

Spaltung mit Chlorwasserstoff: In eine Lösung von 1.74 g der Verbindung in Chloroform oder Benzol wurde 1 Stde. Chlorwasserstoff eingeleitet.

a) Es fielen 0.80 g β -Naphthylamin-hydrochlorid aus, die mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung behandelt und getrocknet wurden. Aus Petroläther (50–70°) erhielt man farblose Prismen, die bei 110–111° unter Sublimation schmolzen.

b) Zur Chloroformlösung, die das Selenenylchlorid enthielt, gab man Resorcin und erhielt nach Eindampfen eine feste, leicht gelbliche Substanz, die man mit Essigsäure in der Kälte extrahierte und mit Wasser wieder ausfällte. Prismen vom Schmp. 108–109° (aus Petroläther (50–70°)). Misch-Schmp. mit [2.4-Dihydroxy-phenyl]-naphthyl-(2)-selenid 108–109.5°.

Naphthalin-selenenylthiocyanat-(2): Zu 1.2 g (5 mMol) I in Chloroform gab man 1.3 g $Pb(SCN)_2$ (100% Überschuß) und schüttelte, wobei die Farbe von Dunkelrot nach Hellgelb umschlug. Nach Filtrieren wurde bei Raumtemperatur zur Trockne eingedunstet. Ausb. 0.99 g (75% d. Th.). Man kristallisierte aus Petroläther (30–50°) um, indem man vorsichtig auf dem Wasserbad erhitze, und erhielt gelbe Kristalle, die bei 55–60° (Zers.) schmolzen. Im Laufe der Zeit zersetzt sich die Verbindung schon bei Raumtemperatur und nimmt eine rötliche Färbung an. Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff lösen in der Kälte; Aceton, Methanol und Äthanol setzen sich mit der Verbindung um; in Petroläther (30–50°) und Essigester löst sie sich in der Wärme.

$C_{11}H_7NSe$ (264.2) Ber. Se 29.88 Gef. Se 29.51

Die Selenanalysen wurden nach einer Variation der von A. FREDGA⁶⁾ angegebenen Methode ausgeführt. Die Zersetzung der Verbindungen wurde mit konz. Schwefelsäure und konz. Perchlorsäure in dem von Fredga beschriebenen Apparat vorgenommen. Das Selen wurde mit Hydrazinsulfat und Schwefeldioxyd in stark salzsaurer Lösung ausgefällt.

⁶⁾ J. prakt. Chem. [2] 121, 55 [1929]; These Uppsala 1936, 16.

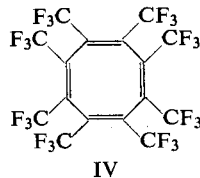
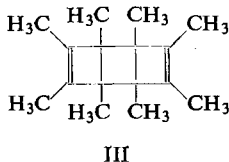
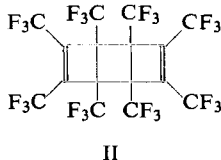
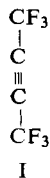
BERTIL EKSTRÖM

Notiz über Oktakis-perfluormethyl-cyclooctatetraen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 14. November 1958)

Vor kurzem beschrieb H. C. BROWN¹⁾ die thermische Polymerisation von Perfluor-butin-(2) (I) zu einem Tetrameren vom Schmp. 208–209° und schrieb diesem auf Grund des IR-Spektrums die Struktur II als Derivat des Tricyclo-octadiens zu.

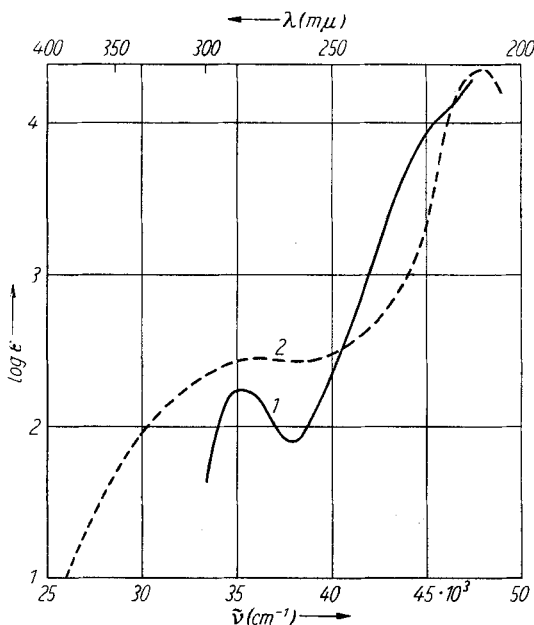


¹⁾ J. org. Chemistry 22, 1256 [1957].

²⁾ R. CRIEGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. 90, 417 [1957].

Wegen der Ähnlichkeit der Verbindung mit dem im hiesigen Institut untersuchten²⁾ Kohlenwasserstoff III wurde die Synthese der Fluorverbindung wiederholt. Ihre Identität mit der Substanz von BROWN geht außer aus den gleichen Schmelzpunkten aus der Lage der Hauptabsorptionsmaxima im IR-Spektrum hervor. Ihre Eigenschaften sprechen gegen die Formulierung II und für eine solche als Cyclooctatetraenderivat IV. Die Substanz besitzt das Dipolmoment 0, was bei II nur bei *trans*-Stellung der äußeren Ringe möglich wäre. Das magnetische Kernresonanzspektrum zeigt nur eine einzige scharfe Bande mit einer Halbwertsbreite, $\Delta\omega = 2-3$ Hz; somit sind alle Fluoratome gleichartig gebunden. Um sicher zu sein, daß bei den großen „chemical-shift“-Effekten, wie sie bei Fluorverbindungen üblich sind, kein Signal verlorenging, wurde das Spektrum in einem Bereich bis zu 10 000 Hz beiderseits der gefundenen Linien untersucht.

Bei der Struktur II wären 2 Banden, je eine für die allylständigen und eine für die rein paraffinisch gebundenen F-Atome zu erwarten. Schließlich gibt die Verbindung ein UV-Spektrum, das dem des Cyclooctatetraens sehr ähnlich ist (λ_{\max} 285 m μ , $\log \epsilon = 2.24$, Abbild.).



UV-Spektrum von Oktakis-perfluormethyl-cyclooctatetraen (—) und Cyclooctatetraen (---) in Cyclohexan

Daß die Fluorverbindung im Gegensatz zum Cyclooctatetraen farblos erscheint, liegt an dem steileren Abfall ihrer Absorptionskurve nach längeren Wellen hin.

Die UV-Absorption schließt auch das Vorliegen eines Würfels aus C-Atomen mit CF_3 -Gruppen als Substituenten an den 8 Ecken aus; dieser Bau wäre mit dem Dipolmoment 0 und mit dem Kernresonanzspektrum vereinbar gewesen. Somit scheint die Substanz von H. C. BROWN Oktakis-perfluormethyl-cyclooctatetraen zu sein.

Es gelang allerdings nicht, die Doppelbindungen auf chemischem Wege nachzuweisen. Die Verbindung ist gegen OsO_4 /Pyridin sowie gegen Ozon völlig beständig und zeigt auch keine Reaktion mit Tetranitromethan. Für dies negative Verhalten muß der extrem elektronenziehende Charakter der CF_3 -Gruppen die Ursache sein.

Herrn Prof. Dr. R. CRIGEE danke ich herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Den FARBERWERKEN HOECHST AG. bin ich für die Gewährung eines Stipendiums und für die Überlassung von Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet; Herrn Dr. W. BRUEGEL von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG. danke ich herzlich für die Aufnahme des Kernresonanzspektrums.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Herstellung des Tetrameren erfolgte nach der Vorschrift von BROWN¹⁾; statt durch Sublimation ließ sich die Substanz leichter durch Chromatographie über Al_2O_3 reinigen; als Lösungsmittel wurde ein Benzin/Benzol-Gemisch (1:1) verwendet; Schmp. 209–210° (kor.). Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman-DK 2-Spektrometer aufgenommen.

HANS MUSSO und CLAUS RATHJEN

Über Orceinfarbstoffe, X¹⁾

Lichtabsorption und Chromophor des Lackmus

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 2. Februar 1959)

Es wird spektroskopisch nachgewiesen, daß beim Lackmus der Farbumschlag mit Säure und Alkali darauf beruht, daß ein rotes substituiertes 7-Hydroxyphenoxazon-(2) I in das blauviolette Anion II übergeht.

Orcein und Lackmus sind zwei bereits sehr lange bekannte Farbstoffe, die beide aus denselben Flechten (*Roccella*-, *Lecanora*-, *Variolaria*-Arten) mit Luft und wäßrigem Ammoniak hergestellt werden, wobei im Falle des Lackmus noch Kalk und Kaliumcarbonat zugegen sein müssen. Obwohl sich seit dem Beginn des vorigen Jahrhunderts viele Chemiker²⁾ um die Aufklärung dieser Farbstoffe bemüht haben, ist die Konstitution des Lackmus bisher unbekannt geblieben. Nach den früheren Versuchen³⁾ handelt es sich in beiden Fällen um sehr ähnliche Verbindungen und um komplizierte Gemische vieler Komponenten, die sich mit den klassischen Trennungsmethoden nicht zerlegen lassen. Über Lackmus hat zuletzt F. HENRICH⁴⁾ gearbeitet, und es ist auf Grund der Farbe und des Farbwechsels in saurer und alkalischer Lösung vermutet worden, daß es sich um Derivate des Indophenols⁴⁾ oder Phenoxazins⁵⁾ handelt.

Durch Verteilungschromatographie und Craig-Verteilung konnte das Orcein vor kurzem in dreizehn reine Farbstoffe zerlegt werden⁶⁾, deren Konstitutionsermittlung daraufhin

¹⁾ IX. Mitteil.: H. MUSSO und H.-G. MATTHIES, *Naturwissenschaften* **46**, 15 [1959].

²⁾ Vgl. die Literaturzusammenstellung l. c.⁶⁾

³⁾ V. WARTHA, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **9**, 217 [1876]; R. KANE, *Liebigs Ann. Chem.* **39**, 25 [1841].

⁴⁾ F. HENRICH und W. HEROLD, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 2343 [1928].

⁵⁾ F. HENRICH und W. MEYER, *Z. Farben- u. Textil-Chemie* **1**, 599 [1902]; F. HENRICH und K. DORSCHKY, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **37**, 1416 [1904].

⁶⁾ H. MUSSO, *Chem. Ber.* **89**, 1659 [1956]; H. MUSSO und H. BEECKEN, *ebenda* **90**, 1908 [1957].