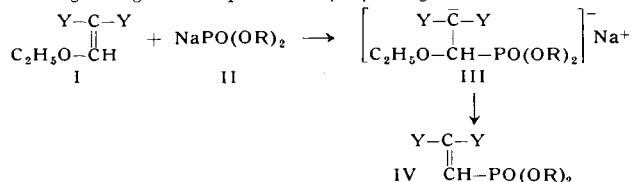


Synthese
substituierter ungesättigter Phosphonester

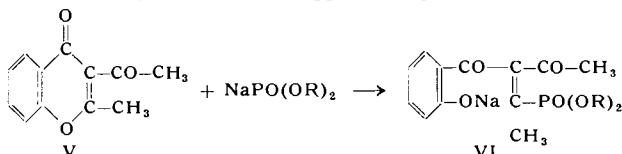
Von Doz. Dr. N. KREUTZKAMP, H. SCHINDLER
und M. GENSER

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-dialkyl-phosphiten (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

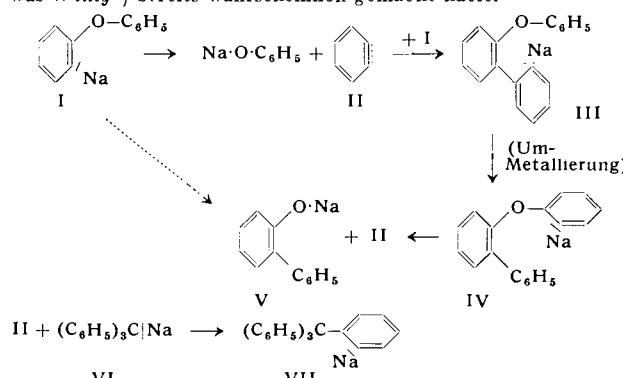
Von Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS
und cand. chem. H. SCHUSTER

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Phenyl- oder Alkylnatrium 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 → 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 beobachtet, das intermediäre Auftreten

eines polaren Dehydrobenzols  (+) aus I angenommen hatten, so blieb selbst nach dem experimentell gesicherten Nachweis der Bildung von Dehydrobenzol (II) aus Halogenaromataten⁵⁻⁷⁾ offen, ob die – zunächst als intramolekulare Umlagerung angenommene – Hauptreaktion I → V auch des Zwischenspiels über II bedurfte, was Wittig⁸⁾ bereits wahrscheinlich gemacht hatte.



Wir konnten dies folgendermaßen nachweisen: Wie 1945 mitgeteilt⁸⁾, wird Diphenyläther durch Triphenylmethylnatrium (VI) unterhalb +50 °C nicht verändert. Erst 340-stündigtes 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 C₆H₅Na 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 alkalorganischen Verbindungen verläuft mit Sicherheit über Dehydro-Aromaten.

Eingegangen am 9. Juni 1958 [Z 626]

- ¹⁾ A. Lüttringhaus u. G. v. Säff, Liebigs Ann. Chem. 542, 241 [1939]. – ²⁾ A. Lüttringhaus u. G. v. Säff, 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. Säff, E. Sucker u. G. Borth, Liebigs Ann. Chem. 557, 46 [1945].

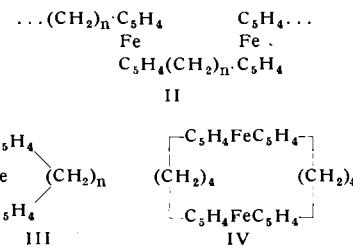
Ansa-Ferrocene

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

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Aus Cyclopentadienylnatrium 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 dienten 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 Kettenpolymeren 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 Ferrocen- ω -carbonsäuren^{2, 3)} zur präparativen Gewinnung von Ansa-Ferrocenen wesentlich geeigneter sein, zumal sie sich in der Benzolreihe ausgezeichnet bewährt hat⁴⁾. 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]

* Vortragen vor Chem. Ges. Karlsruhe, 13. 2. 1958. – ¹⁾ A. Lüttringhaus, Naturwissenschaften 30, 40 [1941]; A. Lüttringhaus u. I. Sichert-Modrow, Makromolekulare Chem. 18, 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. 111, 362 [1956], Chem. Abstr. 51, 9600 [1957]. – ⁴⁾ R. Huisgen u. Mitarbb., Chem. Ber. 85, 826 [1952], Liebigs Ann. Chem. 580, 1, 52 [1954].