8.75 ppm (1H/BA $\Delta\nu_{1/2} = 3.2$)].

Weitere Unterschiede zwischen den katalytisch zu (3) (Fp = 131 bis 132°C) bzw. (5) (Fp = 159°C)^[5] hydrierbaren Isomeren bestehen in der Lage der UV-Maxima [CH₃CN;

(2): λ_{max} (ϵ) = 252 Sch (720), 259 Sch (920), 265.5 (1440), 272.5 (1860); (4): 267 Sch (1050), 273.5 (1740), 281 nm (2250)], dem Fluoreszenzverhalten [Cyclohexan; (2): $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}} = 286\text{ nm}$, $\Phi_{\text{F}} = 0.38$; (4): 293, $\Phi_{\text{F}} = 0.03$] und der Wirksamkeit der Photocycloreversion.

Der intensiv fluoreszierende Kohlenwasserstoff (2) liefert bei der Belichtung mit $\lambda = 272\text{ nm}$ (CH₃CN; $c_0 = 5 \times 10^{-4}\text{ mol/Liter}$) weniger als 1.5% Anthracen neben noch nicht identifizierten weiteren Produkten. Dagegen photolysiert (4) weitgehend einheitlich zu Anthracen + Cyclopentadien [Anthracen-Ausbeute: 79 bis 80%; Quantenausbeute der Anthracen-Bildung: $\Phi = 0.26$; $c_0 = 5 \times 10^{-4}\text{ mol/Liter}$; CH₃CN; 20°C] und (2) (siehe Formelschema).

Dieses Verhalten läßt sich zur Vereinfachung der Isolierung von (2) nutzen, wenn in (2)/(4)-Gemischen das längerwellig absorbierende (4) weitgehend selektiv (CH₃CN, Quecksilberhochdruckbrenner, Pyrexfilter) be-

lichtet wird, worauf 80% dimeres Anthracen [bezogen auf (4)] abfiltriert werden können und zudem eine Ausbeuteerzeugung an (2) erreicht wird [aus 150 mg (4) werden 28 mg des Produkts der photochemischen 1 \rightarrow 3-Verschiebung (2) chromatographisch isoliert].

Das bei selektiver Anthracen-Belichtung in Cyclopentadien gefundene Verhältnis 5:7 von [2 + 4]- und [4 + 4]-Photoaddition (die Quantenausbeute der Anthracen-Abnahme beträgt 0.065; $c < 3 \times 10^{-4}\text{ mol/Liter}$, 365 nm , 18.5°C , N₂)^[6] ist im Hinblick auf den experimentell gesicherten Zweistufenmechanismus photochemischer Vierzentrenreaktionen^[1] verständlich, wenn das Zwischenprodukt (1) lange genug lebt, so daß (partielle) Rotation um die zuerst gebildete σ -Bindung möglich wird, bevor Stabilisierung zu den Endprodukten oder Ausgangsstoffen eintritt. Die bisherigen Experimente geben keinen Hinweis darauf, ob der σ -Komplex (1) aus einem definierten π -Komplex (Exciplex) gebildet wird. Die im Vergleich zur Anthracen-Dimerisierung ($\Phi_{\text{max}} = 0.3$ ^[4]) verhältnismäßig kleine Quantenausbeute sowie Molekülmodelle sprechen eher für sterische Hinderung einer sandwichartigen Annäherung. Die in Cyclopentadien verminderte Fluoreszenzausbeute von Anthracen ($\Phi_{\text{Cyclohexan}}/\Phi_{\text{Cyclopentadien}} = 1.8$) sollte dann weitgehend auf σ -Wechselwirkung beruhen. Hiefür spricht auch die ziemlich große Quantenausbeute der photochemischen Anthracenbildung aus (4) (siehe Formelschema und^[1]).

Im Gegensatz zu den hier beschriebenen Beobachtungen scheint die Addition von 1,3-Cyclohexadien an Anthracen ausschließlich zum [4 + 4]-Addukt [homolog (4)] zu führen^[7]. Die hier veröffentlichten Daten legen ebenso wie frühere Messungen an cyclovinologen Modellsystemen^[1] nahe, daß 1,3-Cyclohexadien zweistufig (d. h. nicht konzentriert) addiert wird. Dafür spricht auch die beträchtliche

[*] Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.