

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

Eingegangen am 5. Februar 1968 [Z 736a]

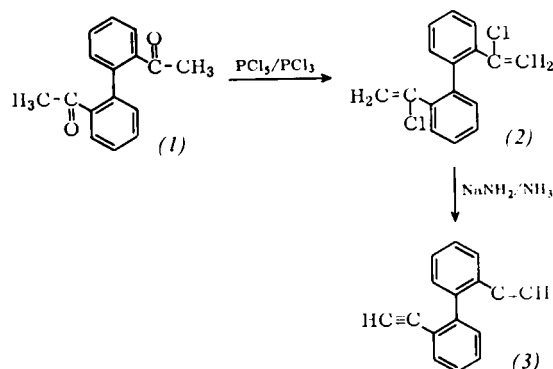
[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. J. Ehret
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

- [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

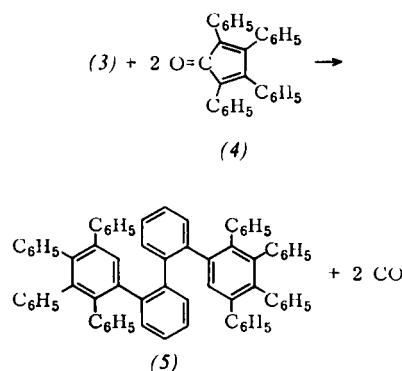
Von W. Ried und V. B. Saxena^[*]

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

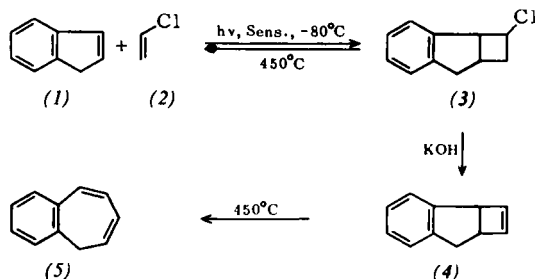
- [1] D. M. Hall, J. E. Ladbury, M. S. Lesslie u. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1956, 3475.
[2] W. Hübel u. R. Merényi, Angew. Chem. 74, 781 (1962).

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-