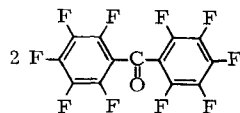


HClO₄ unzerlegt zurückgewonnen. Die für γ-Pyrone charakteristische Basizität der Carbonylgruppe äußert sich durch die in wasserfreiem Benzol leicht erfolgende Bildung eines intensiv gelben Adduktes mit AlBr₃, das als C₁₃F₈O₂·AlBr₃·C₆H₆ auskristallisiert.

Silicium-tetrakis(pentafluorbenzoat) (2), Fp = 200 °C, $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ = 1755 cm⁻¹, ist durch 24-stündige Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Pentafluorbenzoesäure in sied. wasserfreiem Benzol in praktisch quantitativer Ausbeute erhältlich; Umkristallisation aus wasserfreiem Benzol. Beim Erhitzen



(2)



(3)

auf 290 °C zersetzt es sich langsam zum Decafluorbenzophenon (3), C₁₃F₁₀O, Fp = 94 °C, $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ = 1720 cm⁻¹; weitere Banden bei 1650, 1535, 1510 cm⁻¹ (fluorierter aromatischer Ring). Die Ausbeute an reinem (3) beträgt 80 %. Bisher war diese Verbindung nur in geringer Ausbeute durch Chromsäureoxydation von Bispentafluorphenyl-methanol [3] zugänglich.

Eingegangen am 30. August 1965 [Z 69]

[1] 2. Mitteilung über Reaktionen von Metallhalogeniden mit Perfluormonocarbonsäuren. — (1. Mitteilung: P. Sartori u. M. Weidenbruch, Angew. Chem. 76, 376 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 376 (1964)).

[2] Für die Aufnahme des Massenspektrums danken wir Dr. Jonas, Dr. Meise und Dr. Waltz von den Farbenfabriken Bayer.

[3] J. C. Tatlow, Brit. Pat. 923 115 (1963); Chem. Abstr. 59, 9902 g (1963).

Synthese eines 1,4-Diazafulvens

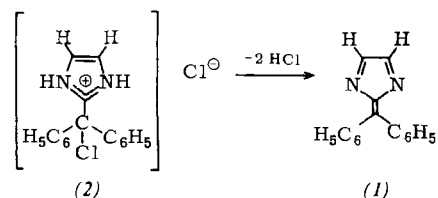
Von Dr. W. Rohr und Prof. Dr. H. A. Staab

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Die Abhängigkeit des „aromatischen“ Charakters der Fulvene von der Elektronen-Donator-Wirkung der Substituenten am C-6 des Fulven-Systems wurde eingehend untersucht [1]. Dagegen ist bisher wenig darüber bekannt, wie sich eine Beeinflussung der Ladungsverteilung im Fünfring auf das Bindungssystem der Fulvene auswirkt. Besonderes Interesse beanspruchen in diesem Zusammenhang die Azafulvene.

Als ersten Vertreter der Diazafulvene haben wir 6,6-Diphenyl-1,4-diazafulven (1) [2] aus 2-(Diphenylchloromethyl)-imidazoliumchlorid (2) durch HCl-Abspaltung mit Triäthylamin in Tetrahydrofuran in 65- bis 70-proz. Ausbeute synthetisiert. Nach Abfiltrieren von Triäthylammoniumchlorid erhält man (1) durch Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus THF. Die Verbindung (2) entstand aus 2-(Diphenylhydroxymethyl)-imidazol (Fp 189–190 °C; aus 2-Benzoylimidazol mit Phenylmagnesiumbromid, 75 bis 80-proz. Ausbeute) mit überschüssigem Thionylchlorid.

(1) bildet gelbe Kristalle, Fp = 150–152 °C (Zers.). Das Molgewicht wurde massenspektrometrisch zu 232 ermit-

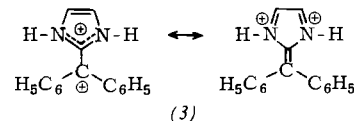


(2)

(1)

telt. Das NMR-Spektrum in CDCl₃ (Tetramethylsilan als interner Standard) zeigt für die beiden Fünfring-Protonen ein scharfes Singulett der Intensität 2 bei τ = 1,72 sowie für die Protonen der beiden Phenylreste ein Multiplett der Intensität 10 um τ = 2,52.

Die intensivste UV-Bande von (1) (λ_{max} = 361 m μ , ϵ = 18700, in Cyclohexan) liegt deutlich längerwellig als die entsprechende Absorption des 6,6-Diphenylfulvens [3]. Diese Bande ist in Acetonitril unter leichter Extinktionsabnahme hypsochrom verschoben (λ_{max} = 356 m μ , ϵ = 17400). Ein zweites Absorptionsmaximum liegt bei 241 m μ (ϵ = 9000, in Cyclohexan). In konz. H₂SO₄ gibt (1) das gleiche Spektrum wie eine Lösung von 2-(Diphenylhydroxymethyl)-imidazol in konz. H₂SO₄ (λ_{max} = 438 m μ , ϵ = 36300). Wir nehmen an, daß in diesen Lösungen das mesomere Dikation (3) vorliegt.



(3)

Mit Natriumborhydrid in Tetrahydrofuran/Äthanol (5:1) gab (1) in 75-proz. Ausbeute eine Verbindung des Schmelzpunkts 233 °C, die mit dem kürzlich [4] dargestellten 2-(Diphenylmethyl)-imidazol identisch ist. Durch zweistündiges Kochen von (1) in Tetrahydrofuran/Wasser (2:1) wurde in 72-proz. Ausbeute 2-(Diphenylhydroxymethyl)-imidazol erhalten. Zusatz der berechneten Menge einer ätherischen HCl-Lösung zu einer Lösung von (1) in Tetrahydrofuran lieferte in praktischer quantitativer Ausbeute die Ausgangsverbindung (2) zurück.

Eingegangen am 27. September 1965 [Z 68]

[1] Vgl. z. B. K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, Angew. Chem. 75, 35 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 123 (1963), dort weitere Literaturangaben.

[2] Bei der Bezifferung des Fulven-Systems schließen wir uns dem Vorschlag der Chem. Abstr. an.

[3] E. D. Bergmann u. Y. Hirshberg, Bull. Soc. chim. France 17, 1091 (1950).

[4] H. A. Staab u. K. Wendel, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Synthese von [1,2,3]Triazolo[1,5-a]chinoxalinium- und [1,2,3]Triazolo[5,1-c][1,2,4]benzotriazinium-Salzen (1)

Von Dr. A. Messmer und Dipl.-Chem. O. Szimán

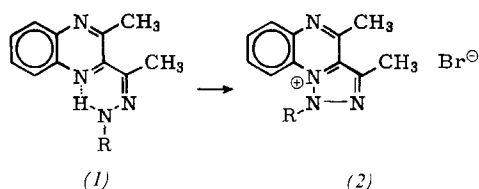
Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest (Ungarn)

Durch eine Verallgemeinerung der Darstellungsmethode für pyridin-kondensierte Triazolium- [2] und Tetrazolium-Salze [3] wird 3-Methylchinoxal-2-yl-methylketon-phenylhydrazon (1a) [4] durch vier Mol N-Bromsuccinimid in Essigester bei Raumtemperatur in das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-[1,2,3]triazolo[1,5-a]chinoxaliniumbromid (2a) umgewandelt. Aus der Lösung fällt zunächst ein Komplex (Fp = 128 °C) aus, der (2a) und N-Bromsuccinimid im Verhältnis 1:1 enthält. Aus diesem Komplex wird (2a) durch Lösen in Nitromethan und Fällen mit Äther isoliert.

In gleicher Weise erhält man (2b) aus dem p-Methoxyphenylhydrazon (1b), Fp = 186 °C.

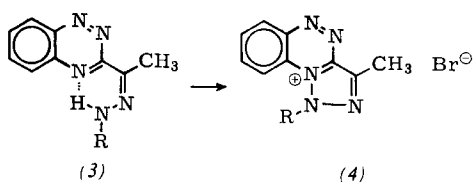
Die Verbindungen (2) sind wasserlöslich und bilden mit 90–95 % Ausbeute die vorzüglich kristallisierenden Tetrafluoroborate und Perchlorate.

Die Struktur der Verbindungen (2) entspricht der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum (keine NH-Bande). Mit Na₂S₂O₄ in alkalischer Lösung erhält man aus (2) die Hydrazone (1) mit 70 % Ausbeute zurück.



R	Fp [°C]	Ausb. [%]	BF ₄ ⁻ -Salz Fp [°C]	ClO ₄ ⁻ -Salz Fp [°C]
(2a), C ₆ H ₅	171	60	213	214
(2b), p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	163	92	206	212

Auch das Phenylhydrazon (3a) des 1,2,4-Benzotriazin-2-ylmethylketons^[5] und das entsprechende p-Methoxyphenylhydrazon (3b), Fp = 151 °C, werden unter den oben genannten Bedingungen durch N-Bromsuccinimid zum 1-Phenyl-3-methyl-1,2,3-triazolo[5,1-c][1,2,4]benzotriazin-5-ium-bromid (4a) bzw. zum 1-p-Methoxyphenyl-Derivat (4b) cyclodehydriert. (4a) fällt als Tribromid aus, das man durch Kochen mit Äthanol/Äther (1:1) in das Monobromid überführt. Beide Verbindungen (4) bilden gut kristallisierende Tetrafluoroborate und Perchlorate.



R	Fp [°C]	Ausb. [%]	BF ₄ ⁻ -Salz Fp [°C]	ClO ₄ ⁻ -Salz Fp [°C]
(4a), C ₆ H ₅	183	30	212	217
(4b), p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	165	52	211	215

Eingegangen am 28. September 1965 [Z 71]

[1] 2. Mitteilung über neue heteroaromatische Azoliums Salze. — 1. Mitteilung: [3].

[2] R. Kuhn u. W. Münzing, Chem. Ber. 86, 858 (1953).

[3] A. Messmer u. A. Gelléri, Angew. Chem. 77, 171 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 154 (1965).

[4] F. Sachs u. A. Röhmer, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 3307 (1902).

[5] E. Bamberger u. J. Lorenzen, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3539 (1892).

Synthese und Eigenschaften von Allylhydroperoxyd

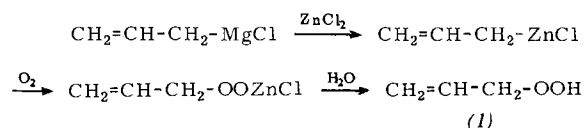
Von Dr. H. E. Seyfarth, J. Henkel † und Prof. Dr. A. Rieche

Institut für Technische Chemie der Universität Jena

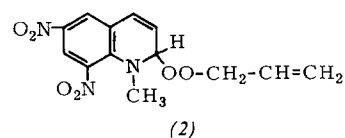
Durch Peroxygenierung von Allyl-zinkchlorid ist uns die Synthese präparativer Mengen Allylhydroperoxyd (1) gelungen. Kleinste Mengen von (1) wurden bereits von S. Dykstra und H. S. Mosher^[1] aus Methansulfonsäureallylester und H₂O₂ gewonnen und als sehr empfindliche Substanz beschrieben (Synthese unter Rotlicht).

Allyl-zinkchlorid ist aus Allyl-magnesiumchlorid mit ZnCl₂ in Äther zugänglich (Molverhältnis 1:1; 2 Std. bei 20 °C unter Argon-Atmosphäre rühren). Die 0,3 M Lösung wird bei -75 °C mit Sauerstoff gesättigt. Durch Hydrolyse mit 2 N HCl wird (1) in Freiheit gesetzt^[2] (Rohausbeute 50 %); es befindet sich in der Ätherphase. Extraktion mit 2 N NaOH und destillative Entfernung des Äthers führen zu einem flüssigen Produkt, dessen Reinheit bis zu 98 % beträgt (bestimmt durch jodometrische Titration).

Reduktion von (1) mit Na₂SO₃ liefert quantitativ Allylalkohol. Mit 2-Äthoxy-1-methyl-6,8-dinitro-1,2-dihydrochinolin, einem für Hydroperoxyde spezifischen Fällungsreagens^[3],



entsteht 2-Allylperoxy-1-methyl-6,8-dinitro-1,2-dihydrochinolin (2), Fp = 101,5–103 °C, gelbe Nadeln.



(1) ist unter 0 °C beständig, aber auch bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar; in 2 N KOH und 2 N H₂SO₄ tritt bei 0 °C keine nennenswerte Zersetzung ein. Erhitzen eines Tropfens im Reagensglas über freier Flamme führt zur Detonation; Schlagempfindlichkeit ist erst nach Zumischen einiger Sandkörner zu verzeichnen. Addition von Brom ergibt 2,3-Dibrompropyl-1-hydroperoxyd (Lösungsmittel: Äther; Br₂ bei 15 °C zutropfen). Das isomere 1,3-Dibrompropyl-2-hydroperoxyd wurde kürzlich^[4] durch gemeinsame Einwirkung von Sauerstoff und Brom auf Allylbromid erhalten. Auch die Addition von Chlor an (1) ist möglich.

(1) ist möglicherweise Zwischenprodukt der Oxygenierung von Propen zu Acrolein^[5] oder Glycerin^[6]. Dem entspricht, daß wir bei der thermischen Zersetzung von (1) Acrolein nachweisen konnten.

Eingegangen am 1. Oktober 1965 [Z 73]

[1] S. Dykstra u. H. S. Mosher, J. Amer. chem. Soc. 79, 3474 (1957).

[2] Zur Hydrolyse der ätherischen Lösung von CH₂=CH-CH₂-OOZnCl wird in Analogie zu einer Vorschrift von H. Hock u. F. Ernst, Chem. Ber. 92, 2716 (1959), bei -40 °C mit 2 N HCl versetzt. Dabei kam es bei einem von mehreren Ansätzen zu einer Ätherexplosion. Zündursache war möglicherweise eine saure Zersetzung kristallin abgeschiedener zinkorganischer Peroxyverbindungen.

[3] A. Rieche, E. Schmitz u. P. Dietrich, Chem. Ber. 92, 2239 (1959).

[4] A. Rieche, M. Schulz u. K. Kirschke, Angew. Chem. 77, 219 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 244 (1965).

[5] J. D. Mullen u. G. Skirrow, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 244, 312 (1958).

[6] G. Nettesheim, DBP. 1158951; Chem. Abstr. 60, 6747a (1964).