

HANS REIMLINGER

Reaktion der Carbene mit Diazoalkanen, III^{1, *}

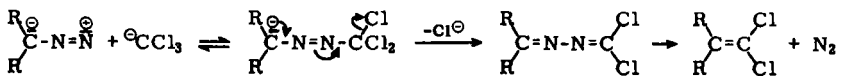
Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 19. Juni 1964)

Bei der Reaktion von Chloroform und Base mit Diaryl-diazomethanen entstehen die gem. Dihalogenäthylene und bei sterischer Abschirmung des basischen C-Atoms daneben 1-Dichlormethylen-2-diarylmethylen-hydrazine (gemischte Azine). Die relativ hohe Stabilität der letzteren bestätigt den postulierten Carben-Chemismus nicht nur für diese Reaktion, sondern auch für die DOERING-Reaktion. Die Thermolyseprodukte dieser gemischten Azine weisen auf einen Zerfall in Dichlorcarben und Diaryl-diazomethan hin. 1.3-Diphenyl-imidazolidinyliden-(2) addiert sich, wie auch gleichzeitig H. W. WANZLICK zeigen konnte⁶⁾, an den Diazostickstoff unter Bildung des gemischten Azins.

Diphenyl-diazomethan und 9-Diazo-fluoren sowie Dihalogencarbene wurden als Modellsubstanzen für mechanistische Studien der Reaktion von Carbenen mit Diazoalkanen eingesetzt. Konkurrenzreaktionen des Diphenyl-diazomethans und des Tetramethyläthylens um das Dichlorcarben zeigten, daß sich beide Verbindungen im carbenophilen Charakter nicht wesentlich unterscheiden¹⁾. Die präparativen Möglichkeiten bei der Übertragung dieser Reaktion auf verschiedene Diazoverbindungen und verschiedene Carbene sind Gegenstand weiterer Untersuchungen. Die vorliegende Arbeit dient Untersuchungen der Reaktion von Diaryl-diazomethanen mit Dichlor- bzw. Dibromcarben sowie thermostabiler Diazoalkane mit dem 1.3-Diphenyl-imidazolidinyliden-(2)²⁾.

Unsere bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß die bei der Reaktion von Diaryl-diazomethanen mit Chloroform und Kalium-tert.-butylat beobachtete Bildung von Ketazinen auf einem nucleophilen Angriff der Base am terminalen Stickstoffatom der Diazogruppe beruht. Ein analoger Angriff des Trichlormethylanions



würde zu einem Produkt führen, welches sich durch Abspaltung eines Chloranions unter Bildung eines gemischten Azins „stabilisieren“ könnte. Die Abspaltung einer Stickstoffmolekel ließe das isolierbare Dichloräthylen-Derivat als Endprodukt entstehen.

*¹⁾ Teilweise vorgetragen am 12. 9. 1963 bei der Hauptversammlung der GDCh in Heidelberg; s. a. *Angew. Chem.* **75**, 1122 [1963].

¹⁾ II. Mittel.: H. REIMLINGER, *Chem. Ber.* **97**, 339 [1964].

²⁾ H.-W. WANZLICK und E. SCHIKORA, *Chem. Ber.* **94**, 2389 [1961].

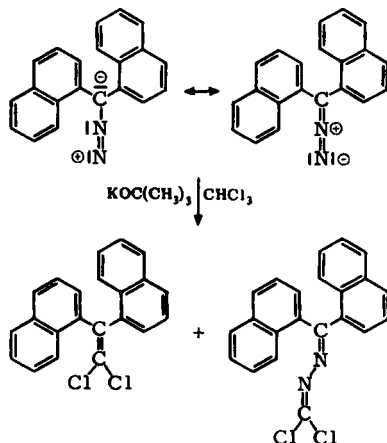
Da wir alle anderen denkbaren Reaktionswege experimentell ausschließen konnten¹⁾, führt nur noch der Weg über dieses gemischte Azin zum Endprodukt, wenn wir die Carbenreaktion ebenfalls ausschließen wollen.

Die charakteristische Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der Konzentration des zugesetzten Tetramethyläthylens bei dessen Konkurrenzreaktion mit Diphenyl-diazomethan¹⁾ befindet sich nicht nur in Übereinstimmung mit einer echten Konkurrenz um das Carben, sondern kann auch mit einer Konkurrenz um das Trichlormethylanion interpretiert werden.

Um sämtliche, aufgrund bisheriger Erfahrungen möglichen Mechanismen *außer dem Carbenmechanismus* auszuschließen, versuchten wir, die Stabilität des eventuell intermediär auftretenden gemischten Azins unter den Reaktionsbedingungen nachzuweisen. Die Ergebnisse unserer Konkurrenzreaktion¹⁾ zeigen dann eindeutig, daß für *beide* Reaktionen ein Carben-Chemismus vorliegen muß, d. h. auch für die DOERING-Reaktion.

Zur Darstellung eines Dichlormethylen-azins gingen wir von folgender Überlegung aus. Nach unseren bisherigen Erfahrungen scheint von den zwei basischen Zentren der Diaryl-diazomethan-Molekel dasjenige am C-Atom vom Dihalogencarben bevorzugt zu werden. Sterische Abschirmung dieses C-Atoms oder Einführung eines Substituenten mit +M-Effekt sollten dem Carben den Zugang zum terminalen N-Atom der Diazogruppe ermöglichen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, konnten wir in der Tat im Falle des Di- α -naphthyl-diazomethans und anderer Derivate mit sperrigen Substituenten sowie im Falle des Diazo-xanthens neben dem Dichloräthylen-Derivat bei der Reaktion mit Dichlorcarben das gemischte Azin isolieren.



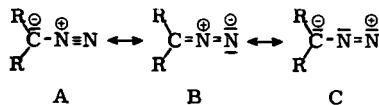
Eine sterische Abschirmung des nucleophilen Zentrums am C-Atom hat im Falle der Diaryl-diazomethane zwei Effekte zur Folge. Der Angriff des Carbens am C-Atom wird erschwert, womit die Addition am terminalen Stickstoffatom besser zum Zuge kommt unter Bildung des gemischten Azins. Außerdem werden durch sterische Hinderung der koplanaren

Produkte und Ausbeuten bei der Reaktion von Diaryl-diazomethanen mit Dihalogencarbenen

Diazoverbindung	Ausbeuten an		gemisch. Azin (Schmp.) mit Dichlorcarben
	Dichloräthylen (Schmp.) mit Dichlorearben	Dibromäthylen (Schmp.) mit Dibromcarben	
Di- α -thienyl-diazomethan	23% (Sdp.-0,5 102°)*	—	—
Phenyl- α -thienyl-diazomethan	50% (Sdp.-12 182—184°)*	—	—
Phenyl-diazomethan	85% (80°)	33% (85°)	—
Phenyl- α -naphthyl-diazomethan	52% (123°)	33% (108—110°)	7% (95°)
Phenyl- β -naphthyl-diazomethan	42% (104—105°)	34% (117—119°)	—
Di- α -naphthyl-diazomethan	6,1% (217—219°)	3,5% (222—223°)	14,5% (111—114°)
Di- β -naphthyl-diazomethan	48% (147—148°)	36% (156,5—158,5°)	—
Bis-biphenyl-diazomethan	45% (161—163°)	—	—
Phenyl- γ -pyridyl-diazomethan	—	—	—
9-Diazo-fluoren	82% (132°)	68% (131—132°)	—
9-Diazo-1,2-benzo-fluoren	32% (122°)	33% (188°)	—
9-Diazo-xanthen	50% (111—113°)	28,4% (121—123°)	9,3% (109—111°)
Phenyl-pyrenyl-(3)-diazomethan	18% (143—145°)	13,8% (179—183°)	1,1% (156,5—158°)
<i>p</i> -Nitro-diphenyl-diazomethan	8% (70°)*	—	—
<i>p</i> -Methoxy-diphenyl-diazomethan	17% (85—86°)*	—	—
<i>p</i> -Cyan-diphenyl-diazomethan	23% (69°)*	—	—
<i>p</i> -Brom-diphenyl-diazomethan	80% (109—110°)	—	—

* Ausbeute wurde auf Hydrazon berechnet.

Einstellung des Moleküls die durch die Arylgruppen ausgeübten mesomeren Effekte wesentlich abgeschwächt; d. h., die Grenzformel B gewinnt an Bedeutung, womit der nucleophile Charakter des Diazostickstoffs erhöht wird.



Die Tabelle bietet eine Übersicht über die bei den Reaktionen verschiedener Diaryl-diazomethane und Dichlor- bzw. Dibromcarben erhaltenen Verbindungen. Man ersieht daraus, daß die sterische Abschirmung des C-Atoms an der Diazo-gruppe sowie Substituenten mit freien Elektronenpaaren am Aromaten die Ausbeuten an Dihalogenäthylenen erniedrigen. Auffallend sind die durchweg niedrigen Ausbeuten im Falle des Dibromcarbens.

Die eingesetzten Diaryl-diazomethane, deren Synthese und Eigenschaften in der vorstehenden Arbeit³⁾ beschrieben sind, wurden zur Reaktion mit Halogencarbenen in Petroläther oder Benzol gelöst. Nach Zugabe von Kalium-tert.-butylat wurde das Haloform langsam zugetropft. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte, wie beim Diphenyldiazomethan und 9-Diazo-fluoren beschrieben¹⁾.

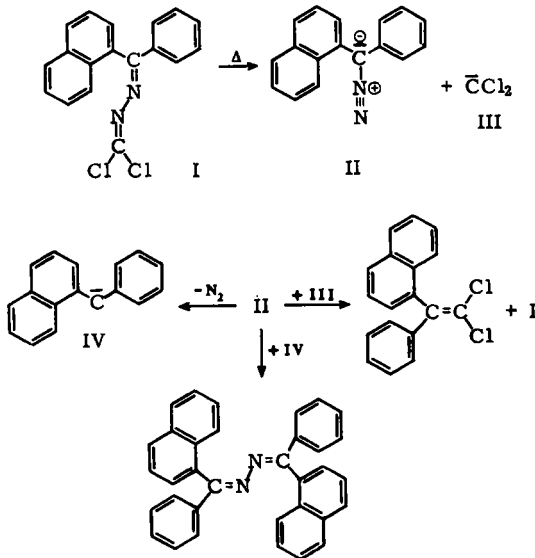
Mit Ausnahme des Di- α -thienyl- und Phenyl- α -thienyl-Derivates, die bei Raumtemperatur zähflüssig sind, sind die erhaltenen Dichloräthylene sowie die Dibromverbindungen farblose, kristalline Verbindungen. Über ihre Reaktionen mit starken Basen bzw. mit Aluminiumchlorid wird an anderer Stelle berichtet.

Die Struktur der gemischten Azine steht im Einklang mit den IR-Spektren, der Elementaranalyse sowie den Thermolyseprodukten.

Von den untersuchten Diaryl-diazomethanen bilden außer dem Di- α -naphthyl-diazomethan das Phenyl- α -naphthyl-, das Phenyl-pyrenyl-(3)-diazomethan und das 9-Diazo-xanthen bei der Reaktion mit Dichlorcarben neben den „normalen“ Reaktionsprodukten die entsprechenden gemischten Azine. Diese sind als Hydrazone der Diarylketone und des Phosgens aufzufassen und zeichnen sich durch überraschend hohe thermische Stabilität aus. Sie zerfallen erst bei Temperaturen, die etwa 20° oberhalb ihres Schmp. liegen. Als Thermolyseprodukte des gemischten Azins aus Phenyl- α -naphthyl-diazomethan und Dichlorcarben (I) konnten wir das 1.1-Dichlor-2-phenyl-2-[α -naphthyl]-äthylen und das Phenyl- α -naphthyl-ketazin isolieren. Das Mengenverhältnis beider Produkte steht im Einklang mit einem Primärzerfall des gemischten Azins in Phenyl- α -naphthyl-diazomethan (II) und Dichlorcarben (III). Die Pyrolyse wurde in α -Methylnaphthalin bei 130° durchgeführt.

Das Phenyl- α -naphthyl-diazomethan zerfällt bei 130° sehr rasch in Carben (IV) und Stickstoff. Die auf 130° extrapolierte Halbwertszeit beträgt ungefähr 10 sec. Die Geschwindigkeit der Reaktion von Dichlorcarben mit dem für die Addition sterisch benachteiligten Phenyl- α -naphthyl-diazomethan scheint demnach bei 130° relativ rasch zu erfolgen. Ob daneben eine Reaktion des mesomeriestabilisierten

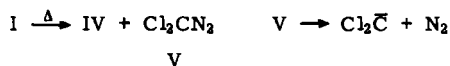
³⁾ H. REIMLINGER, Chem. Ber. 97, 3493 [1964], vorstehend.



Phenyl- α -naphthyl-carbens⁴⁾ mit dem Dichlorcarben stattfindet, konnte bis jetzt nicht ausgeschlossen werden. Es wurde weder Diphenyl-di- α -naphthyl-äthylen noch 1.2-Benzofluoren noch Phenyl- α -naphthyl-methan in nachweisbaren Mengen gebildet⁴⁾. Der im Ausgangs-Azin vorhandene Phenyl- α -naphthyl-methyl-Anteil wurde praktisch quantitativ auf das Dichloräthylen-Derivat und das Phenyl- α -naphthyl-ketazin verteilt wiedergefunden. Dies bedeutet, daß in der 2. Phase der Reaktion die Zersetzung der Diazo Verbindung sowie deren Reaktion mit Dichlorcarben relativ langsam erfolgen im Vergleich zur Reaktion mit Phenyl- α -naphthyl-carben.

Aus den obigen Reaktionsgleichungen ist ersichtlich, daß nur ein Teil des entstandenen Dichlorcarbens bei der Folgereaktion mit Phenyl- α -naphthyl-diazomethan verbraucht wird. Über das Schicksal des übrigen Dichlorcarbens ist uns noch nichts bekannt. Da die Ausbeuten an gemischtem Azin bei der Reaktion der Diazo Verbindung mit Dichlorcarben sehr klein sind, standen uns nur bescheidene Mengen dieser Substanz zur Verfügung, was eine quantitative Auftrennung erschwerte. Eine kinetische Analyse mit größeren Substanzmengen wäre von Interesse, da dies der einzige bekannte Fall ist, bei dem das Dichlorcarben in Abwesenheit von Metall oder Metallsalzen entsteht.

Ein Zerfall des gemischten Azins in Phenyl- α -naphthyl-carben und Dichlordiazomethan unter anschließender Bildung von Phenyl- α -naphthyl-ketazin ist unwahrscheinlich und erklärt nicht die Bildung der Reaktionsprodukte.



Die Stabilität des gemischten Azins gegenüber Alkali und Säuren ist erstaunlich hoch. Sowohl nach stundenlangem Kochen mit einem Überschuß einer Natrium-

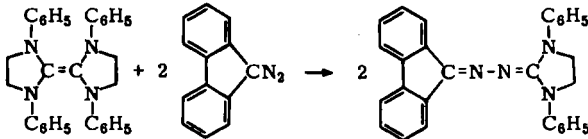
4) V. FRANZEN und H.-I. JOSCHEK, Liebigs Ann. Chem. 633, 7 [1960].

methylat-Lösung in Methanol als auch nach Rückflußkochen in einer mit HCl gesättigten Chloroformlösung wurde das gemischte Azin praktisch quantitativ zurückgewonnen.

Diese Ergebnisse lassen nun wohl keinen Zweifel an dem postulierten Carben-Chemismus mehr übrig, und zwar nicht nur für die Reaktion von Chloroform und Alkali mit Diazoalkanen, sondern auch für die DOERING-Reaktion.

Im Falle des Dibromcarbens sollte wegen dessen erhöhter räumlicher Beanspruchung im Vergleich zum Dichlorcarben die Addition am Diazokohlenstoffatom erschwert sein und in einer niedrigeren Ausbeute an Dihalogenäthylen-Derivat zum Ausdruck kommen. So wäre z. B. die geringe Ausbeute von 33% d. Th. an 1.1-Dibrom-2.2-diphenyl-äthylen gegenüber derjenigen von 68% d. Th. an 1.1-Dibrom-2.2-biphenyl-äthylen (s. Tab.) mit einer kaum eingeschränkten freien Drehbarkeit der Phenylringe im Übergangszustand der Dibrom-diphenyl-äthylenbildung zu deuten, im Gegensatz zum Biphenyl-Derivat, bei dem die Festlegung der Phenylkerne in der Ebene die sterischen Verhältnisse günstiger gestaltet. Jedoch nicht allein die Ausbeuteabnahme an Dibrom-äthylenderivat sollte die Folge dieses sterischen Effektes sein, sondern in gleichem Maße sollten in zunehmenden Ausbeuten die gemischten Azine gebildet werden. Es ist uns jedoch bis jetzt trotz zahlreicher Versuche noch nicht gelungen, ein Dibrommethylen-azin als Reaktionsprodukt zu isolieren. Wir können daher auch keine Aussagen über deren Stabilität machen. Vom „Isocyanatetrabromid“ von J. THIELE⁵⁾ ist jedoch bekannt, daß dessen Bromatome relativ leicht nucleophil austauschbar sind. Bei sämtlichen Reaktionen der Dibromcarbene mit Diazoalkanen wurden relativ große Mengen an unverbrauchter Diazoverbindung sowie an farbigen Harzen beobachtet, aus denen keine kristallinen Produkte erhalten wurden.

Ein weiteres Carben-Additionsprodukt am terminalen Stickstoff einer Diazoverbindung, und damit ein gemischtes Azin, erhielten wir bei der thermischen Zersetzung von Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)]²⁾ in einer Xylol-Lösung von 9-Diazo-fluoren. H.-W. WANZLICK führte im Zuge seiner Untersuchungsreihe „Chemie nucleophiler Carbene“ dieselbe Reaktion durch, wie wir seiner Privatmitteilung entnehmen konnten⁶⁾.



Obwohl eine aus sterischen Gründen bevorzugte elektrophile Addition am terminalen Stickstoffatom der Diazoverbindung nicht a priori ausgeschlossen werden darf, handelt es sich hier mit großer Wahrscheinlichkeit, in Analogie zu mehreren bereits beschriebenen Reaktionen des Diphenyl-imidazolidinylidens²⁾, um eine nucleophile Addition.

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 303, 57 [1898].

⁶⁾ Vgl. H.-W. WANZLICK und B. KÖNIG, Chem. Ber. 97, 3513 [1964], nachstehend.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁷⁾

(Mitbearbeitet von F. BILLIAU und M. PEIREN)

Reaktion der Diazoverbindungen mit Dichlor- bzw. Dibrom-carben

Die genaue Beschreibung der Durchführung dieser Reaktion erfolgte bereits früher¹⁾. Im folgenden werden daher nur die für die einzelnen Reaktionen speziellen Angaben gemacht.

1.1-Dichlor-2.2-[di- α -thienyl]-äthylen wurde dargestellt aus 9 g *Trichloressigsäure-methylester* und einer aus 10 g *Di- α -thienyl-keton-hydraxon* erhaltenen Hexanlösung³⁾ von *Di- α -thienyl-diazomethan*. Ausb. 23% (ber. auf Hydraxon). Sdp._{0,5} 102°.

$C_{10}H_6Cl_2S_2$ (261.2) Ber. C 45.98 H 2.31 Gef. C 46.46 H 2.26

Als Nebenprodukt wurde 0.5 g *Di- α -thienyl-ketazin* isoliert. Schmp. 137° (Petroläther).

$C_{18}H_{12}N_2S_4$ (384.6) Ber. C 56.22 H 3.15 Gef. C 56.44 H 3.17

1.1-Dichlor-2-phenyl-2-[α -thienyl]-äthylen: Aus 20.0 g *Trichloressigsäure-äthylester* und einer aus 20.0 g *Phenyl- α -thienyl-keton-hydraxon*³⁾ bereiteten Hexanlösung von *Phenyl- α -thienyl-diazomethan*³⁾. Ausb. 12.5 g (49% ber. auf Hydraxon). Sdp.₁₂ 182–184°; Sdp._{0,01} 102–103°.

$C_{12}H_8Cl_2S$ (255.2) Ber. C 56.48 H 3.16 Gef. C 56.37 H 3.20

1.1-Dichlor-2-phenyl-2-[α -naphthyl]-äthylen: Aus 12.2 g *Phenyl- α -naphthyl-diazomethan*³⁾ in 100 ccm Pentan und 10.6 g *Trichloressigsäure-methylester* bei 0°. Ausb. 7.8 g (52% d. Th.), Schmp. 123°.

$C_{18}H_{14}Cl_2$ (299.2) Ber. C 72.26 H 4.04 Cl 23.70 Gef. C 72.40 H 4.16 Cl 23.73

Daneben wurden 1.5 g *Phenyl- α -naphthyl-ketazin* (20% d. Th.) isoliert. Schmp. 167° (Petroläther).

$C_{34}H_{24}N_2$ (460.6) Ber. C 88.66 H 5.25 N 6.08 Gef. C 88.80 H 5.42 N 5.93

1-Dichlormethylen-2-[phenyl- α -naphthyl-methylen]-hydrazin: Das gemischte Azin wurde aus 36.0 g *Phenyl- α -naphthyl-diazomethan*³⁾ und 18.0 g *Chloroform* bei 0–5° dargestellt. Neben 12.0 g *1.1-Dichlor-2-phenyl-2-[α -naphthyl]-äthylen* 3.4 g (7% d. Th.) hellgelbe Kristalle. Schmp. 95° (Petroläther). Das gemischte Azin wurde als zweite, hellgelbe Fraktion beim Eluieren¹⁾ der Chromatographiersäule erhalten.

$C_{18}H_{12}Cl_2N_2$ (327.2) Ber. C 66.07 H 3.70 Cl 21.66 N 8.57
Gef. C 66.10 H 3.79 Cl 21.67 N 8.20

1.1-Dibrom-2-phenyl-2-[α -naphthyl]-äthylen: Aus 36.0 g *Phenyl- α -naphthyl-diazomethan*³⁾ und 38.0 g *Bromoform* bei 0–10° dargestellt. Ausb. 19.0 g (33% d. Th.), Schmp. 108–110° (Petroläther).

$C_{18}H_{12}Br_2$ (388.1) Ber. C 55.70 H 3.12 Gef. C 55.85 H 3.08

Als Nebenprodukt wurden 25% d. Th. an *Phenyl- α -naphthyl-ketazin* sowie große Mengen an farbigen Harzen isoliert.

1.1-Dichlor-2-phenyl-2-[β -naphthyl]-äthylen: Aus 24.4 g *Phenyl- β -naphthyl-diazomethan* in 150 ccm Cyclohexan und 18.0 g *Chloroform* in 30 ccm Cyclohexan bei 5–10° dargestellt. Ausb. 12.5 g (42% d. Th.), Schmp. 104.5–105° (Petroläther).

$C_{18}H_{12}Cl_2$ (299.2) Ber. C 72.26 H 4.04 Gef. C 72.06 H 4.11

Azinbildung wurde nicht beobachtet.

⁷⁾ Die Elementaranalysen wurden von Fräulein D. GRAF und Herrn F. GOES in unserem Institut nach der Ultramikro-Schnellmethode von W. WALISCH (Chem. Ber. 94, 2314 [1961]) durchgeführt.

1.1-Dibrom-2-phenyl-2-[β-naphthyl]-äthylen: Aus 20.0 g *Phenyl-β-naphthyl-diazomethan* in 120 ccm Cyclohexan und 30.0 g *Bromoform* in 24 ccm Cyclohexan bei 5–10° dargestellt. Ausb. 10.8 g (34% d. Th.), Schmp. 117.5–119° (Methanol).

$C_{18}H_{12}Br_2$ (388.1) Ber. C 55.70 H 3.12 Br 41.18 Gef. C 55.87 H 3.15 Br 40.93

Azinbildung wurde nicht beobachtet.

1.1-Dichlor-2.2-bis-biphenyl-äthylen: Aus 3.0 g *Bis-biphenyl-diazomethan*³⁾ in 50 ccm Benzol und 4.5 g *Trichloressigsäure-methylester* bei 10° dargestellt. Ausb. 1.6 g (45% d. Th.), Schmp. 161–163° (Petroläther).

$C_{26}H_{18}Cl_2$ (401.3) Ber. C 77.81 H 4.52 N 17.67 Gef. C 78.02 H 4.56 N 17.58

Daneben wurde 1.0 g *Bis-biphenyl-ketazin* isoliert (36% d. Th.), Schmp. 266–267°.

$C_{50}H_{36}N_2$ (664.8) Ber. C 90.33 H 5.46 N 4.12 Gef. C 90.46 H 5.29 N 4.35

1.1-Dichlor-2.2-[1.2-benzo-biphenyl]-äthylen: Aus 10.0 g *9-Diazo-1.2-benzo-fluoren*³⁾, in 100 ccm Cyclohexan suspendiert, und 18.0 g *Chloroform* in 50 ccm Cyclohexan bei 5–10° dargestellt. Ausb. 3.9 g (32% d. Th.), Schmp. 122° (Petroläther).

$C_{18}H_{10}Cl_2$ (297.2) Ber. C 72.75 H 3.39 Gef. C 72.94 H 3.19

Daneben wurden 0.4 g (20% d. Th.) [*1.2-Benzo-fluoren*]-azin erhalten. Schmp. 337° (Benzol).

$C_{34}H_{20}N_2$ (456.5) Ber. C 89.44 H 4.42 N 6.14 Gef. C 89.41 H 3.92 N 6.28

1.1-Dibrom-2.2-[1.2-benzo-biphenyl]-äthylen: Aus 10.0 g *9-Diazo-1.2-benzo-fluoren*, in 100 ccm Cyclohexan suspendiert, und 25.0 g *Bromoform* in 50 ccm Cyclohexan bei 5–10° dargestellt. Ausb. 5.3 g (33%), Schmp. 188° (Petroläther/Benzol (1:1)).

$C_{18}H_{10}Br_2$ (386.1) Ber. C 56.00 H 2.61 Br 41.39 Gef. C 56.00 H 2.81 Br 41.16

Daneben wurden 0.5 g (9% d. Th.) [*1.2-Benzo-fluoren*]-azin isoliert.

9-Dichlormethylen-xanthen: Aus 20.8 g *9-Diazo-xanthen* in 150 ccm Cyclohexan und 18.0 g *Chloroform* in 30 ccm Cyclohexan bei 0–5° dargestellt. Ausb. 13.2 g (50.1%), Schmp. 111–113° (Methanol).

$C_{14}H_8Cl_2O$ (263.1) Ber. C 63.90 H 3.06 Cl 26.95 Gef. C 63.63 H 3.06 Cl 27.07

Daneben wurden 1.4 g (3.6%) *Xanthon-azin* isoliert. Schmp. 285°⁸⁾.

1-Dichlormethylen-2-xanthyliiden-hydrazin: Wurde als 2. Fraktion beim Eluieren der Chromatographiersäule mit Petroläther und anschließend mit Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Ausb. 2.7 g (9.3%), Schmp. 109.5–111° (Methanol).

$C_{14}H_8Cl_2N_2O$ (291.1) Ber. C 57.76 H 2.77 Cl 24.36 N 9.62
Gef. C 57.65 H 3.01 Cl 24.22 N 9.59

9-Dibrommethylen-xanthen: Aus 20.8 g *9-Diazo-xanthen* in 150 ccm Cyclohexan und 39.0 g *Bromoform* in 30 ccm Cyclohexan bei 0–5° dargestellt. Ausb. 10.6 g (28.4%), Schmp. 121–123° (Methanol).

$C_{14}H_8Br_2O$ (352.0) Ber. C 47.76 H 2.30 Br 45.50 Gef. C 47.81 H 2.28 Br 45.31

Daneben wurden 1.7 g (4.4%) *Xanthon-azin*⁸⁾ isoliert.

⁸⁾ A. SCHÖNBERG und TH. STOLPP, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 3102 [1930].

1.1-Dichlor-2-phenyl-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen: Aus 21.0 g *Phenyl-pyrenyl-(3)-diazomethan*³⁾ in 100 ccm Benzol und 12.0 g *Chloroform* in 20 ccm Benzol bei 5–10° dargestellt. Ausb. 4.5 g (18%), Schmp. 143–145° (Petroläther).

$C_{24}H_{14}Cl_2$ (373.3) Ber. C 77.22 H 3.78 Cl 18.99 Gef. C 77.05 H 3.58 Cl 19.04

Azinbildung wurde nicht beobachtet.

1-Dichlormethylen-2-[phenyl-pyrenyl-(3)-methylen]-hydrazin: Wurde als 2. Fraktion beim Eluieren der Chromatographiersäule mit Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Ausb. 0.3 g (1.1%), Schmp. 156.5–158° (Petroläther).

$C_{24}H_{14}Cl_2N_2$ (401.3) Ber. C 71.83 H 3.52 Cl 17.67 N 6.98

Gef. C 71.80 H 3.52 Cl 17.79 N 6.75

1.1-Dibrom-2-phenyl-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen: Aus 21.0 g *Phenyl-pyrenyl-(3)-diazomethan*³⁾ in 100 ccm Benzol und 27.0 g *Bromoform* in 208 ccm Benzol bei 5–10° dargestellt. Ausb. 4.2 g (13.8%), Schmp. 179–183° (Essigsäure/Äthanol oder Petroläther).

$C_{24}H_{14}Br_2$ (462.2) Ber. C 62.37 H 3.05 Br 34.58 Gef. C 62.60 H 3.25 Br 34.43

Azinbildung wurde nicht beobachtet.

1.1-Dichlor-2.2-[di- α -naphthyl]-äthylen: Aus 19.0 g *Di- α -naphthyl-diazomethan* in 120 ccm Cyclohexan und 12.0 g *Chloroform* in 15 ccm Cyclohexan bei 0–5° dargestellt. Ausb. 1.4 g (6.1%), Schmp. 219° (Benzol)⁹⁾. Da die Reindarstellung des *Azins* sich schwierig gestaltet, wurde dessen Ausbeute nicht bestimmt. Schmp. 295°⁴⁾.

1-Dichlormethylen-2-[di- α -naphthyl-methylen]-hydrazin: Wurde als 2. Fraktion beim Eluieren der Chromatographiersäule mit Petroläther erhalten. Ausb. 3.6 g (14.5%), Schmp. 112–114° (Petroläther).

$C_{22}H_{14}Cl_2N_2$ (377.3) Ber. C 70.04 H 3.74 Cl 18.80 N 7.43

Gef. C 69.90 H 3.84 Cl 18.86 N 7.32

1.1-Dibrom-2.2-[di- α -naphthyl]-äthylen: Aus 19.0 g *Di- α -naphthyl-diazomethan* in 120 ccm Cyclohexan und 28.5 g *Bromoform* in 15 ccm Cyclohexan bei 0–5° dargestellt. Ausb. 1.0 g (3.5%), Schmp. 223–225° (Petroläther)⁹⁾.

Daneben wurden 2.0 g (12%) *Di- α -naphthyl-ketazin* isoliert. Schmp. 295°⁴⁾.

1.1-Dichlor-2.2-[di- β -naphthyl]-äthylen: Aus 8.5 g *Di- β -naphthyl-diazomethan* in 50 ccm absol. Benzol und 6.0 g *Chloroform* in 10 ccm absol. Benzol bei 0–5° dargestellt. Ausb. 5.0 g (48%), Schmp. 149–150°⁹⁾.

Azinbildung wurde nicht beobachtet.

1.1-Dibrom-2.2-[di- β -naphthyl]-äthylen: Aus 8.5 g *Di- β -naphthyl-diazomethan* in 50 ccm absol. Benzol und 13.5 g *Bromoform* in 10 ccm absol. Benzol bei 0–5° dargestellt. Ausb. 4.7 g (36%), Schmp. 156–158° (Äthanol).

$C_{22}H_{14}Br_2$ (438.2) Ber. C 60.30 H 3.22 Br 36.48 Gef. C 60.50 H 3.26 Br 36.37

Azinbildung wurde nicht beobachtet.

1.1-Dichlor-2-phenyl-2-[p-brom-phenyl]-äthylen: Aus 9 g *Trichloressigsäure-methylester* und der aus 14 g *p-Brom-diphenyl-keton-hydrazon* in 75 ccm Pentan bereiteten Lösung von *p-Brom-diphenyl-diazomethan* bei 15° dargestellt. Ausb. 13 g (80% ber. auf Hydrazon), Schmp. 109–110° (Methanol).

$C_{14}H_9BrCl_2$ (328.1) Ber. C 51.26 H 2.76 Gef. C 51.47 H 2.73

⁹⁾ L. GRABOWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 299 [1878].

1.1-Dichlor-2-phenyl-2-[p-nitro-phenyl]-äthylen: Aus 15 g *Trichloressigsäure-methylester* und der aus 20 g *p-Nitro-diphenyl-ke-ton-hydrason* in 200 ccm Hexan bereiteten Lösung von *p-Nitro-diphenyl-diazomethan* bei 10–15° dargestellt. Ausb. 2 g (8% ber. auf Hydrason), Schmp. 70° (Petroläther).

$C_{14}H_9Cl_2NO_2$ (294.1) Ber. C 57.17 H 3.08 N 4.76 O 10.88
Gef. C 57.61 H 2.91 N 5.05 O 11.04

1.1-Dichlor-2-phenyl-2-[p-methoxy-phenyl]-äthylen: Aus 35.0 g *Trichloressigsäure-methyl-ester* und der aus 45.0 g *p-Methoxy-diphenyl-ke-ton-hydrason* in 250 ccm Pentan bereiteten Lösung von *p-Methoxy-diphenyl-diazomethan* bei 5–10° dargestellt. Ausb. 9.5 g (17.3% ber. auf Hydrason), Schmp. 85–86° (Methanol).

$C_{15}H_{12}Cl_2O$ (279.2) Ber. C 64.53 H 4.33 O 5.73 Gef. C 64.50 H 4.38 O 5.93

1-Fluorenyliden-2-[1.3-diphenyl-imidazolidinyli-den-(2)]-hydrazin: Die Darstellung erfolgte analog, wie bei H.-W. WANZLICK beschrieben⁶⁾. Die Elementaranalyse unseres Produktes wird dort ebenfalls angegeben.

Thermische Zersetzung von 1-Dichlormethylen-2-[phenyl- α -naphthyl-methylen]-hydrazin: 0.5 g des Azins wurden in 50 ccm α -Methyl-naphthalin langsam auf 130° erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Das α -Methyl-naphthalin wurde i. Hochvak. abgezogen und der Rückstand in Petroläther gelöst und über Aluminiumoxyd chromatographiert. Anschließend wurde mit Petroläther eluiert, wobei 250 mg *1.1-Dichlor-2-phenyl-2-[α -naphthyl]-äthylen* isoliert wurden. Als 2. Fraktion wurden beim Eluieren mit Äthylacetat 200 mg Teer erhalten, aus dem durch Anreiben mit Petroläther und anschließender Kristallisation des festen Produktes aus Petroläther 100 mg reines *Phenyl- α -naphthyl-ke-tazin* erhalten wurden. Im Destillat konnte kein Tetrachloräthylen nachgewiesen werden.