

Tabelle 1. Aromatische Ketone durch katalytische Friedel-Crafts-Acylierung.

| Reaktionspartner<br>(1), R                               | Bedingungen<br>(2) | Produkt  | Ausb.<br>(%) | <i>o:p</i>                                  |    |     |
|--|--------------------|----------|--------------|---|----|-----|
|  | T (°C)             | t (Std.) |              |   |    |     |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                            | Benzol             | 80       | 8.5          | Benzophenon                                 | 14 |     |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                            | Chlorbenzol        | 132      | 5            | <i>o</i> - und <i>p</i> -Chlor-benzophenon  | 13 | 1:3 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                            | Toluol             | 110      | 48           | <i>o</i> - und <i>p</i> -Methyl-benzophenon | 85 | 1:2 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                            | <i>p</i> -Xylol    | 138      | 6            | 2,5-Dimethyl-benzophenon                    | 82 |     |
| <i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | Benzol             | 80       | 4            | <i>p</i> -Nitro-benzophenon                 | 82 |     |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C                        | Anisol             | 154      | 12           | <i>p</i> -Anisyl-tert.-butyl-keton          | 54 |     |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH                       | Anisol             | 154      | 0.2          | <i>p</i> -Anisyl-iso-propyl-keton           | 46 |     |

Tabelle 2. Katalytische Wirkung von Brönsted- und Lewis-Säuren auf die Acylierung von *p*-Xylol mit Benzoylchlorid.

| Katalysator   |     | Bedingungen |    | Ausb. |
|---|-----|-------------|----|-------|
|   |     |             |    | (%)   |
| CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H   | 1   | 138         | 6  | 82    |
| FSO <sub>3</sub> H  | 1   | 138         | 6  | 20    |
| <i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> H | 1   | 138         | 6  | 31    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 1   | 138         | 6  | 28    |
| HCIO <sub>4</sub>   | 1   | 138         | 6  | 14    |
| CF <sub>3</sub> COOH  | 2.6 | 138         | 10 | 21    |
| HPOF <sub>2</sub>   | 3.1 | 138         | 10 | 4     |
| AlCl <sub>3</sub>   | 2   | 138         | 15 | 26    |
| SnCl <sub>4</sub>   | 2   | 138         | 15 | 30    |

lytischen Einfluß der Trifluormethansulfonsäure entscheidend ist; eine abschließende Klärung dieser Frage ist aber noch nicht möglich.

#### 2,5-Dimethyl-benzophenon:

42 g Benzoylchlorid und 95.5 g *p*-Xylol werden gemischt, mit 0.42 g Trifluormethansulfonsäure versetzt und 6 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mehrmals mit wenig Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Man erhält 51.6 g (82%) 2,5-Dimethyl-benzophenon,  $K_p = 173 - 175^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$ . Zur Rückgewinnung des Katalysators werden die wäßrigen Phasen vereinigt, mit Bariumcarbonat neutralisiert und eingedampft.

Eingegangen am 16. Dezember 1971 [Z 579 b]

[1] Zur elektrophilen Aromatenubstitution, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [4]. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] Siehe G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Interscience, New York 1964, Bd. 3, S. 8 ff.

[3] a) F. Unger, Liebigs Ann. Chem. 504, 267 (1933); b) R. E. Foster, US-Pat. 2496786 (1950), E. I. du Pont de Nemours; Chem. Abstr. 44, 4930<sup>b</sup> (1950); c) G. N. Dorofeenko, Zh. Obshch. Khim. 31, 994 (1961).

[4] F. Effenberger u. G. Epple, Angew. Chem. 84, 294 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 4 (1972).

[5] Th. Gramsted, Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met. 19, 62 (1959); Chem. Abstr. 54, 12739 (1960).

#### Polymere Wittig-Reagentien<sup>[1][\*\*]</sup>

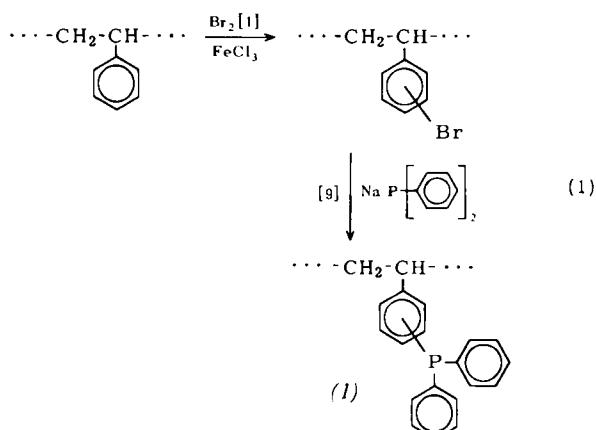
Von Walter Heitz und Rudolf Michels<sup>[†]</sup>

„Polymere Reagentien“ sind Polymere, die funktionelle Gruppen tragen. Geeignet sind nur Polymere, die sich nach

[†] Prof. Dr. W. Heitz und Dipl.-Chem. R. Michels  
Institut für organische Chemie der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

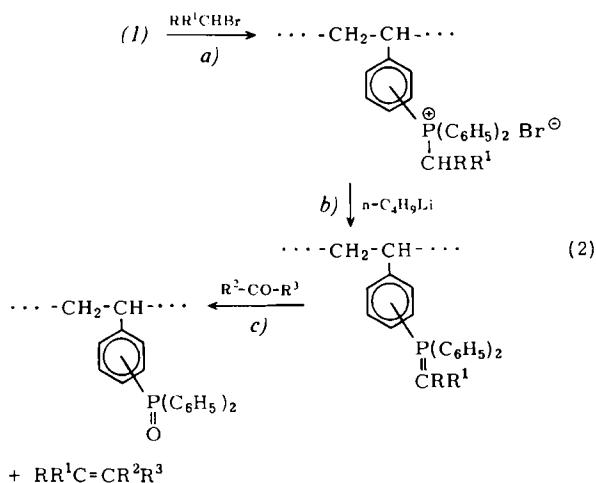
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und der Fa. E. Merck unterstützt.

der Umsetzung der funktionellen Gruppen möglichst einfach aus dem Reaktionsgemisch entfernen lassen. Vernetzte Polymere können durch Filtration leicht abgetrennt werden und lassen sich daher auch in großem Überschuß einsetzen; lineare Polymere eignen sich meistens nicht.



Polymere Reagentien bieten insbesondere dann Vorteile, wenn ein Überschuß des analogen niedermolekularen Reagens oder wenn dessen Reaktionsprodukt Trennprobleme verursacht, oder wenn ein quantitativer Umsatz angestrebt wird. Auch die Bildung von Nebenprodukten kann in einigen Fällen dadurch unterdrückt werden, daß Zwischenprodukte – nunmehr leichter zu isolieren – abgetrennt werden.

Durch die Umsetzung von mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol nach Gl. (1) erhält man ein vernetztes Polymeres mit 2.1–3.18 mÄquivalent Triphenylphosphangruppen/g Polymeres (6.5 bzw. 9.9% P). (Ein Polymeres aus reinem



Vinyl-triphenylphosphan enthielte 3.47 mÄquivalente Triphenylphosphangruppen/g Polymeres.)

Die triphenylphosphangruppen-haltigen Polymeren können für die Olefinierung nach Wittig<sup>[2, 11]</sup> verwendet werden.

wasserfreies Dioxan zugegeben, durchgerührt und wieder abgesaugt. Der Waschvorgang wird wiederholt, bis der Gilman-Test negativ ausfällt.

Zu der heftig gerührten Suspension des so erhaltenen Polymeren in 40 ml Dioxan werden bei 20°C 2.95 g

Tabelle. Ausbeutevergleich zwischen der konventionellen Wittig-Olefinierung und der Olefindarstellung durch Umsetzung mit triphenylphosphangruppen-haltigen mit 2% oder 0.5% Divinylbenzol vernetztem Polystyrol.

| RR <sup>1</sup> CHBr | Carbonylverbindung      |               |      | Ausb. (%)  |                  |
|----------------------|-------------------------|---------------|------|------------|------------------|
|                      |                         | polymer<br>2% | 0.5% | niedermol. |                  |
| Geranylchlorid       | p-Chlorbenzaldehyd      | 11            | 48   | 49         | (61 [4])         |
|                      | 4-Benzoyl-1-brombutan   | 32            | 26   | 22         | (24 [5])         |
| Äthylibromid         | 9-Anthracen-carbaldehyd | —             | 66   | 7          | (— [6])          |
| Isopropylbromid      | 9-Anthracen-carbaldehyd | 10            | —    | 16         | (28 [6])         |
| 9-Fluorenylbromid    | Benzaldehyd             | 68            | 86   | 65         | (84 [7])         |
| n-Butylbromid        | Acetophenon             | 100           | —    | 100        | (100 [2, 8, 10]) |

In den Reaktionsstufen (2a) und (2b) kann das Reagens (Alkylhalogenid bzw. Butyllithium) im Überschuß eingesetzt und der Überschuß durch Filtration entfernt werden.

Die Umsetzungen wurden an Polystyrolen, die mit 0.5 oder 2.0 Gew.-% Divinylbenzol vernetzt waren, durchgeführt. Aus gelchromatographischen Untersuchungen<sup>[3]</sup> geht hervor, daß in einem gequollenen, mit 2% Divinylbenzol vernetzten Polystyrol für Substanzen mit Molekulargewichten von 300–400 nur etwa 75% des Porenvolumens zugänglich sind. Durch die Einführung der sperrigen Triphenylphosphangruppen sinkt dieser Anteil sicher wesentlich. Dementsprechend liegen die Ausbeuten beim Arbeiten mit dem stärker vernetzten Copolymeren zum Teil erheblich unter den Werten, die konventionell erhalten werden (Tabelle). Gingen wir dagegen von Polystyrol aus, das mit 0.5% Divinylbenzol vernetzt ist, dann erreichten wir mindestens die gleichen Ausbeuten wie bei üblicher Arbeitsweise nach Wittig. Die Tabelle zeigt Beispiele.

Die Base im Reaktionsschritt (2b) gibt bei der Umsetzung mit niedermolekularen Reagentien häufig Anlaß zur Bildung von Nebenprodukten, die bei der Umsetzung mit polymeren Reagentien nach Abtrennung der Base nicht entstehen, wie sich gaschromatographisch nachweisen lässt. Wird das Butyllithium jedoch nicht sorgfältig abgetrennt, bilden sich wieder die Nebenprodukte.

#### 2-Phenyl-2-hexen:

30 g eines Copolymeren, das nach Gl. (1) aus mit 2% Divinylbenzol vernetztem Polystyrol hergestellt wurde (7.3% P entsprechend 0.0705 mol Triphenylphosphangruppen), werden in 80 ml THF mit 11.6 g (0.0841 mol) n-Butylbromid umgesetzt. Die Suspension wird unter Rückfluß 24 Std. gerührt, anschließend wird das Polymere 8 Std. im Soxhlet mit THF extrahiert. Nach 24-stdg. Trocknen im Vakuum bei 40°C erhält man 39.0 g polymeres Triphenyl-n-butyl-phosphoniumbromid (0.0657 mol Phosphoniumgruppen).

19 g des getrockneten und mit N<sub>2</sub> beladenen Polymeren werden in 40 ml wasserfreiem Dioxan aufgeschlämmt. Unter Röhren und unter N<sub>2</sub> werden bei 20°C 13 ml 20-proz. n-Butyllithium-Lösung zugegeben. 30 min danach war der Gilman-Test<sup>[12]</sup> noch positiv. Nach Absaugen des überstehenden Lösungsmittels werden 30 ml

(0.247 mol) frisch destilliertes Acetophenon, gelöst in 10 ml Dioxan, gegeben. Nach 8-stdg. Röhren bei 60°C wird die Reaktion abgebrochen. Das Polymere wird im Soxhlet mit wäßrigem THF (1:1) 12 Std. extrahiert; die wäßrige Phase wird vom Eluat abgetrennt und die zurückbleibende Lösung gaschromatographisch und IR-spektroskopisch (Vergleich mit authentischem Olefin) untersucht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleiben 4 g Extrakt zurück, aus dem durch Vakuumdestillation 3.85 g (97%) reines 2-Phenyl-2-hexen gewonnen werden.

Eingegangen am 6. Dezember 1971 [Z 578]

- [1] Polymere Reagentien. 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: W. Heitz u. R. Michels, Makromolekulare Chem. 148, 9 (1971).
- [2] G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).
- [3] W. Heitz, B. Bömer u. H. Ullner, Makromolekulare Chem. 121, 102 (1969).
- [4] F. Dallacker, F. Kornfeld u. M. Lipp, Mh. Chem. 91, 688 (1960).
- [5] T. J. Bieber u. E. H. Eisman, J. Org. Chem. 27, 678 (1962).
- [6] E. G. E. Hawkins, J. Chem. Soc. 1957, 3858.
- [7] A. W. Johnson, J. Org. Chem. 24, 282 (1959).
- [8] G. Wittig u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961).
- [9] K. Issleib u. D. W. Müller, Chem. Ber. 92, 3179 (1959).
- [10] U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959).
- [11] A. Maercker, Org. Reactions 14, 270 (1965).
- [12] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl. Thieme-Verlag, Stuttgart 1970, Bd. XIII/1, S. 22.

#### Das vinyloge Fulvalen; Synthese und elektrocyclische Reaktion<sup>[11] [\*\*]</sup>

Von Hubert Sauter und Horst Prinzbach<sup>[\*]</sup>

Angular anellierte indacenoide Ringsysteme (5) waren mehrfach Gegenstand quantenmechanischer Rechnungen<sup>[2]</sup> und Ziel präparativer Bemühungen<sup>[3, 4]</sup>. Die Synthesevorstufen (2) und (4) haben wir über  $\alpha, \omega$ -Cycloadditionen an die Fulvalene (1) ( $m = 2, n = 1$ ;  $m = 2, n = 3$ ;  $m = 2, n = 5$ )<sup>[3]</sup> bzw. über den elektrocyclischen Ringschluß

[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. H. Sauter  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.