

C=C-Doppelbindungen mit extremer Reaktivität, VI¹⁾

Tris(methylphenylamino)methan – Zur Chemie der Orthoamide

Alexander Schönberg †, Erich Singer*) * und Werner Stephan

Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 2. April 1987

Reaktionen der Titelverbindung **2** mit Schwefel, Selen, Thiophenol, Malononitril, 1,3-Indandion, Fluorenonhydrazon, Phenylmagnesiumbromid, Brom, Thioessigsäure, *N,N'*-Diphenylharnstoff, Oxalylchlorid, 9,9-Dichlorxanthen, Phenylisocyanat und Stilbendibromid werden beschrieben und ihre Mechanismen diskutiert. Der katalytische Einfluß von **2** auf den Zerfall von 9-Diazofluoren in Xylol und Mesitylen wird behandelt.

Extremely Reactive C=C Double Bonds, VI¹⁾. – Tris(methylphenylamino)methane – The Chemistry of Orthoamides

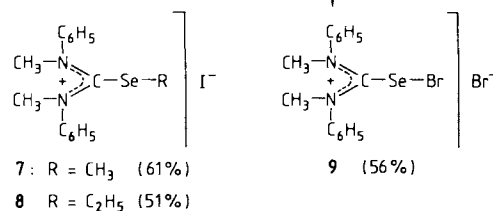
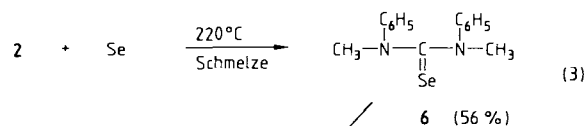
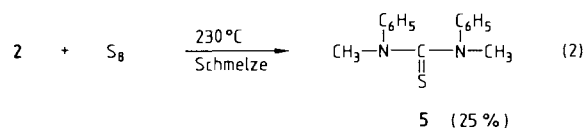
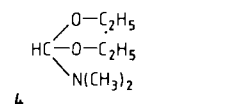
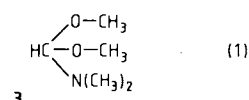
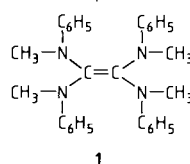
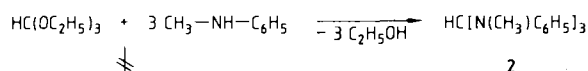
Reactions of the title compound **2** with sulfur, selenium, thiophenol, malononitrile, 1,3-indanedione, fluorenone hydrazone, phenylmagnesium bromide, bromine, thioacetic acid, *N,N'*-diphenylurea, oxalyl chloride, 9,9-dichloroxanthene, phenyl isocyanate, and stilbene dibromide are described and the mechanisms are discussed. The catalytic influence of **2** on the decomposition of 9-diazofluorene in xylene and mesitylene is discussed.

Bei der Umsetzung von Orthoameisensäure-triethylester mit *N*-Methylanilin entsteht ein Produkt vom Schmp. 268–269°C, das Hagedorn und Lichtel²⁾ für Tetrakis(methylphenylamino)ethylen (**1**) hielten. Clemens und Emons³⁾, die die Verbindung auf gleichem Wege darstellten, postulierten hingegen die Orthoamid-Struktur **2**. Schließlich bewiesen Scheeren und Nivard⁴⁾ die Konstitution **2** durch eine Molmassebestimmung (Titration mit Perchlorsäure). Die Zuordnung der Struktur wurde durch die geringe Aussagekraft der Elementaranalyse und durch die Schwerlöslichkeit der Verbindung bei der Aufnahme von Spektren erschwert. An Stelle des Orthoesters lassen sich auch die Orthoester-Derivate **3** und **4** einsetzen⁴⁾.

Über die Reaktivität des Tris(methylphenylamino)methans (**2**) ist nur wenig bekannt. Wir berichten im folgenden über einige Umsetzungen dieser Verbindung, die zeigen, welche synthetischen Möglichkeiten das Orthoamid **2** bietet. Formal lassen sich die untersuchten Reaktionen nach der Zahl der aus **2** abgespaltenen *N*-Methylanilin-Reste einteilen. Darüber hinaus haben wir Umsetzungen gefunden, bei denen nur ein *N*-Methylanilin-Rest im Reaktionsprodukt auftaucht und die mit *N*-Methylanilin an Stelle von **2** unter gleichen Bedingungen nicht durchführbar sind. Schließlich berichten wir über die enthalogenierende Wirkung von **2** und über katalytische Effekte beim Zerfall von 9-Diazofluoren (**34**).

Reaktionen unter Abspaltung eines *N*-Methylanilin-Restes

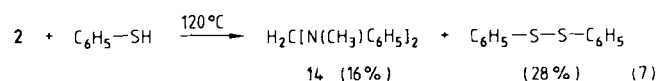
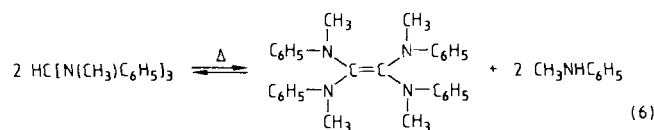
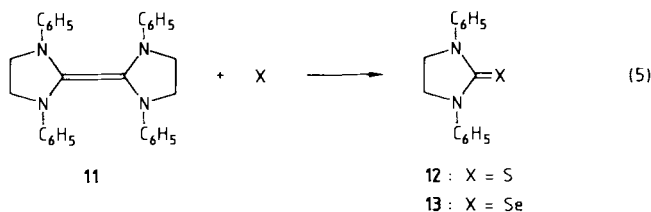
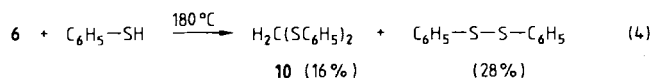
Aus einer Schmelze von **2** und Schwefel konnten wir nach (2) das Thioharnstoff-Derivat **5** isolieren und durch Mischprobe mit authentischem Material⁵⁾ identifizieren.



Eine Schmelze von **2** und metallischem Selen lieferte analog nach (3) das bisher unbekannte Selenoharnstoff-Derivat **6**, dessen Konstitution sich aus Analyse, Spektren und Folgereaktionen ergibt. So entstehen nach (3) bei der Einwirkung von Methyl- und Ethyliodid auf **6** die Se-alkylierten

*) Neue Anschrift: Technische Fachhochschule Berlin, Fachbereich 3, Luxemburger Straße 10, D-1000 Berlin 65.

Selenouroniumiodide **7** und **8**. Mit Brom bildet **6** das Salz **9**. Durch Thiophenol läßt sich **6** nach (4) in Bis(phenylthio)methan (**10**) überführen. Diese Reaktion ist ein weiteres Beispiel für solche Fälle, in denen Thiophenol sowohl als Reduktionsmittel wirkt (Bildung von Diphenyldisulfid) als auch solvolytisch andere funktionelle Gruppen (z. B. den *N*-Methylanilin-Rest) verdrängt. Kürzlich haben wir⁶⁾ über solche Thiol-Reaktionen berichtet.



Die Umsetzungen des Orthoamids **2** mit Schwefel und Selen – vgl. (2) und (3) – erinnern an die entsprechenden Reaktionen des Tetraaminoethylens **11** nach (5). Dabei entsteht 1,3-Diphenyl-2-imidazolidinthion (**12**)⁷⁾ bzw. -selenon (**13**)⁸⁾.

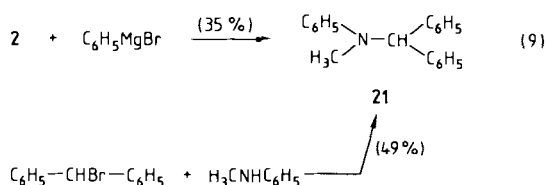
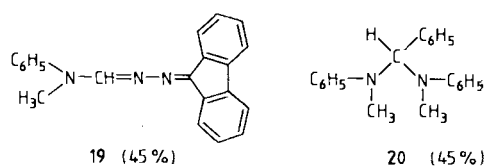
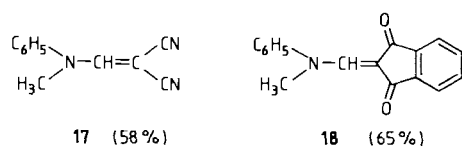
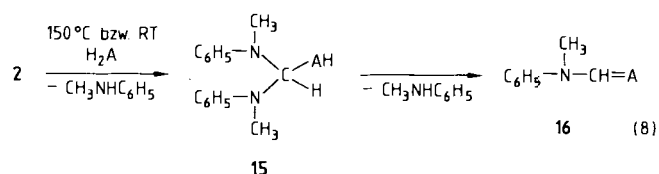
In einer Reihe von Fällen lassen sich die Orthoamide der Ameisensäure nach (6) thermisch in die entsprechenden Tetraaminoethylene überführen⁴⁾. Von **2** ist eine derartige Reaktion nicht bekannt, und unsere Versuche, aus dem Pyrolyseprodukt ein Tetraaminoethylen zu isolieren, schlugen fehl. Im Massenspektrum des Pyrolyseproduktes fanden sich allerdings im Bereich $m/z = 440\text{--}450$ Peaks geringer Intensität, die auf die Anwesenheit des Tetraaminoethylens hinweisen könnten.

Die Reduktion von **2** durch Thiophenol verläuft nach (7) unter Bildung von Diphenyldisulfid und Bis(methylphenylamino)methan (**14**), dem bekannten *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenylaminal des Formaldehyds⁹⁾.

Reaktionen unter Abspaltung zweier *N*-Methylanilin-Reste

Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen reagieren mit **2** nach dem allgemeinen Schema (8). Dabei entstehen vermutlich über das Zwischenprodukt **15** Enamine des Typs **16**. Wir haben die Reaktionen von **2** mit zwei CH-aciden Verbindungen – Malononitril und 1,3-Indandion – und einer NH-aktiven – Fluorenon-hydrazon – untersucht und erhielten die Enamine **17**, **18** und **19**. Dinitril **17** ist

bekannt¹⁰⁾. Unsere Strukturvorschläge für **18** und **19** basieren auf den Analysenwerten und Spektren der Verbindungen.



Mit Phenylmagnesiumbromid reagiert **2** nach (9) unter Bildung von *N*-Benzhydryl-*N*-methylanilin (**21**), dessen Struktur wir durch eine unabhängige Synthese aus Bromdiphenylmethan und *N*-Methylanilin nachweisen konnten. Diese Reaktion ist sehr ungewöhnlich, weil C–N-Bindungen von Grignard-Verbindungen in der Regel nicht angegriffen werden.

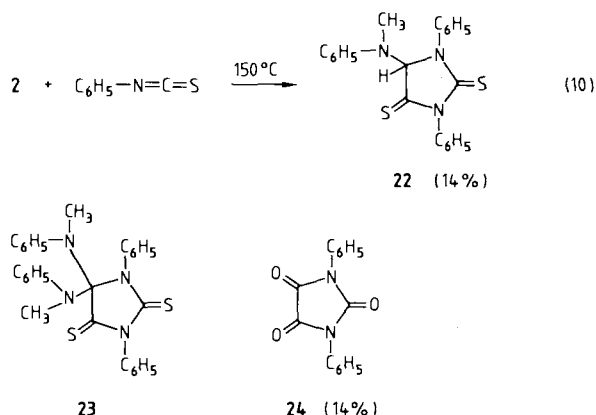
C=N-Doppelbindungen sind dagegen additionsfähig¹¹⁾. Aldimine reagieren unter „normaler“ C-Alkylierung bzw. -Arylierung zu sec. Aminen, Ketimine nicht. Hier überwiegen Ausweichreaktionen (Zerewitinoff-Reaktion der tautomeren Enamin-Form, 1,4-Additionen, usw.)¹¹⁾.

Die Grignardierung von **2** erfolgt in zwei Stufen, wobei als Zwischenprodukt das Aminal **20** durchlaufen werden muß. Die polare Spaltung von Aminen durch geeignete Reagenzien ist bekannt¹²⁾.

Bei der Umsetzung von **2** mit Phenylisothiocyanat erhielten wir nach (10) eine Verbindung, für die wir die Konstitution **22** vorschlagen, gestützt auf Analyse und Spektren. Die Bildung von **22** ist undurchsichtig. Formal sollte **2** mit 2 mol Phenylisothiocyanat unter Austritt von *N*-Methylanilin **23** ergeben. Die Entstehung von **22** (Austritt von zwei Methylphenylamino-Resten) ist nur dann erklärbar, wenn im Reaktionsablauf eine Redoxstufe angenommen wird.

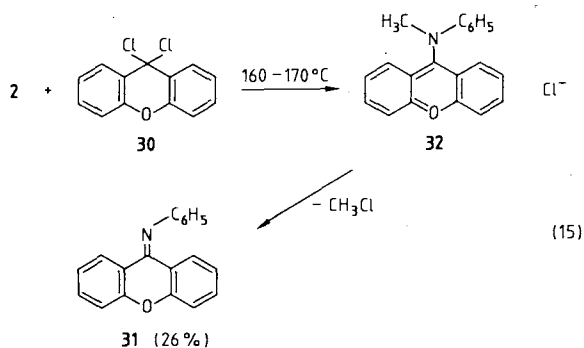
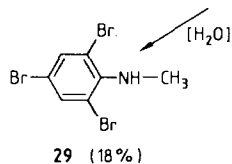
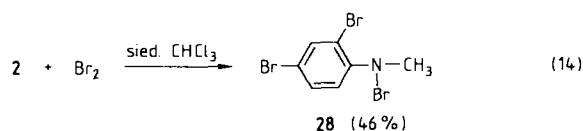
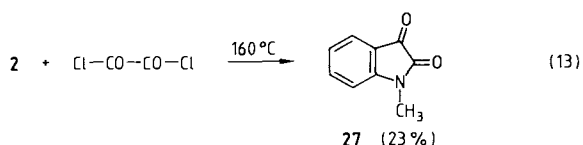
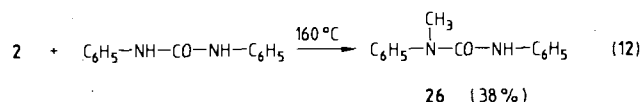
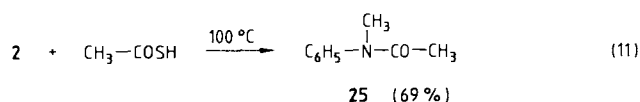
Mit Phenylisocyanat reagiert **2** dagegen unter Bildung eines Produkts der erwarteten Oxidationsstufe. Wir isolierten 1,3-Diphenyl-2,4,5-imidazolidintrion (**24**), das im Laufe

der Aufarbeitung aus einem **23** analogen Primärprodukt durch Hydrolyse entstanden sein könnte.



Reaktionen unter Bildung von Methylphenylamino-Derivaten

In einigen Fällen erhielten wir bei unseren Versuchen Reaktionsprodukte, in denen nur noch ein *N*-Methylanilin-



Rest aus **2** enthalten war. So entstand bei der Einwirkung von Thioessigsäure auf **2** nach (11) *N*-Methylacetanilid (**25**). Die leichte Acylierung von Aminen durch Thiocarbonsäure ist bekannt¹³⁾.

Die Umsetzung mit *N,N'*-Diphenylharnstoff lieferte nach (12) den monomethylierten Harnstoff **26**. Umamidierungen von substituierten Harnstoffen sind mehrfach durchgeführt worden¹⁴⁾.

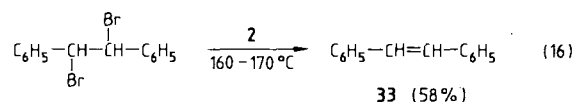
Mit Oxalylchlorid reagiert **2** nach (13). Wir erhielten in mäßiger Ausbeute *N*-Methylisatin (**27**). Die Synthese *N*-alkylierter Isatine aus *N*-Alkylanilinen und Oxalylchlorid durch Oxindol-Ringschluß nach Stollé erfordert wasserfreies Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel¹⁵⁾, da nach dem ersten Schritt dieser Reaktion, der Bildung des Monoamids, die Ladungsdichte im Aromaten vermindert ist und der Ringschluß durch eine elektrophile Substitution erschwert wird. In unserem Fall wäre als Primärschritt ein direkter Angriff des Oxalylchlorids auf den sehr reaktiven Aromaten ohne Hilfe eines Katalysators denkbar. Nicht-katalysierte Friedel-Crafts-Acylierungen an reaktiven, aromatischen Ringsystemen sind bekannt¹⁶⁾.

Ebenso ungewöhnlich verläuft die Bromierung von **2** bei Raumtemperatur in Acetonitril oder besser in Chloroform in der Siedehitze. Wir erhielten dabei nach (14) eine Verbindung der Summenformel $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_3\text{N}$ vom Schmp. 195 bis 200°C (Zers.), für die wir die Struktur **28** annehmen. Unser Vorschlag basiert auf den Analysenwerten, den spektroskopischen Daten und der Umwandlung von **28** ist das bekannte **29**¹⁷⁾ durch Einwirkung von Wasser. Auch in diesem Fall scheint, wie bei (13), nur ein Amin-Rest in **2** der Reaktion zugänglich zu sein.

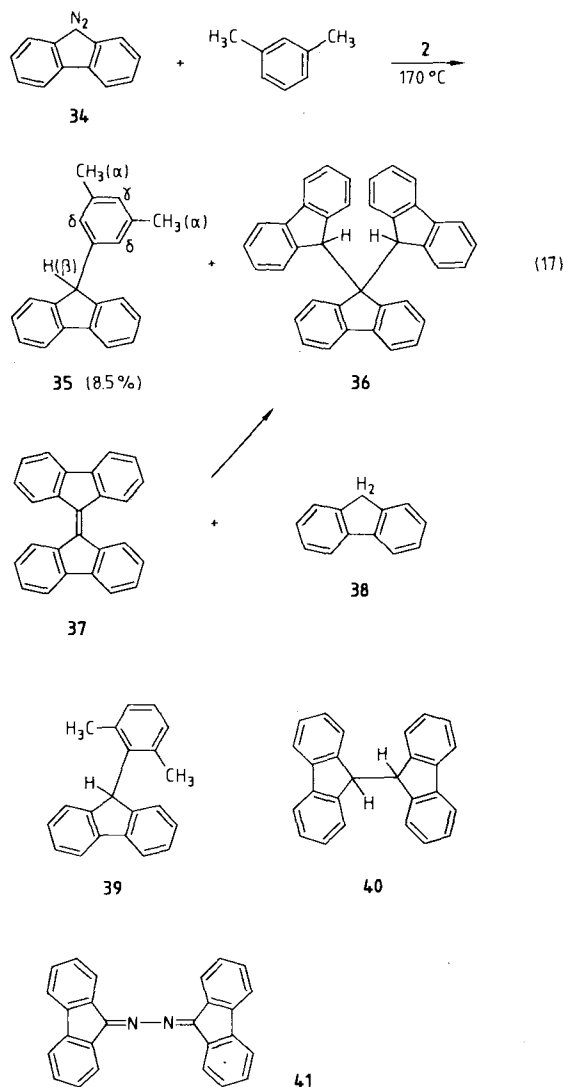
Bei der Einwirkung von **2** auf 9,9-Dichlorxanthen (**30**), dem Ketochlorid des Xanthons, isolierten wir das bekannte Xanthon-anil (**31**)¹⁸⁾. Wir nehmen an, daß diese Umsetzung nach (15) über das Zwischenprodukt **32** abläuft. Die Umsetzung von **30** mit *N*-Methylanilin lieferte gleichfalls das Anil **31**.

Dehalogenierung und Katalyse

Bei der Umsetzung von Stilbendibromid mit **2** erhielten wir nach (16) Stilben (**33**). Die Überführung einer 1,2-Dihalogenverbindung in ein Olefin wird meist mit Hilfe von Metallen (Kupfer, Zink, Magnesium, Aluminium, usw.) vorgenommen. Auch das Gomberg-Reagenz (Mg/MgI_2 , 1:1) wird für diesen Zweck verwendet¹⁹⁾. Durch organische Verbindungen verursachte Dehalogenierungen sind vermutlich selten. Bei den Tetraaminoethylenen (vgl. z. B. **11**), denen man wegen ihrer Redoxreaktionen einen „quasimetallischen Charakter“ zuschreibt²⁰⁾, sind ähnliche Reaktionen gelegentlich beobachtet worden²¹⁾. Ein durch diese Verbindungsklasse bewirkter Übergang „1,2-Dihalogenid → Ethen“ wurde allerdings bisher nicht beschrieben.



Bei der Umsetzung von 9-Diazofluoren (**34**) mit dem Orthoamid **2** in siedendem Xylol erhielten wir neben anderen Produkten eine Verbindung der Summenformel $C_{21}H_{18}$, eine Kombination aus dem Fluorensystem (**34** – $N_2 = C_{13}H_8$) und dem Lösungsmittel Xylol (C_8H_{10}). Der Kohlenwasserstoff entstand auch, wenn **34** bei Gegenwart von **2** in reinem *m*-Xylol umgesetzt wurde, in Mesitylen dagegen nicht.



Für diese Verbindung schlagen wir die Struktur **35** vor und stützen uns dabei auf folgende Punkte:

1. Der Basispeak im MS von **35** ist der Molekülpeak. Die Intensität des zugehörigen Isotopenpeaks entspricht der Summenformel.

2. Der Peak mit nächsthöherer Intensität liegt bei $m/z = 165$ und ist dem Fluorenylrest ($C_{13}H_9^+$) zuzuordnen. Das Fragment ist für 9-Fluorenyl-Derivate charakteristisch.

3. Das 1H -NMR-Spektrum von **35** weist bei $\delta = 4.99$ ein Signal für das tertiäre aliphatische Proton (H_β) am Fluorensystem aus. Im Spektrum des bekannten 9-Phenylfluorens liegt dieses Signal bei $\delta = 4.91$.

4. Die beiden Methylgruppen in **35** verursachen ein Singulett bei $\delta = 2.25$. Dieser Befund ist nur zu erklären, wenn

die beiden Methylgruppen bezüglich der Verknüpfung mit dem Fluorenylrest symmetrisch sind.

5. Die angeführten Punkte treffen nur auf **35** und **39** zu. **39** ist bekannt²²⁾ und schmilzt um rund $50^\circ C$ niedriger als das von uns isolierte Produkt.

Bei Versuchen unter Verwendung von reinem *m*-Xylol konnten wir neben **35** als weiteren Kohlenwasserstoff Tribiphenylenpropan (**36**) isolieren, das Pinck und Hilbert durch Addition von Fluoren (**38**) an den Graebeschen Kohlenwasserstoff **37** erstmalig synthetisiert haben²³⁾. In Handels-Xylol (Isomerengemisch) haben wir neben **35** als weiteres Produkt gelegentlich **40** oder **41** gefunden. Den Verbleib des Orthoamids **2** konnten wir nicht klären.

Die Reaktion ist in jeder Hinsicht ungewöhnlich. 9-Diazofluoren ist eine thermisch relativ stabile Diazoverbindung, die sich nach unseren Erfahrungen in inerten Lösungsmitteln unter Lichtausschluß und Vermeidung aller katalytischen Einflüsse auch bei Temperaturen um $130^\circ C$ nur langsam zersetzt. Wie bei katalytisch oder photolytisch induzierten Zersetzungen entsteht dabei in sehr guten Ausbeuten das Ethylen **37**. Als inerte Lösungsmittel können Benzol und seine Methyl-Derivate verwendet werden. Insertionen des primär entstehenden Fluoren-Carbens in C–H-Bindungen sind u. W. bisher nur bei Verwendung von Alkanen oder Cycloalkanen als Solvens beobachtet worden²⁴⁾.

Bei der katalytischen Zersetzung des reaktiveren Diazoessigesters in *p*-Xylol entsteht neben Ringerweiterungsprodukten 3-*p*-Tolylpropionsäureester durch Insertion des Carbens in eine Methylgruppe des Aromaten²⁵⁾. Insertionen von Carbenen in aromatische C–H-Bindungen wurden u. W. bisher nur bei reaktiveren Aromaten (Phenol, Methoxy-Derivate) und bei der Photolyse des Diazomethans in Benzol-Derivaten festgestellt²⁶⁾.

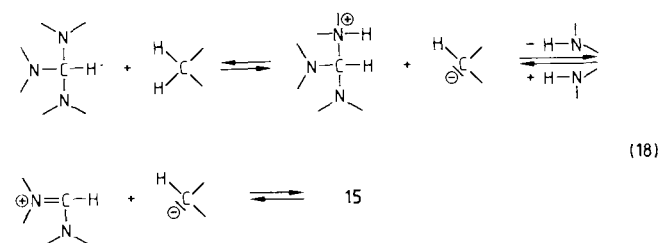
Wir nehmen daher an, daß in unserem Fall die Stickstoffabspaltung aus **34** durch das Orthoamid **2** katalysiert wird. Für die Bildung von **35** und der Nebenprodukte dürfte ein radikalischer Mechanismus ausschlaggebend sein. Die Annahme, daß dieser Radikalmechanismus durch das Orthoamid **2** initiiert wird, liegt nahe und soll der Ausgangspunkt zukünftiger Untersuchungen sein.

Zur Reaktivität der Orthoamide

Das Orthoamid **2** ist – wie die hier beschriebenen Versuche zeigen – eine extrem reaktive Verbindung, die in ihrem Verhalten an die Tetraaminoethylene erinnert.

Bei dem Angriff eines Reaktionspartners auf **2** wird im Primärschritt eine der drei C–N-Bindungen von **2** gelöst. Der Bindungsbruch kann – vermutlich in Abhängigkeit vom Reaktionspartner – radikalisch oder polar erfolgen. Die Umsetzung von **2** mit Thiophenol nach (7) ist wegen der Bildung von Diphenyldisulfid ein Beispiel für einen radikalischen Ablauf. Das Orthoamid **2** wird zum Aminoal **14** des Formaldehyds reduziert. Radikalische Prozesse dürften auch bei der Bromierung von **2** nach (14) sowie bei der Thio- bzw. Selenoharnstoffbildung nach (2) bzw. (3) eine Rolle spielen. Das isolierte Bromierungsprodukt **28** enthält ein

Bruchstück des Ausgangsmaterials **2** — den *N*-Methyl-*N*-phenylanilino-Rest — in einer höheren Oxidationsstufe. Die Harnstoffe **5** und **6** sind Derivate der Kohlensäure, während **2** ein Abkömmling der Ameisensäure ist.



Die Reaktionen mit H-aktiven Verbindungen nach dem allgemeinen Schema (8) dürften dagegen nach einem polaren Mechanismus ablaufen, dessen erste Schritte durch (18) beschrieben werden können. Durch die Eliminierung von *N*-Methylanilin aus dem postulierten Zwischenprodukt **15** entstehen die isolierten Reaktionsprodukte vom Typ **16**. Bei der Grignardierung von **2**, die nach einem ähnlichen Mechanismus ablaufen könnte, ist eine Eliminierung von *N*-Methylanilin aus dem Primärprodukt **20** nicht möglich.

Die Rolle des Orthoamids **2** bei der Zersetzung des 9-Diazofluorens (**34**) nach (17) ist u. E. mit der anderer Zersetzungskatalysatoren nicht vergleichbar. Die in *m*-Xylol auftretenden Produkte **35** und **36** sowie das bei Umsetzungen in Handels-Xylol (Isomerengemisch) gefundene **40** weisen in Verbindung mit dem Fehlen von **37** darauf hin, daß bei dieser Reaktion nicht nur das durch Stickstoffabspaltung aus **34** entstandene Fluoren-Carben, sondern auch Radikale beteiligt sind. Das Nebenprodukt **41** entsteht durch Kombination von **34** mit einem Fluoren-Carben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, unkorrigiert. — IR: Beckman IR 9. — Massenspektren: MAT 711 der Fa. Varian, 70 eV, unterschiedliche Einlaßtemperaturen. — NMR-Spektren: WM 400 der Fa. Bruker, TMS interner Standard.

Versuche mit Tris(methylphenylamino)methan (**2**)

Umsetzung mit Schwefel: 2.00 g (6.0 mmol) **2** und 300 mg Schwefelpulver wurden innig vermengt und im Stickstoffstrom kurz auf 250–260°C erhitzt. Dabei entstand eine braune Schmelze, die nach dem Abkühlen mit 20 ml Benzin (40–60°C) versetzt und kräftig geschüttelt wurde. Man kühlte 30 min auf –15°C und dekantierte dann die überstehende gelbe Lösung vorsichtig von dem abgeschiedenen braunen Öl. Aus der gelben Lösung schieden sich bei –15°C über Nacht farblose Kristalle ab, die abfiltriert und aus Benzin (40–60°C) umkristallisiert wurden: 380 mg (25%) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenylthioharnstoff (**5**) vom Schmp. 72–73°C (Lit.⁹ 72.5°C). Mischprobe mit authentischem Material.

Umsetzung mit metallischem Selen: 9.00 g (27.2 mmol) **2** und 3.20 g (40.5 mmol) metallisches Selen wurden innig vermengt und im Stickstoffstrom kurz auf 270–280°C erhitzt (braune Schmelze). Nach dem Abkühlen extrahierte man die Schmelze mehrfach mit CHCl₃, filtrierte die vereinigten Extrakte und brachte sie i. Vak. zur

Trockne. Es verblieb ein gelber Sirup, der bei Raumtemp. langsam kristallisierte. Durch Umkristallisieren aus Benzin (50–70°C) erhielt man 4.60 g (56%) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenylselenoharnstoff (**6**), leicht bräunliche, unregelmäßige Prismen vom Schmp. 95–98°C. — IR (KBr): 3047 cm^{–1}, 3025 (aromat. CH), 2995, 2960, 2915 (CH₃), 1600, 1495 (aromat. C=C), 780, 710 (C₆H₅). — MS: *m/z* (%) = [306 (3.7), 305 (4.2), 304 (18.0), 303 (5.0), 302 (9.7), 301 (5.3), 300 (4.5)] (M⁺, Isotopen²⁷), 223 (7.3) (M – Se, – H), [200, 199, 198, 197, 196, 195, 194 (2.0–11.7)] (M – 106, Isotopen²⁷), 185–179 (1.7–7.3) (M – 106, – CH₃, Isotopen²⁷), 147 (100) (?), 118 (17.5) (C₈H₈N⁺), 106 (40.0) (C₇H₈N⁺), 91 (47.1) (C₆H₅N⁺), 77 (56.7) (C₆H₅⁺). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.605 (s, 6H, CH₃), 6.63–6.70 (m, 4H, aromat. H), 6.93–7.06 (m, 6H, aromat. H).

C₁₅H₁₆N₂Se (303.3) Ber. C 59.41 H 5.32 N 9.24 Se 26.04
Gef. C 59.44 H 5.22 N 9.20 Se 26.01

Umsetzung mit Thiophenol: 1.00 g (3.0 mmol) **2** und 5 ml Thiophenol wurden unter Stickstoff 3 h auf 120°C erhitzt. Man destillierte das überschüssige Thiophenol i. Vak. ab und unterwarf den Rückstand einer Säulenchromatographie an Kieselgel. Mit CCl₄ als Laufmittel wurde ein farbloses Öl erhalten, das beim Stehenlassen kristallisierte. Durch Verreiben mit wenig Methanol und Filtrieren erhielt man 180 mg (28%) Diphenyldisulfid vom Schmp. 60–62°C (Lit.²⁸ 61°C). Mischprobe mit authentischem Material. Mit CH₂Cl₂ als Laufmittel erhielt man ein weiteres farbloses Öl, das in wenig Petrolether gelöst bei –25°C nach längerem Stehenlassen farblose Kristalle ausschied. 110 mg (16%) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenylmethandiamin (**14**) vom Schmp. 34–35°C (Lit.⁹ 35°C). Mischprobe mit authentischem Material.

Umsetzung mit Malononitril: 1.00 g (3.0 mmol) **2**, 145 mg (2.2 mmol) Malononitril und 20 ml Xylol wurden unter Rühren 2 h auf 150°C erhitzt. Nach dem Erkalten filtrierte man, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und rührte den Rückstand mit 10 ml Benzin (40–60°C). Dabei bildete sich ein gelblicher Niederschlag, der abfiltriert und aus Benzin (90–100°C)/Benzol (3:1) umkristallisiert wurde. 320 mg (58%) [(Methylphenylamino)methylen]propan-dinitril (**17**) vom Schmp. 114–117°C (Lit.¹⁰ 121–122°C). Mischprobe mit authentischem Material.

Umsetzung mit 1,3-Indandion: Ein Gemisch aus 993 mg (3.0 mmol) **2**, 600 mg (4.1 mmol) 1,3-Indandion und 30 ml absol. CHCl₃ wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt und über Nacht stehen gelassen. Man filtrierte und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemperatur. Der Rückstand wurde mit Petrolether gerührt, wobei sich ein brauner Niederschlag abschied, der abfiltriert und zweimal aus Benzin (90–100°C) umkristallisiert wurde. 510 mg (65%) 2-[(Methylphenylamino)methylen]-1,3-indandion (**18**), hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 106–108°C. — IR (KBr): 1710 cm^{–1}, 1660 (C=O), 1605, 1500 (aromat. C=C), 1570, 1350 (Enamin?), 755, 710 (C₆H₅). — MS: *m/z* (%) = 263 (66.7) (M⁺), 262 (22.0) (M – H), 248 (10.7) (M – CH₃), 234 (42.7) (M – H – CO), 222 (14.0) (M – CH₃CN), 218 (30.0), 206 (12.0) (234 – CO), 165 (13.3) (C₁₃H₉⁺), 160 (21.3) (M – C₇H₅N), 159 (13.3), 158 (19.3) (M – C₇H₇N), 131 (38.0) (M – C₆H₄O₂), 91 (28.7) (C₆H₅N⁺), 77 (100.0) (C₆H₅⁺), 76 (40.0) (C₆H₄⁺). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.19 (s, 3H, CH₃), 7.26–7.35 (m, 3H, aromat. H), 7.40–7.50 (m, 2H, aromat. H), 7.60–7.50 (m, 2H, aromat. H), 7.75–7.85 (m, 3H, aromat. H, =CH).

C₁₇H₁₃NO₂ (263.3) Ber. C 77.55 H 4.98 N 5.32
Gef. C 77.52 H 4.85 N 5.27

Umsetzung mit 9-Fluorenon-hydraxon: 993 mg (3.0 mmol) **2** und 388 mg (2.0 mmol) 9-Fluorenon-hydraxon wurden in 30 ml absol. Xylol 4 h unter Stickstoff und Rühren auf 150°C Badtemp. erhitzt.

Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und reinigte den Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel CH_2Cl_2). Eine gelbe Fraktion kristallisierte nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Anreiben. 420 mg (45%) *Fluorenon*-[*(methylphenylamino)methylen*]/hydrazon (**19**) in Form hellgelber Blättchen vom Schmp. 124–126°C aus Ethanol. — IR (KBr): 3060 cm^{-1} (aromat. CH), 1640 ($\text{C}=\text{N}$), 1610, 1600, 1500 (aromat. $\text{C}=\text{C}$), 1550 (konj. $\text{C}=\text{N}$), 1330, 1135, 740, 695 (C_6H_5). — MS: m/z (%) = 311 (48.0) (M^+), 192 (13.3) ($\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_2\text{H}_4$), 180 (32.0) ($\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$), 179 (60.0) ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}^+$), 178 (42.7) ($\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}^+$), 177 (20.0) ($\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}^+$), 164 (10.0) ($\text{C}_{13}\text{H}_8^+$), 163 (12.0) ($\text{C}_{13}\text{H}_7^+$), 151 (26.0) ($\text{C}_{12}\text{H}_7^+$), 133 (13.3) ($\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2^+$), 107 (40.0) ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}^+$), 106 (100.0) ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$), 105 (80.0) ($\text{C}_7\text{H}_7\text{N}^+$), 104 (30.7) ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^+$), 77 (52.0) (C_6H_5^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.67 (s, 3H, CH_3), 7.15–7.35 (m, 9H, aromat. H), 7.62–7.73 (fast q, 2H, aromat. H), 7.63 (fast d, 1H) und 8.79 (fast d, 1H, 1-, 8-H), 8.86 (s, 1H, $\text{N}=\text{CH}-\text{N}$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (311.4) Ber. C 81.00 H 5.50 N 13.49
Gef. C 80.56 H 5.70 N 13.53

Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid: Eine Grignard-Lösung aus 300 mg (12.3 mmol) Magnesium, 1.92 g (12.2 mmol) Brombenzol und 15 ml absol. Ether wurde unter Stickstoff mit einer Lösung von 1.00 g (3.0 mmol) **2** in 80 ml absol. Benzol versetzt. Man destillierte den Ether unter Stickstoff aus dem Reaktionsgemisch heraus und erhitze den Rest 3 h unter Rückfluß. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde mit NH_4Cl -Lösung zersetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man mit Na_2SO_4 und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit CCl_4 als Laufmittel chromatographiert. Das farblose Öl der Hauptfraktion, gelöst in Benzin (50–70°C), schied durch Stehenlassen bei –20°C farblose Kristalle ab. 290 mg (35%) *N*-(*Diphenylmethyl*)-*N*-methylanilin (**21**) vom Schmp. 52–54°C. — IR (KBr): 3050 cm^{-1} (aromat. CH), 2880, 2820 (NCH_3), 1600, 1503 (aromat. $\text{C}=\text{C}$), 753, 740, 705, 695 ($2 \times \text{C}_6\text{H}_5$). — MS: m/z (%) = 273 (11.3) (M^+), 167 (100.0) ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}^+$), 166 (27.3) (167 – H), 165 (20.7) (167 – 2H), 152 (12.7) ($\text{C}_{12}\text{H}_8^+$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.75 (s, 3H, NCH_3), 6.19 (s, 1H, CH), 6.70–6.85 (m, 3H, *o*- und *p*-H aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 7.18–7.39 (m, 12H, $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$ und *m*-H aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$).

Unabhängige Synthese von 21: 1.25 g (5.1 mmol) Bromdiphenylmethan, 2.5 ml *N*-Methylanilin und 5 ml absol. Benzol wurden 0.5 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wusch man die Reaktionslösung mit Wasser, trocknete mit Na_2SO_4 und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wurde wie oben beschrieben durch Säulenchromatographie aufgearbeitet. 680 mg (49%) **21** vom Schmp. 51–53°C. Mischprobe mit dem Grignardierungsprodukt.

Umsetzung mit Phenylisothiocyanat: 1.12 g (3.4 mmol) **2**, 1.2 ml Phenylisothiocyanat und 15 ml absol. Xylol wurden 4 h auf 150°C Badtemp. erhitzt. Der sich beim Abkühlen abscheidende Niederschlag wurde abfiltriert und aus Xylol umkristallisiert. 190 mg (14%) 5-(*Methylphenylamino*)-1,3-diphenyl-2,4-imidazolidindithion (**22**), oranges, mikrokristallines Pulver vom Schmp. 258–260°C (Zers.). — IR (KBr): 3050 cm^{-1} (aromat. CH), 1595, 1500 (aromat. $\text{C}=\text{C}$), 1370, 1345, 1325, 1303 ($2 \times \text{C}=\text{S}^?$), 765, 695 (C_6H_5). — MS: m/z (%) = 389 (11.0) (M^+), 388 (12.0) ($\text{M} - \text{H}$), 273 (6.0) ($\text{M} - \text{CH}_3$), 357 (8.7) ($\text{M} - \text{S}$), 285, 284, 283 (je 6.0) ($\text{M} - 106$ bzw. 105 bzw. 104), 150 (9.3) (285 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$), 149 (9.1) (284 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$), 148 (8.0) (283 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$), 135 (24.3) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}^+$), 118 (17.7) (150 – S), 109 (11.7) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^+$), 106 (37.3) ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$), 105 (37.3) ($\text{C}_7\text{H}_7\text{N}^+$), 104 (48.7) ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^+$), 103 (19.3) ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}^+$, 135 – S), 91 (33.3) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$), 77 (100) (C_6H_5^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.88

(s, 3H, CH_3), 6.55–6.62, 6.81–6.89, 7.13–7.28 und 7.33–7.41 und 7.46–7.59 (5 \times m, 15H, aromat. H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}_2$ (389.5) Ber. C 67.83 H 4.92 N 10.79 S 16.46
Gef. C 67.78 H 4.92 N 10.89 S 16.32

Umsetzung mit Phenylisocyanat: 1.12 g (3.4 mmol) **2**, 1.1 ml Phenylisocyanat und 15 ml absol. Xylol wurden unter Rühren im Stickstoffstrom 4 h auf 170°C Badtemp. erhitzt. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Laufmittel. Die kristalline Fraktion wurde aus Benzin (90–100°C) umkristallisiert und lieferte 110 mg (14%) 1,3-Diphenyl-2,4,5-imidazolidinon (Diphenylparabansäure) (**24**), farblose Nadeln vom Schmp. 195–200°C (Lit.²⁹) 202°C). Mischprobe mit authentischem Material.

Umsetzung mit Thioessigsäure: Ein Gemisch aus 1.00 g (3.0 mmol) **2**, 0.6 ml Thioessigsäure und 30 ml absol. Benzol wurde unter Rühren 1 h auf 100°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieb ein Öl, das beim Stehenlassen kristallisierte. Man gab ein Gemisch aus 20 ml Petrolether und 5 ml Ether hinzu, ließ bei –25°C einige Zeit stehen, filtrierte und kristallisierte aus Petrolether um. 310 mg (69%) *N*-Methyl-*N*-phenylacetamid (**25**), farblose Nadelchen vom Schmp. 98–100°C (Lit.³⁰) 102–104°C). Mischprobe mit authentischem Material.

Umsetzung mit Diphenylharnstoff: 993 mg (3.0 mmol) **2**, 848 mg (4.0 mmol) Diphenylharnstoff und 30 ml absol. Xylol wurden unter Rühren 4 h auf 160°C erhitzt. Man entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und vertrieb den Rückstand mit Petrolether. Dabei schied sich eine farblose Substanz ab, die aus Benzin (50–70°C) umkristallisiert wurde. 340 mg (38%, bezogen auf Diphenylharnstoff) *N*-Methyl-*N,N'*-diphenylharnstoff (**26**) vom Schmp. 98–100°C (Lit.³¹) 104°C). Mischprobe mit authentischem Material.

Umsetzung mit Oxalylchlorid: Eine Mischung aus 1.00 g (3.0 mmol) **2** und 40 ml absol. Xylol wurde unter Rühren mit 0.6 ml Oxalylchlorid versetzt und dann 4 h auf 160°C erhitzt. Man entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den Rückstand zweimal aus Benzin (90–100°C) um. 110 mg (23%) *N*-Methylisatin (**27**) in Form gelborangener Nadelchen vom Schmp. 129–130°C (Lit.³²) 134°C). Mischprobe mit authentischem Material.

Umsetzung mit Brom: 2.00 g (6.0 mmol) **2** in 50 ml absol. CHCl_3 wurden unter Rühren mit 0.8 ml Brom versetzt. Man erhitze unter Rühren 8 h unter Rückfluß (HBr-Entwicklung), wobei sich eine farblose Substanz abschied. Die Kristalle wurden abfiltriert und mit CHCl_3 gewaschen. 950 mg (46%) *N*,2,4-Tribrom-*N*-methylanilin (**28**) vom Schmp. 195–200°C (Zers.). — IR (KBr): 3065 cm^{-1} , 3030 (aromat. CH), 3000–2400 (wenig strukturierter Einbruch, $\text{N}-\text{Br}^?$), 2380 ($\text{N}-\text{Br}^?$), 1555, 1530, 1450 (aromat. $\text{C}=\text{C}^?$), 1375, 1130, 1100, 810, 730. — MS: m/z (%) = 347 (26.0), 345 (80.7), 343 (100.0), 341 (52.0) (M^+ , Isotopenpeaks), 346 (34.0), 344 (85.3), 342 (84.0), 340 (32.0) ($\text{M} - \text{H}$, Isotopenpeaks), 339 (9.3) [$\text{M} - 2\text{H}$; die Peakgruppe 347 bis 339 enthält die Isotopenpeaks für M^+ (66.0%), $\text{M} - \text{H}$ (7.3%) und $\text{M} - 2\text{H}$ (26.7%)], 267–260 (Max. 265; 29.3) (M bzw. $\text{M} - \text{H}$ bzw. $\text{M} - 2\text{H} - \text{Br}$), Peaks bei 249 (8.0) ($\text{M} - \text{CH}_2\text{Br}^?$), Peaks bei 184 (8.7) ($\text{M} - \text{Br}_2$), 104 (22.7) ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^+$), 92 (36.0), 90 (32.7) ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+$), 82 und 80 (60.0) (HBr^+), 81 (64.0), 75 (46.0) (C_6H_5^+), 74 (37.3) (C_6H_4^+).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_3\text{N}$ (343.9) Ber. C 24.45 H 1.76 Br 69.72 N 4.07
Gef. C 24.77 H 2.10 Br 68.97 N 4.16

2,4,6-Tribrom-*N*-methylanilin (29) aus **28**: Eine Lösung von 880 mg **28** in Wasser wurde mehrfach mit Benzol extrahiert. Man wusch die vereinigten Benzol-Extrakte mit Wasser, trocknete sie mit Na_2SO_4 und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Das verblei-

bende Öl wurde in Petrolether aufgenommen und bei -25°C stehengelassen. Es kristallisierten 160 mg (18%) farblose Nadeln von **29** vom Schmp. $37-39^{\circ}\text{C}$ (Lit.¹⁷⁾ 39°C). Mischprobe mit authentischem Material.

Umsetzung mit 9,9-Dichlorxanthen (30): 1.00 g (5.1 mmol) Xanthon wurden in 6 ml Thionylchlorid 10 h unter Rückfluß gekocht. Dann destillierte man das überschüssige Thionylchlorid i. Vak. ab, fügte 1.12 g (3.4 mmol) **2** und 20 ml absol. Xylol hinzu und erhitzte unter Rühren 4 h auf $160-170^{\circ}\text{C}$. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der zurückbleibende gelbe Feststoff durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Laufmittel gereinigt. 240 mg (26%) *Xanthon-anil* (**31**) vom Schmp. $125-128^{\circ}\text{C}$ (Lit.¹⁸⁾ 134.5°C). Mischprobe mit authentischem Material.

Umsetzung mit 1,1'-(1,2-Dibrom-1,2-ethandiyl)bisbenzol (Stilbendibromid): 993 mg (3.0 mmol) **2**, 680 mg (2.0 mmol) Stilbendibromid und 40 ml Xylol wurden unter Rühren 4 h auf $160-170^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Man filtrierte die abgekühlte Lösung, wusch den Niederschlag mit Benzol und entfernte die Lösungsmittel der vereinigten Filtrate i. Vakuum. Es verblieb ein brauner Rückstand, der beim Stehenlassen kristallisierte und aus Ethanol umkristallisiert wurde. 210 mg (58%) *trans-Stilben* (**33**) vom Schmp. $120-123^{\circ}\text{C}$ (Lit.³³) 124°C). Mischprobe mit authentischem Material.

Umsetzung mit 9-Diazofluoren (34): 600 mg (1.8 mmol) **2** und 500 mg (2.6 mmol) **34** wurden in 10 ml *m*-Xylol 4 h unter Rühren auf 170°C Badtemp. erhitzt. Man ließ abkühlen, filtrierte die Reaktionslösung, wusch den verbleibenden Rückstand mit Benzol und brachte die vereinigten Filtrate i. Vak. zur Trockne. Der rotbraune, sirupöse Rückstand wurde der Säulenchromatographie an Kieselgel mit Tetrachlormethan als Laufmittel unterworfen. Als 1. Fraktion erhielt man ein rötliches Öl, das nach längerem Stehenlassen kristallisierte. Aus dem Rohprodukt konnten durch mehrfaches Diglieren mit Methanol 60 mg (8.5%) *9-(3,5-Dimethylphenyl)fluoren* (**35**) in Form gelblicher Kristalle vom Schmp. $135-140^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden. — MS: m/z (%) = 271 (25, $M+1$, Isotopenpeak), 270 (100, M^+), 269 (31), 255 (78, $M - \text{CH}_3$), 254 (18), 253 (20), 252 (17), 239 (18, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}^+$), 167 (23), 166 (22), 165 (65, $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$, Fluorenyl), 164 (20), 163 (13), 149 (56), 135 (20, M^{2+}), 127 (21), 126 (25), 120 (29), 119 (18), 105 (22, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^+$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.25 (s, 6H, H_a), 4.99 (s, 1H, H_b), 6.70 (s, 2H, H_c), 6.87 (s, 1H, H_d), 7.20–7.42 (m, 6H, arom. H), 7.82 (\approx d, 2H, J = 1.9 Hz, 1-, 8-H).

Die 2. Fraktion enthielt ein gelbes, zähflüssiges Öl, das mit wenig Ether verrieben wurde. Das abgeschiedene farblose Rohprodukt wurde abfiltriert und aus Essigsäure-ethylester umkristallisiert. 60 mg (14%) *9,9-Di-9-fluorenylfluoren* (**36**) in Form farbloser Kristalle vom Schmp. $275-285^{\circ}\text{C}$ (Lit.²³) 300°C). Mischprobe und IR-Vergleich mit authentischem Material.

Versuche mit *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenylselenoharnstoff (**6**)

Umsetzung mit Methyljodid: 606 mg (2.0 mmol) **6**, 1 ml Methyljodid und 20 ml absol. Ethanol wurden unter Stickstoff 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus Wasser um. 540 mg (61%) *N,N'*-*Se-Trimethyl-*N,N'*-diphenylselenouroniumiodid* (**7**) vom Schmp. $175-185^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 3020 cm^{-1} , 3000, 2920 (aromat. CH und NCH_3), 1533, 1490, 1395, 720, 650. — MS: m/z (%) = 306–299 (304: 29.3) ($M - \text{CH}_3\text{I}$, Isotopen²⁷), 200–194 (198: 10.7) ($306 - \text{C}_7\text{H}_8\text{N}$, usw., Isotopen²⁷), 147 (88.0) [(306–299) – $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}$], 142 (46.6) (CH_3I^+), 127 (21.0) (I^+), 118 (23.3) ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$), 106 (43.3) ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$), 91 (77.3) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$), 77 (100.0) (C_6H_5^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{IN}_2\text{Se}$ (445.2)

Ber. C 43.16 H 4.30 N 6.29 I 28.51 Se 17.74

Gef. C 43.30 H 4.18 N 6.26 I 28.31 Se 17.56

Umsetzung mit Ethyljodid: 6.06 mg (2.0 mmol) **6**, 0.25 ml Ethyljodid und 10 ml absol. Ethanol wurden unter Stickstoff 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus Wasser um. 470 mg (51%) *Se-Ethyl-*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylselenouroniumiodid* (**8**) vom Schmp. $135-140^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 3020 cm^{-1} , 3000 (aromat. CH), 1535, 1500, 1400, 770, 700. — MS: m/z (%) = 306–300 (304: 16.0) ($M - \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$), 200–194 (198: 9.3) [(306–300) – $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}$], 156 (43.3) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+$), 147 (100.0) [(306–300) – $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}$], 127 (18.0) (I^+), 118 (22.0) ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$), 106 (41.3) ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$), 91 (50.7) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$), 77 (82.7) (C_6H_5^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{IN}_2\text{Se}$ (459.2)

Ber. C 44.46 H 4.61 I 27.64 N 6.10 Se 17.19

Gef. C 44.68 H 4.61 I 27.24 N 6.21 Se 16.93

Umsetzung mit Brom: 304 mg (1.0 mmol) **6** in 10 ml absol. Chloroform wurde unter Rühren bei Raumtemp. mit 0.1 ml Brom versetzt. Man rührte weitere 30 min, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den gelben Rückstand aus Ethanol um. 260 mg (56%) *Se-Brom-*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylselenouroniumbromid* (**9**) vom Schmp. $180-185^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 3070 cm^{-1} , 2940, 1500, 1445, 720, 655. — MS: m/z (%) = 387–379 (383: 22.0) (M^+ , Isotopen²⁷), 306–300 (304: 13.3) ($M - \text{Br}$) (Isotopen²⁷), 223 (12.0) ($M - \text{HSeBr}$), 200–193 (198: 8.0) [(306–300) – $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}$], 147 (92.7) [(306–300) – $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}$], 118 (34.0) ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$), 91 (50.7) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$), 77 (100.0) (C_6H_5^+). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.88 (s, 6H, 2 NCH_3), 6.85–6.93 (m, 4H, arom. H), 7.03–7.12 (m, 6H, arom. H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Se}$ (463.1)

Ber. C 38.91 H 3.48 Br 34.51 N 6.05 Se 17.05

Gef. C 39.59 H 3.35 Br 34.28 N 6.04 Se 16.36

Umsetzung mit Thiophenol: 1.00 g (3.3 mmol) **6** und 5 ml Thiophenol wurden unter Stickstoff 3 h auf 180°C erhitzt. Man destillierte das überschüssige Thiophenol i. Vak. ab und unterwarf den Rückstand einer Säulenchromatographie an Kieselgel mit CCl_4 als Laufmittel. Die erste Fraktion enthielt ein Öl, das zu einem braunen Feststoff erstarrte und aus Methanol umkristallisiert wurde: Diphenyldisulfid vom Schmp. $58-60^{\circ}\text{C}$ (Lit.²⁸) 62°C). Mischprobe mit authentischem Material. Das Diphenyldisulfid ist durch Spuren elementaren Selen braun angefärbt.

Die zweite Fraktion lieferte ein Öl, dessen Lösung in wenig Petrolether bei etwa -20°C längere Zeit stehengelassen wurde. Es schieden sich 90 mg (12%) farblose Kristalle von *Formaldehyd-diphenylmercaptal* (**10**) vom Schmp. $36-38^{\circ}\text{C}$ (Lit.³⁴) 40°C) ab. Mischprobe mit authentischem Material.

CAS-Registry-Nummern

2: 4960-31-0 / **5:** 5076-39-1 / **6:** 84405-11-8 / **7:** 109242-94-6 / **8:** 109242-88-8 / **9:** 109242-89-9 / **10:** 3561-67-9 / **14:** 1145-27-3 / **17:** 24115-28-4 / **18:** 81054-82-2 / **19:** 109242-90-2 / **21:** 7714-74-1 / **22:** 109242-91-3 / **24:** 6488-59-1 / **25:** 579-10-2 / **26:** 612-01-1 / **27:** 2058-74-4 / **28:** 109242-92-4 / **29:** 81090-57-5 / **30:** 20735-05-1 / **31:** 61744-37-4 / **33:** 103-30-0 / **34:** 832-80-4 / **35:** 109242-93-5 / **36:** 1064-37-5 / 1,3-Indandion: 606-23-5 / *N*-Methylanilin: 100-61-8 / Thioessigsäure: 507-09-5 / Malononitril: 109-77-3 / 9-Fluorenon-hydrazone: 13629-22-6 / Diphenyldisulfid: 882-33-7 / Bromdiphenylmethan: 776-74-9 / Diphenylharnstoff: 102-08-7 / Xanthon: 90-47-1 / Stilbendibromid: 5789-30-0

¹⁾ V. Mitteilung: A. Schönberg †, E. Singer, W. Stephan, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1589, nachstehend.

²⁾ I. Hagedorn, K. E. Lichtel, *Chem. Ber.* **99** (1966) 524.

³⁾ D. H. Clemens, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2588.

- ⁴⁾ J. W. Scheeren, R. J. F. Nivard, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **88** (1969) 289.
- ⁵⁾ O. Billetter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **20** (1887) 1629.
- ⁶⁾ A. Schönberg, E. Singer, W. Stephan, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3388.
- ⁷⁾ H.-W. Wanzlick, B. König, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3513.
- ⁸⁾ A. Schönberg, E. Singer, W. Stephan, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2068.
- ⁹⁾ E. Fröhlich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40** (1907) 762, ohne Angaben eines Schmp.; J. v. Braun, *ibid.* **41** (1908) 2145.
- ¹⁰⁾ F. Eiden, *Angew. Chem.* **72** (1960) 77.
- ¹¹⁾ M. S. Kharasch, O. Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, S. 1204ff., Prentice-Hall Inc., New York 1954.
- ¹²⁾ Siehe A. Schönberg, E. Singer, *Chem. Ber.* **98** (1965) 812, dort weitere Literatur.
- ¹³⁾ A. Schöberl, A. Wagner, *Thiosäuren und ihre Derivate in Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), Bd. IX, S. 747, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955; C. Ferri, *Reaktionen der organischen Synthese*, S. 658, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1978.
- ¹⁴⁾ Weygand-Hilgetag, *Organisch-chemische Experimentierkunst*, 3. Aufl., S. 606, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig 1964.
- ¹⁵⁾ R. Stollé, *J. Prakt. Chem.* **105** (1922) 137, und *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46** (1913) 3915.
- ¹⁶⁾ J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 3. Aufl., S. 485, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1985.
- ¹⁷⁾ K. Fries, *Liebigs Ann. Chem.* **346** (1906) 187.
- ¹⁸⁾ C. Graebe, P. Röder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **32** (1899) 1688.
- ¹⁹⁾ Siehe Lit.¹⁴⁾, S. 791.
- ²⁰⁾ N. Wiberg, *Angew. Chem.* **80** (1968) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 766.
- ²¹⁾ Dehalogenierungen durch Diaminomethylene (Imidazolidine): $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CHCl}_3$, E. Rabe, H.-W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 40; Dehalogenierungen durch Tetraaminoethylene: $2\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$, Dissertation F. Eßer, Technische Univ. Berlin 1964, und H.-W. Wanzlick, F. Eßer, *Angew. Chem.* **76** (1964) 614.
- ²²⁾ **39** wird in der Literatur mehrfach bei Untersuchungen über Rotamere von 9-Arylfluorenen erwähnt: T. H. Siddall III, W. E. Stewart, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 233, ohne Angabe des Schmp.; K. Albert, A. Rieker, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1804, Schmp. 85°C; M. Nakamura, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** (1977) 1097, ohne Angabe des Schmelzpunktes. Wegen der sterischen Hinderung der Rotation verursachen die beiden Methylgruppen von **39** im ¹H-NMR zwei Signale bei $\delta = 1.11$ und 2.64. Das Signal für H_β liegt bei 5.47.
- ²³⁾ L. A. Pinck, G. E. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 2014.
- ²⁴⁾ W. Kirmse, L. Horner, H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* **614** (1958) 19.
- ²⁵⁾ E. Buchner, P. Schulze, *Liebigs Ann. Chem.* **377** (1910) 259.
- ²⁶⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Band X/4, S. 641 und 642, Thieme, Stuttgart 1968.
- ²⁷⁾ Die Intensitäten der Peaks dieses Fragments stimmen im Rahmen der Rechengenauigkeit mit der aus der Isotopenhäufigkeit der Elemente errechenbaren Verteilung überein.
- ²⁸⁾ Gattermann-Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 43. Aufl., S. 530, Walter de Gruyter, Berlin-New York 1982.
- ²⁹⁾ H. Biltz, E. Topp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46** (1913) 1387.
- ³⁰⁾ B. Pawlewski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31** (1898) 661.
- ³¹⁾ W. Gebhardt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **17** (1884) 2088.
- ³²⁾ G. Heller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40** (1907) 1291.
- ³³⁾ *trans*-Stilben der Firma Aldrich-Chemie GmbH & Co KG, D-7924 Steinheim.
- ³⁴⁾ E. Fromm, *Liebigs Ann. Chem.* **253** (1889) 153, als Öl; R. Otto, J. Tröger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25** (1892) 3425, Schmp. 40°C.

[108/87]