

Bei allen bisherigen Versuchen zur Darstellung von Penta-tetraenen ist entweder Ringschluß zu Inden-Derivaten [1] oder Dimerisierung (hier unter partieller Hydrierung) eingetreten.

Eingegangen am 29. April 1963 [Z 492]

[1] XV. Mitteilung über Kumulene; XIV. Mitteilung: R. Kuhn u. B. Schulz, Angew. Chem. 74, 292 (1962).

[2] F. Bohlmann u. K. Kieslich, Abh. braunschweig. wiss. Ges. 1957, IX, 147.

[3] G. Marin, Thèse Ingénieur Docteur, Paris 1960. S. auch: P. Cadot, W. Chodkiewicz u. J. Rauss-Godineau, Bull. Soc. chim. France 1961, 28, 2176.

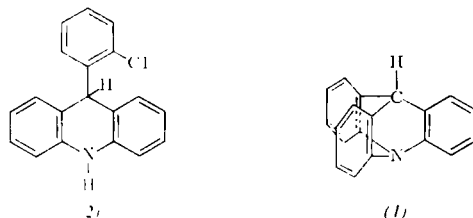
[4] G. Wittig u. B. Obermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2214 (1935). Die dort angegebene Konstitution steht in Einklang mit den NMR-Spektren von (2) und der von uns daraus erhaltenen Oktahydroverbindung (Fp = 181 °C).

Azatriptycen

Von Prof. Dr. G. Wittig und Dr. G. Steinhoff

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Nach der Synthese des Benzo-azatriptycens [1] gelang auf anderem Wege die Darstellung des Azatriptycens (1). Unter Anwendung des Synthesepinzips der Ringschluß-Reaktion über eine Dehydrobenzol-Zwischenstufe [2] erhielt man bei Umsetzung von 9-[o-Chlorphenyl]-9.10-dihydroacridin (2) mit KNH_2 in flüssigem NH_3 (1) (Fp = 266–267 °C) in 54-proz. Ausbeute.



Bei der analogen Darstellung von (1) aus 9-[m-Chlorphenyl]-9.10-dihydroacridin (3) fiel die Ausbeute auf 17 % ab. (2) und (3) konnten nach Bernthsen [3] durch Umsetzung von Diphenylamin mit den entsprechenden Chlorbenzoesäuren und anschließende Reduktion dargestellt werden. IR-, UV- und KMR-Spektren bestätigten die Struktur von (1). Das UV-Spektrum von (1) zeigte erwartungsgemäß eine vollkommene Übereinstimmung mit dem entsprechenden Spektrum des isosteren Triptycens ((1) CH statt N), das zudem bei 256 °C schmelzend mit (1) keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Die Bildung des Jodmethylats von (1) in Methyljodid bei Raumtemperatur (isoliert als Tetraphenylborat, Fp = 289,5–291 °C (Zers.)) beweist die im Gegensatz zum Triphenylamin stark erhöhte Basizität desamins (1).

Eingegangen am 2. Mai 1963 [Z 494]

[1] G. Wittig u. G. Steinhoff, Chem. Ber. 95, 203 (1962).

[2] Vgl. G. Wittig u. L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1337 (1956); R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 97 (1960); J. F. Bunnett, J. chem. Educ. 38, 282 (1961).

[3] A. Bernthsen, Liebigs Ann. Chem. 224, 1 (1884).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tetrahydrofuran-3-one, Spirane und Dithienyle

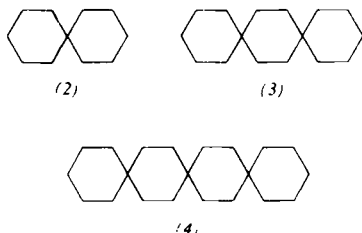
H. Wynberg, Groningen (Holland)

GDCh-Ortsverband Frankfurt, am 21. Februar 1963

1. Tetrahydrofuran-3-one. Es wurden drei Synthesen für diese Stoffe (1) entwickelt:

- Die sehr verbesserte Oxydation [1] der entspr. 2-, 4- oder 5-substituierten 3-Hydroxytetrahydrofurane mit Chromsäure oder Pyridin/Chromoxyd ergibt (1) in Ausbeuten bis zu 70%.
- Durch säure-katalysierten Ringschluß [2] von β -Alkoxydiazoketonen entstehen 2-Methyl- (5% Ausb.), 4-Methyl- (41%) und 5-Methyltetrahydrofuran-3-one (30%).
- Der basen-katalysierte Ringschluß [3] von β -Oxaadipinsäurechlorid führt über das Diketen zu 3-Keto-4(2)-carboäthoxy-tetrahydrofuran, aus dem durch Hydrolyse und Decarboxylierung (1) in 45% Ausbeute entsteht.

2. Spirane. Monospiro[5.5]undecan (2), Dispiro[5.2.5.2]-hexadecan (3), Fp = 84 °C, und Trispiro[5.2.2.5.2.2]-heneicosan (4), Fp = 158 °C, können in annehmbaren Ausbeuten



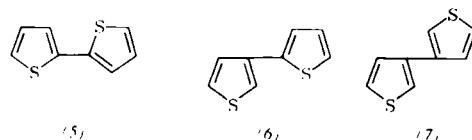
[1] Yu. K. Yur'ev, E. M. Lukina u. I. K. Korobitsyna, J. allg. Chem. (russ.) 24, 1238 (1954); Chem. Abstr. 49, 12430 (1955); H. Wynberg, J. Amer. chem. Soc. 80, 364 (1958).

[2] H. E. Sheffer u. J. A. Moore, J. org. Chemistry 28, 129 (1963).

[3] J. C. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 69, 2448 (1947).

durch Reduktion der Ketone dargestellt werden [4], die durch doppelte Michael-Kondensation von Divinylketon und 1,3-Cyclohexandionen oder durch Dialkylierung von Cyclohexanon [5] erhalten werden.

In (3) und (4) haben die Protonen der äußeren und der inneren Ringe τ -Werte von 8,65 bzw. 8,75.



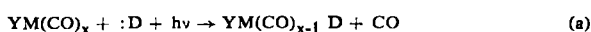
3. Dithienyle. Die Dipolmomente von 2,2'- (5), 2,3'- (6) und 3,3'-Dithienyl (7) in Benzol wurden zu 0,77 D, 1,07 D bzw. 0,75 D bestimmt. Es scheint, daß die Ringe in (5) und (7) vorzugsweise etwa senkrecht zueinander stehen [6], während (6) vorwiegend koplänar vorliegt. [VB 693]

Photochemische Reaktionen mit Übergangsmetall-carbonylen

W. Strohmeier, Würzburg

GDCh-Ortsverband Ruhr, am 13. März 1963

Bestrahlt man Lösungen eines Metallcarbonyls oder eines Metallcarbonylderivates in Gegenwart eines Elektronendonators D mit UV-Licht, so wird nach (a) photochemisch



[4] H. A. P. de Jongh u. H. Wynberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 202 (1963).

[5] M. Mousseron, R. Jacquier u. H. Cristol, Bull. Soc. chim. France 1957, 346.

[6] A. Almenninger, D. Bastiansen u. P. Svendsås, Acta chem. scand. 12, 1671 (1958).