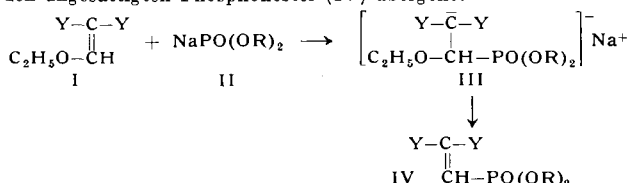


Synthese substituierter ungesättigter Phosphonester

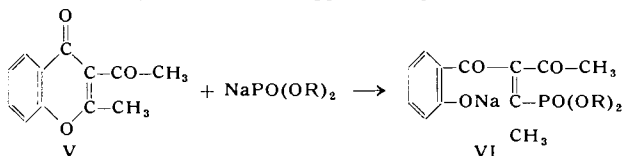
Von Doz. Dr. N. KREUTZKAMP, H. SCHINDLER
und M. GENSER

Chemisch-Pharmazeutisches Institut der Universität Marburg/L.

Wie wir fanden, erhält man substituierte ungesättigte Phosphonsäure-ester leicht durch Umsetzung von Natrium-dialkylphosphiten mit Enoläthern, deren Doppelbindung durch elektronen-anziehende Gruppen aktiviert ist. Besonders geeignet sind Äthoxymethylen-Derivate (I) ($Y = -CN, -CO-R, -COOR$), die schon unter milden Bedingungen mit Natrium-dialkylphosphiten (II) reagieren. Die Umsetzung verläuft über ein salzartiges Additionsprodukt (III), das unter Abspaltung von Natriumäthylat in den ungesättigten Phosphonester (IV) übergeht:



Ringförmige Enoläther reagieren entsprechend; so entsteht aus V VI. Enoläther, bei denen die Doppelbindung nur durch eine elek-



tronen-anziehende Gruppe Y aktiviert ist, setzen sich mit Dialkylphosphiten langsamer und erst bei höheren Temperaturen um; Enoläther ohne aktivierende Gruppe reagieren nicht.

Eingegangen am 20. Juni 1958 [Z 632]

Dehydrobenzol aus Diphenyläther, nachgewiesen mittels Triphenylmethyl-natrium

Von Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS
und cand. chem. H. SCHUSTER

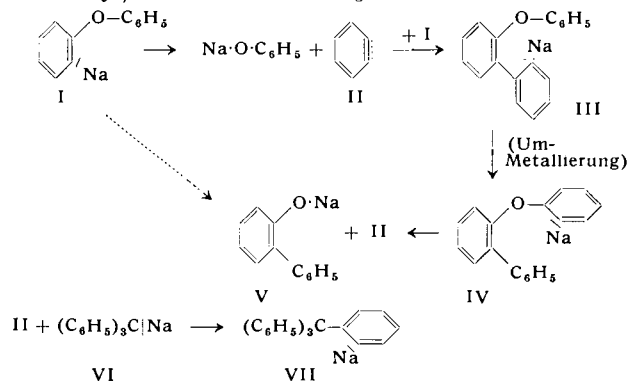
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Phenyl- oder Alkyl-natrium isomerisieren Diphenyläther nach primärer o-Metallierung (I) zu Na-o-phenyl-phenolat (V)¹⁾, seine höheren Homologen zu Na-o-arylphenolaten^{2, 3)}. Als Nebenprodukte der Reaktion $I \rightarrow V$ treten Na-Phenolat, höhere Diaryläther wie III sowie höhere Phenole auf.

Obgleich wir schon 1950⁴⁾, bei der Einwirkung von Phenylkalium auf Diphenyläther die Mitbildung von Triphenylen und 1.2.6.7-Dibenzpyren beobachtend, das intermediäre Auftreten

eines polaren Dehydrobenzols $\text{C}_{10}H_6^{+/-}$ aus I angenommen hatten,

so blieb selbst nach dem experimentell gesicherten Nachweis der Bildung von Dehydrobenzol (II) aus Halogenaromaten⁵⁻⁷⁾ offen, ob die - zunächst als intramolekulare Umlagerung angenommene - Hauptreaktion $I \rightarrow V$ auch des Zwischenspiels über II bedurfte, was Wittig⁸⁾ bereits wahrscheinlich gemacht hatte.



Wir konnten dies folgendermaßen nachweisen: Wie 1945 mitgeteilt⁸⁾, wird Diphenyläther durch Triphenylmethyl-natrium (VI) unterhalb +50 °C nicht verändert. Erst 340-stündiges Erhitzen auf +80 °C greift partiell an und liefert (neben 44 % Na-phenolat und

nur 3,5 % V) Tetraphenylmethan (VII) in 32 % der Theorie. Als wir nun Diphenyläther (im Überschuß, d. h. zugleich als Lösungsmittel verwendet) in Gegenwart von VI mit Isoamyl-natrium bei Zimmertemperatur metallierten und dann 10 h auf 45 °C hielten, isolierten wir aus 7 g Triphenylmethan 8 g VII. Das molare Verhältnis von Phenol zu V, bei der normalen Arylphenol-Umlagerung mit C_6H_5Na bei etwa 1:2 liegend, betrug hier infolge des Abfangens von II 10:3; höhere Äther und Phenole, wie sie bei der ungestörten Arylphenol-Umlagerung mit auftreten, waren nur in Spuren entstanden.

Daraus folgt: 1. Trityl-natrium ist ein ausgezeichnetes Abfangmittel für Dehydrobenzol, 2. Tetraphenylmethan ist aus ihm leicht darstellbar, 3. Die Umlagerung von Diaryläthern zu o-Arylphenolen mit aktiven alkalischen Verbindungen verläuft mit Sicherheit über Dehydro-Aromaten.

Eingegangen am 9. Juni 1958 [Z 626]

¹⁾ A. Lüttringhaus u. G. v. Sääf, Liebigs Ann. Chem. 542, 241 [1939]. - ²⁾ A. Lüttringhaus u. G. v. Sääf, ebenda 557, 25 [1945]. - ³⁾ G. Wittig u. L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1334 [1956]. - ⁴⁾ K. Schubert, Dissert., Halle 1950; A. Lüttringhaus u. K. Schubert, Naturwissenschaften 40, 17 [1955]. - ⁵⁾ J. D. Roberts, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith u. C. W. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 75, 3290 [1953]. - ⁶⁾ R. Huisgen u. H. Rist, Naturwissenschaften 41, 358 [1954]. - ⁷⁾ G. Wittig u. L. Pohmer, diese Ztschr. 67, 348 [1955]. - ⁸⁾ A. Lüttringhaus, G. v. Sääf, E. Sucker u. G. Borth, Liebigs Ann. Chem. 557, 46 [1945].

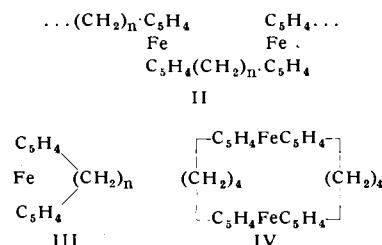
Ansa-Ferrocene

Von Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS
und cand. chem. W. KULLICK*)

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Aus Cyclopentadienyl-natrium und α,ω -Dibromalkanen erhielten wir α,ω -Dicyclopentadienylalkane (I); deren Di-Natrium-Verbindungen ($n = 3, 4$ und 5) lieferten mit Eisen(III)-chlorid in Tetrahydrofuran vorwiegend kettenpolymere Ferrocene (II). Daneben konnten wir (mittels Wasserdampfdestillation aus Glykol- oder Glycerin-Suspension) die monomeren Ansa-Ferrocene (III) mit heteroanularer Brücke ($n = 3, 4$ und 5) isolieren:

1.1'-Trimethylen-ferrocen (III, $n = 3$) Fp 106–107 °C (Ausb. 2,5 %) 1.1'-Tetramethylen-ferrocen (III, $n = 4$) Fp 58–59 °C (Ausb. 0,053 %) 1.1'-Pentamethylen-ferrocen (III, $n = 5$) Fp 61–62 °C (Ausb. 0,025 %)



Auch cyclische Dimere, z. B. IV, Fp 232–234 °C (Ausb. 0,043 %) konnten gewonnen werden.

Zum Strukturbeweis dienen für die Ausgangskohlenwasserstoffe I u. a. die Hydrierung zum Di-cyclopentylalkan, für III die IR-Spektren, welche Monosubstitution in beiden Ringen anzeigen. III mit $n = 3$ zeigte im IR- wie im UV-Spektrum gegenüber den höheren Homologen wie dem einfachen Ferrocen Abweichungen, auf Verspannung der normalen antiprismatischen Ferrocen-Struktur hinweisend. Das Vorwiegen der Kettenpolymere sowie das deutliche Abklingen der Ausbeuten mit steigendem n sprechen für weitgehend gestreckte Konstellation der I-Di-natrium-Verbindungen, wozu die gegenseitige Abstoßung der anionisierten Endgruppen sicher noch maßgeblicher beiträgt als das Lösungsmittel¹⁾.

Aus diesen Gründen sollte die zu Ketonen führende, kürzlich mitgeteilte intramolekulare Acylierungsreaktion von Ansa-Ferrocenen wesentlich geeigneter sein, zumal sie sich in der Benzolreihe ausgezeichnet bewährt hat²⁾. Sie hat indessen bei einer drei Glieder ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})$) übersteigenden Brückenlänge versagt^{2, 3)}.

Eingegangen am 9. Juni 1958 [Z 627]

*) Vorgetragen vor Chem. Ges. Karlsruhe, 13. 2. 1958. - ¹⁾ A. Lüttringhaus, Naturwissenschaften 30, 40 [1941]; A. Lüttringhaus u. I. Siebert-Modrow, Makromolekulare Chem. 78, 511 [1956]. - ²⁾ K. L. Rinehart u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 79, 3290, 3420 [1957]. - ³⁾ A. N. Nesmeyanov u. Mitarbb., Doklady Akad. Nauk. SSSR 171, 362 [1956], Chem. Abstr. 51, 9600 [1957]. - ⁴⁾ R. Huisgen u. Mitarbb., Chem. Ber. 85, 826 [1952], Liebigs Ann. Chem. 586, 1, 52 [1954].