

Acylphosphonate vom Typ (3) lassen sich in stark saurem Medium glatt zu Carbonsäuren (4) und Dialkylphosphit hydrolysieren^[2]. Zur Darstellung der Carbonsäuren (4) muß (3) nicht isoliert werden: Löst man rohes (2) in konzentrierter Salzsäure und kocht kurz auf, so scheiden sich beim Abkühlen die Carbonsäuren zum Teil in schmelzpunktreiner Form aus.

Dieses Verfahren erlaubt eine bequeme Synthese von Carbonsäuren aus den um ein C-Atom niedrigeren Aldehyden. Ketone reagieren unter den beschriebenen Bedingungen nicht.

Diäthyl-(1-dimethylamino-styryl)phosphonat (2a)

Zu einer Suspension von 0,24 g (0,01 mol) NaH in 5 ml wasserfreiem Dioxan tropft man bei Raumtemperatur 3,31 g (0,01 mol) (1) in 5 ml wasserfreiem Dioxan (H₂-Entwicklung, Anstieg der Innentemperatur bis 38 °C). Nach Abklingen der Reaktion setzt man bei Raumtemperatur 1,06 g (0,01 mol) Benzaldehyd zu und erwärmt 1 Std. auf 60 °C. Man gießt in Wasser, schüttelt dreimal mit Äther aus und trocknet über Na₂SO₄; durch Destillation erhält man 1,70 g (66,5%) (2a).

Phenyllessigsäure (4a)

2,83 g (2a) kocht man kurze Zeit mit 5 ml konz. HCl, läßt abkühlen, verdünnt mit Wasser und saugt die ausgeschiedene Säure ab. Nach Trocknen über P₄O₁₀ erhält man 1,0 g (74%) (4a).

Eingegangen am 22. Januar 1968 [Z 738]

[*] Doz. Dr. H. Groß und Dipl.-Chem. B. Costisella
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

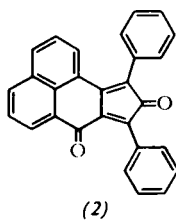
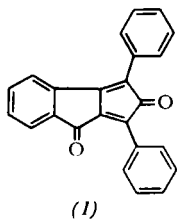
[1] L. Horner, H. Hoffmann u. H. G. Wippel, Chem. Ber. 91, 61 (1958); L. Horner, W. Klink, H. Erte u. V. G. Toscano, ibid. 95, 581 (1962).

[2] N. Kreutzkamp, Pharm. Ztg. 105, 429 (1960).

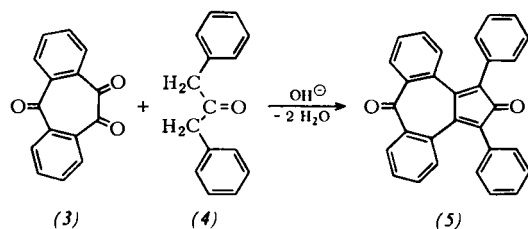
Synthese von 1,3-Diphenyl-2,8-dihydrodibenz[e,h]azulen-2,8-dion

Von W. Ried und J. Ehret^[*]

Kondensationen von Diketonen mit Dibenzylketon sind bekannt^[1,2]. Umsetzungen mit cyclischen Triketonen führen entsprechend zu den „Ketocyclonen“ (1)^[3] und (2)^[4], die vinylog zur Carbonylfunktion des Cyclopentadienons eine weitere Carbonylgruppe besitzen. Diese Verbindungen sind für die Darstellung substituierter Fluorenone^[3], Pentalene^[5], Benzanthrone^[4] und anderer Ringsysteme^[6] wertvoll.

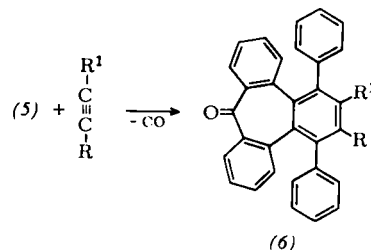


Die Reihe der „Ketocyclone“ (1) und (2), in denen das Cyclopentadienonsystem mit einem fünf- bzw. sechsgliedrigen Ring kondensiert ist, findet im 1,3-Diphenyl-2,8-dihydrodibenz[e,h]azulen-2,8-dion (5) mit ankondensiertem sieben-



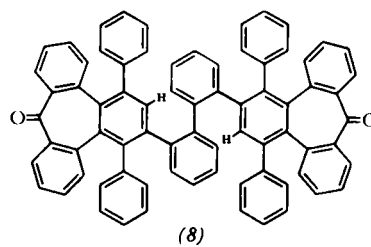
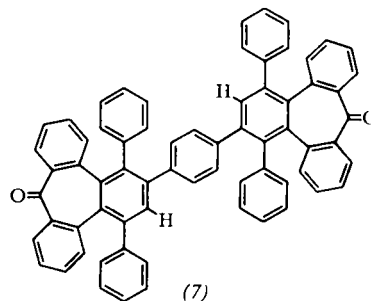
gliedrigem Ring seine Fortsetzung. (5) entsteht aus 10,11-Dihydro-5 H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5,10,11-trion (3) und Dibenzylketon (4) mit 50 bis 60 % Ausbeute, wobei die sonst beobachtete benzilsäureartige Umlagerung zu Anthrachinon^[7] praktisch unterbleibt.

(5) bildet aus Äthanol violette glänzende Kristalle, Fp = 248–249 °C. Diels-Alder-Reaktionen von (5) mit dienophilen Agentien ergaben die Tribenzo-cycloheptene (6a)–(6d), von denen (6d) bereits auf anderem Weg dargestellt wurde^[8].



	R	R ¹	Fp (°C)	Ausb. (%)	umkrist. aus
(6a)	–CO ₂ CH ₃	–CO ₂ CH ₃	251	45	wasserfr. Äthanol
(6b)	–CO–C ₆ H ₅	–CO–C ₆ H ₅	302–303	65	Benzol
(6c)	–C ₆ H ₅	–CH ₃	260–261	50	wasserfr. Äthanol
(6d)	–C ₆ H ₅	–C ₆ H ₅	379–380	45	Benzol

Mit 1,4-Diäthynylbenzol reagiert (5) zu (7), Fp = 429 bis 430 °C (unkorr.) aus Xylol, mit 2,2'-Diäthynylbiphenyl^[9] zu (8), Fp = 388–389 °C aus Xylol.



Arbeitsvorschrift:

a) Darstellung von (5): 2,36 g (0,01 mol) (3) und 2,1 g (0,01 mol) (4) werden in 200 ml wasserfreiem Äthanol bei Raumtemperatur gelöst. Unter intensivem Rühren läßt man zu der eiskühlten Lösung 1,75 ml 10-proz. methanolische KOH zutropfen und stellt das Gemisch 48 Std. in den Kühlschrank (6–8 °C). Nach dieser Zeit saugt man den Kristallbrei ab und erhält nach dem Umkristallisieren aus wasserfreiem Äthanol oder Acetonitril (5) mit 50 bis 60 % Ausbeute.

b) Darstellung von (6a)–(6d), (7) und (8): Molare Mengen von (5) und einer Acetylen-Verbindung werden, sofern letztere nicht flüssig ist, in β-Dekalol bis zum Aufhören der Gasentwicklung mehrere Stunden erhitzt, wobei weitgehende Entfärbung eintritt. Danach wird abgekühlt, mit Äthanol

verdünnt, der Niederschlag abgesaugt und aus dem bei (6a)–(6d), (7) und (8) angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Eingegangen am 5. Februar 1968 [Z 736a]

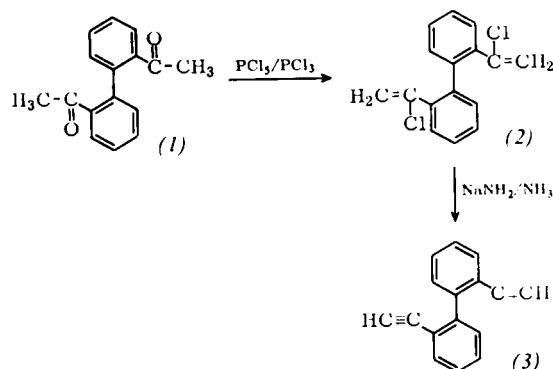
[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. J. Ehret
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

- [1] W. Dilthey u. F. Quint, J. prakt. Chem. 128, 139 (1930).
[2] W. Dilthey, J. Horst u. W. Schommer, J. prakt. Chem. 143, 189 (1935).
[3] W. Ried u. D. Freitag, Chem. Ber. 99, 2675 (1966).
[4] W. Ried u. M. L. Mehrotra, Angew. Chem. 79, 187 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 172 (1967).
[5] W. Ried u. D. Freitag, Tetrahedron Letters 1967, 3135.
[6] W. Ried u. D. Freitag, Chem. Ber. 101, 756 (1968).
[7] J. Rigaudy u. L. Nédélec, Bull. Soc. chim. France 1, 655f (1959).
[8] W. Tochtermann, K. Oppenländer u. U. Walter, Chem. Ber. 97, 1329 (1964).
[9] W. Ried u. V. B. Saxena, Angew. Chem. 80, 366 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Nr. 5 (1968).

Synthese von 2,2'-Diäthynylbiphenyl und seine Umsetzung mit Cyclopentadienon-Derivaten

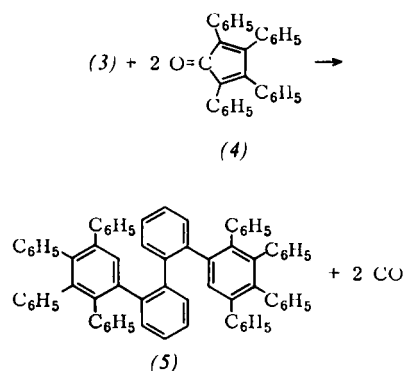
Von W. Ried und V. B. Saxena^[*]

Das bisher unbekannte 2,2'-Diäthynylbiphenyl (3) ist als Ausgangsmaterial für photo- und thermochemische Reaktionen interessant. Seine Synthese gelingt wie folgt: 2,2'-Diacetylphenyl (1) [1] reagiert bei 40 °C mit $\text{PCl}_5/\text{PCl}_3$ zu 2,2'-Bis(chlorvinyl)biphenyl (2), aus dem mit NaNH_2 [2] in



flüssigem NH_3 2 mol HCl abgespalten werden. Das Produkt (3) kristallisiert in farblosen Oktaedern und schmilzt bei 49 °C.

Mit Cyclopentadienon-Derivaten, z.B. (4), reagieren beide Äthynyl-Gruppen in (3) bei höherer Temperatur unter CO-Eliminierung zu Polyphenylen, z.B. (5), farblose Kristalle, $\text{Fp} = 235$ °C.



Synthese von 2,2'-Diäthynylbiphenyl (3)

6 g (0,025 mol) 2,2'-Diacetylphenyl und 20 g PCl_5 (0,1 mol) werden in 50 ml PCl_3 48 Std. unter Rühren auf 40 °C erhitzt. Anschließend wird das Gemisch im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Eis versetzt. Die wässrige Suspension wird mit etwa 300 ml Benzol extrahiert, die organische Phase sofort an saurem Al_2O_3 chromatographiert. Eluiert wird mit 1000 ml Benzol. Nach Verdampfen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in Äther auf, dekantiert die Lösung sofort in eine NaNH_2 -Suspension, dargestellt aus 6 g Natrium, 400 ml flüssigem Ammoniak und 0,3 g Eisen(III)-nitrat bei –40 °C. Es wird 2 Std. bei –40 °C gerührt. Zur Zerstörung des überschüssigen Natriumamids gibt man 15 g Ammoniumchlorid zu und läßt das Ammoniak über Nacht verdampfen. Hydrolysiert wird mit verdünnter Schwefelsäure, die organische Komponente wird mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wird in Benzol an saurem Al_2O_3 chromatographiert. Das Filtrat dampft man ein und hält den Rückstand 2 Tage bei –30 °C. Ausbeute: 1,2 g (ca. 25 %), farblose Blättchen, $\text{Fp} = 49$ °C.

Umsetzungen von Cyclopentadienon-Derivaten mit 2,2'-Diäthynylbiphenyl

1 mol (3) und 2 mol des Cyclopentadienon-Derivates werden in wenig β -Dekalol unter Stickstoff bis zum Aufhören der Gasentwicklung und bis zur weitgehenden Entfärbung erhitzt (mehrere Stunden). Dann wird abgekühlt, abgesaugt und aus Essigester oder o-Dichlorbenzol umkristallisiert.

Eingegangen am 13. März 1968 [Z 736b]

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. V. B. Saxena
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

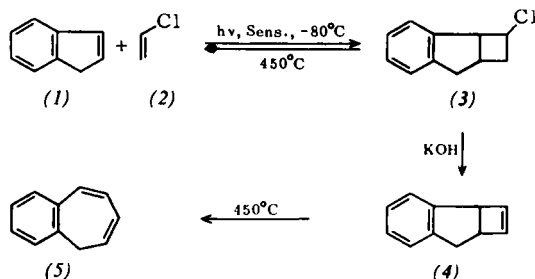
- [1] D. M. Hall, J. E. Ladbury, M. S. Lesslie u. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1956, 3475.
[2] W. Hübel u. R. Merényi, Angew. Chem. 74, 781 (1962).

Eine einfache Synthese von Benzocyclohepten

Von W. Metzner und K. Morgenstern^[*]

In Gegenwart von Photosensibilisatoren addiert Inden (1) 1,2-Dichloräthylen unter Bildung von 1,2-Dichlor-1,2,2a,7b-tetrahydrocyclobuta[b]inden [1]. Die Ausdehnung dieser Reaktion auf Vinylchlorid (2) bot sich als Basis für eine einfache Synthese des bisher schwer zugänglichen [2] Benzocycloheptens (5) an.

Durch Belichtung (Philips HPK 125 W, Pyrex-Filterglas) von (1) und Benzophenon in flüssigem (2) bei –80 °C erhielten wir mit 69 % Ausbeute das Addukt (3) als Gemisch zweier Stereoisomere (Molverhältnis 10:1; $\text{Kp} = 82\text{--}86$ °C/0,8 Torr). Bei dem Versuch, (3) unter thermischer HCl -Abspaltung [3] in (5) zu überführen [4], trat Spaltung in die Aus-



gangsprodukte der Photoreaktion ein. Mit KOH /Triäthylenglykol bei 230 °C läßt sich (3) jedoch mit 60 % Ausbeute zu dem bisher unbekannten 2a,7b-Dihydrocyclobuta[b]inden (4) ($\text{Kp} = 43\text{--}45$ °C/0,3–0,5 Torr; $n_D^{20} = 1,5642$) dehydro-