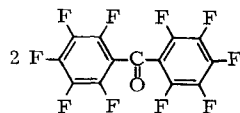


HClO₄ unzerlegt zurückgewonnen. Die für γ-Pyrone charakteristische Basizität der Carbonylgruppe äußert sich durch die in wasserfreiem Benzol leicht erfolgende Bildung eines intensiv gelben Adduktes mit AlBr₃, das als C₁₃F₈O₂·AlBr₃·C₆H₆ auskristallisiert.

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

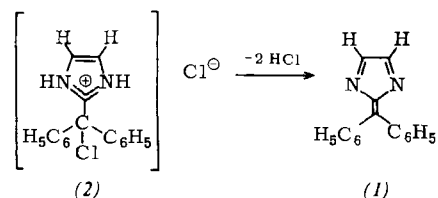
Von Dr. W. Rohr und Prof. Dr. H. A. Staab

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)-imidazolium-chlorid (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-

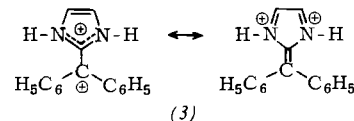


(2)

(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 (I)

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.