

(a), R = CH₃, X = Cl; (c), R = CH₃, X = PF₆;
(b), R = C₂H₅, X = Br; (d), R = C₂H₅, X = PF₆

Die [4+2]-Cycloaddition von Cyclopentadien und (1) liefert Gemische der kristallinen Salze (2) ($\approx 50\%$) und (3) ($\approx 50\%$) in Ausbeuten um 90%.

(2a)/(3a) und (2b)/(3b) sind in Wasser, Alkoholen und Chloroform löslich und aus Äthanol/Äther umkristallisierbar. (2c)/(3c) (Zers. 140–150 °C) und (2d)/(3d) (Zers. 80–85 °C) sind bei Raumtemperatur stabil und liefern korrekte Analysenwerte.

Die Strukturzuordnung stützt sich bei (2a)/(3a) auf folgende Befunde:

1. ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃, TMS intern): δ = 7.3–7.1 (m, ⁺S—CH=), 6.5–6.0 (m, 5-H + 6-H), 3.6 (mc, 1-H), 3.45 (s) bzw. 3.37 (s, zusammen 6H, (CH₃)₂S⁺ von (2a) bzw. (3a)), 3.2 (mc, 4-H), 2.7 (mc, 3-H''), 2.1 (mc, 3-H'), 1.6 (mc, 7-H' + 7-H''). Nur die Signale der Dimethylsulfiogruppen sind für (2a) und (3a) getrennt auswertbar, die übrigen Signale sich entsprechender Protonen von (2a) und (3a) sind im Spektrum des Gemisches nicht separiert.

2. UV-Spektrum (Äthanol): Im Bereich von $35000\text{--}50000\text{cm}^{-1}$ kontinuierliche Absorption mit einem Maximalwert bei 50000cm^{-1} ($\epsilon = 3.7 \cdot 10^4$) und einer vorgelagerten Schulter bei 40000cm^{-1} ($\epsilon \approx 3 \cdot 10^3$).

3. IR-Spektrum (KBr): 1960 ($\nu_{C=C=C}$), 1625 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$).

4. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt den Strukturvorschlag (s. auch^[9]). Das Auftreten von separierten Signalen für (2a) und (3a) beweist das Vorliegen eines Diastereomerengemisches.

(*RS*)- und (*SR*)-*S,S*-Dimethyl-*S*-2-(5-norbornen-2-yliden)vinylsulfoniumchlorid (2a) und (3a)

Zu einer Suspension von 22.2 g (0.09 mol) S,S,S',S'-Tetramethyl-2-butinylen-disulfoniumchlorid^[8] in 700 ml wasserfreiem Methanol wurden unter Rühren bei -40 °C 57 ml 1.5 M Natriummethanolatlösung innerhalb von 2 h getropft. Nach Zufügen von 33.0 g (0.5 mol) Cyclopentadien und 15 h Rühren bei -40 °C wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 8 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert (Rotationsverdampfer, Bad 30–40 °C), der Rückstand mit Chloroform extrahiert und vom Natriumchlorid abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen (25 °C bei 0.1 Torr) blieben 17.5 g (95 %) NMR-spektroskopisch einheitliches (2a)/(3a)-Gemisch. Die Umkristallisation aus wasserfreiem Äthanol/Äther lieferte farblose Kristalle vom Zers.-Bereich 110–115 °C.

Eingegangen am 11. März 1974 [Z 25b]

[1] G. D. Appleyard и C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc. C 1969, 1904.

[2] J. W. Batty, P. D. Howes u. C. J. M. Stirling, J. C. S. Perkin I 1973, 59.

[3] J. W. Batty, P. D. Howes u. C. J. M. Stirling, J. C. S. Perkin I 1973, 65.

[4] A. Terada u. Y. Kishida, Chem. Pharm. Bull. 17, 974 (1969).

[5] L. Veniard u. G. Pourcelot, C. R. Acad. Sci. C 273, 1190 (1971).

[6] A. Terada u. Y. Kishida, Chem. Pharm. Bull. 18, 490 (1970).

[7] W. Ried u. R. Neidhardt, Liebigs Ann. Chem. 739, 155 (1970).

[8] H. Braun, G. Strobl u. H. Gotzler, Angew. Chem. 86, 477 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

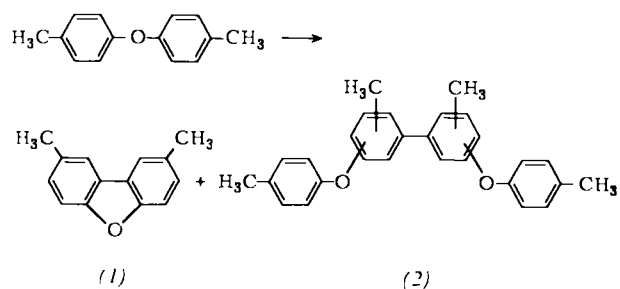
[9] J. K. Crandall u. S. A. Sojha, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5084 (1972), und dort zit. Lit.

Dibenzofurane durch intramolekulare Ringschluß-Reaktionen

Von *Akinori Shiotani* und *Hiroshi Itatani*^[*]

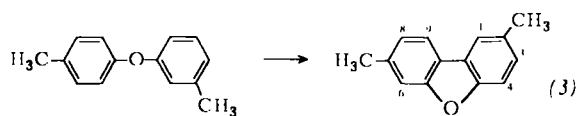
Den Palladiumverbindungen kommt große Bedeutung für die homogene Katalyse organisch-chemischer Reaktionen zu^[1]. Die oxidative Kopplung von Arenen in Gegenwart von Palladiumacetat unter Sauerstoff-Druck^[2] hat den Vorteil, daß in Ansätzen ohne Lösungsmittel viel Dimere entstehen.

Bei der entsprechenden Umsetzung von Di-*p*-tolyläther in Gegenwart von Palladiumacetat und 2,4-Pentandion ist uns jetzt eine intramolekulare Ringschluß-Reaktion zu 2,8-Dimethyl-dibenzofuran (1) gelungen (Bedingungen s. Tabelle 1).



Das durch fraktionierende Destillation isolierte (1) kristallisiert in weißen Blättchen (aus Äthanol), $F_p = 62-64^\circ\text{C}$ ($64^\circ\text{C}^{[3]}$). Elementaranalyse, Massenspektrum und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind in Einklang mit der angegebenen Struktur. Aus dem öligen Teil ($K_p = 125-150^\circ\text{C}/0.5$ Torr) wurden die Dimeren (2) über Al_2O_3 mit Hexan/Benzol (1:1) eluiert. Das Gaschromatogramm zeigt drei Isomere; im Massenspektrum tritt das Molekülion auf.

Daß Dibenzofuran beim Erhitzen von Diphenyläther im Glasrohr auf 700 °C als Nebenprodukt in geringer Ausbeute entsteht^[4], ist bekannt. Die von uns entwickelten Methoden eignen sich für die Darstellung substituierter Dibenzofurane (siehe Tabelle 1), die bisher durch mühevoll mehrstufige Synthesen erhalten wurden^[5]. Substituenten am Benzolkern begünstigen den intramolekularen Ringschluß und unterdrücken die Dimerisierung aufgrund der verringerten Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Lösungsmittel^[6] haben die gleiche Wirkung. Bei der analogen Umsetzung von *m*-Tolyl-*p*-tolyläther wurden weiße Nadeln (Fp = 82–83 °C) isoliert. Elementaranalyse und Massenspektrum sind mit der erwarteten Struktur eines 2,7- oder 2,9-Dimethyl-dibenzofurans im Einklang; das ¹H-NMR-Spektrum ergab, daß 2,7-Dimethyldibenzofuran (**3**) vorliegt [(in CCl₄): δ = 2.47 (2CH₃), 7.02 (H⁸), 7.10 (H³), 7.28 (H⁶),



[*] Dr. A. Shiotani und Dr. H. Itatani
Polymer Research Laboratory, UBE Industries Ltd.
8-2, Goi-Minamikaigan, Ichihara-city, Chiba, 290 (Japan)

7.35 (H⁴), 7.60 (H¹), 7.67 (H⁹); J_{1,3} = 1.5 Hz, J_{3,4} = 7.5 Hz, J_{1,4} ≈ 0.6 Hz, J_{6,8} = 1.2 Hz, J_{8,9} = 7.5 Hz, J_{6,9} ≈ 0.5 Hz].

Nach dem gleichen Prinzip entstehen Fluorenone aus Benzophenonen, wenn auch nicht in guten Ausbeuten (s. Tabelle 1). Diphenylsulfid, Diphenylsulfon, *N,N*-Diphenylacetamid und Phenylbenzoat ließen sich nicht umsetzen.

Molverhältnis 1 : 1 um, so erhält man die bisher unbekannten, tieffarbigem 1,3-Bis(arylmethylen)-2,4-bis(phenylimino)cyclobutane (6), R¹ = Ar, R² = H.

Es muß angenommen werden, daß aus (1) und (2) durch Wittig-Reaktion primär die Arylmethylen-ketenimine (3), R¹ = Ar, R² = H, gebildet werden, die sofort eine Cycloaddition

Tabelle 1. Produkte der intramolekularen Ringschluß-Reaktionen und Dimere (gaschromatographisch bestimmt). Reaktionsbedingungen: Ausgangsstoff 15.0 g, Pd(OAc)₂ 0.15 mmol, 2,4-Pentandion 0.15 mmol, N₂/O₂ (1:1) 50 kg/cm², 5 h bei 150 °C (Ausbeute bezogen auf umgesetztes Palladiumacetat).

Ausgangsstoff	Cyclisiertes Produkt Ausb. [Mol-%]	Dimerisierte Produkte Ausb. [Mol-%]
Diphenyläther	Dibenzofuran 8090	3710
Diphenyläther [a]	Dibenzofuran 10400	2530
Di- <i>p</i> -tolyläther	2,8-Dimethyldibenzofuran 8540	1470
Di- <i>p</i> -tolyläther [b]	2,8-Dimethyldibenzofuran 9360	1310
<i>m</i> -Tolyl- <i>p</i> -tolyläther	2,7-Dimethyldibenzofuran 730	330
<i>m</i> -Tolyl- <i>p</i> -tolyläther [b]	2,7-Dimethyldibenzofuran 1530	680
<i>m</i> -Tolyl- <i>p</i> -tolyläther [a]	2,7-Dimethyldibenzofuran 9220	590
<i>o</i> -Tolyl- <i>p</i> -tolyläther [a]	2,6-Dimethyldibenzofuran 330	110
4-Nitro-diphenyläther [a]	2-Nitrodibenzofuran [d] 5230	Spuren
Benzophenon [a]	Fluorenon 650	690
4,4'-Dimethylbenzophenon [a, c]	3,6-Dimethylfluorenon 1120	Spuren

[a] Unter Zugabe von 5 ml Äthylen-diacetat.

[b] Unter Zugabe von 5 ml Mesitylen.

[c] Bei 180 °C; bei 150 °C verlief die Reaktion in sehr schlechter Ausbeute.

[d] Gelbe Nadeln, Fp = 150–151 °C (150.5–151.5 °C [7]), Molekülion bei *m/e* = 213.

Eingegangen am 11. April 1974 [Z 27]

[1] a) R. Hüttel, *Synthesis* 1970, 225; b) P. M. Maitlis: *The Organic Chemistry of Palladium*. Band 1 u. 2. Academic Press, New York 1971.

[2] H. Itatani u. H. Yoshimoto, *J. Org. Chem.* 38, 76 (1973); *Bull. Chem. Soc. Jap.* 46, 2490 (1973).

[3] Y. Sugii u. H. Shindo, *J. Pharm. Soc. Jap.* 53, 97 (1933).

[4] R. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 5, 136 (1930).

[5] a) W. E. Parham u. R. W. Strassburg, *J. Org. Chem.* 26, 4749 (1961);

b) D. F. DeTar u. T. E. Whiteley, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 2498 (1957).

[6] Das Lösungsmittel darf nicht dimerisieren.

[7] M. J. S. Dewar u. D. S. Urch, *J. Chem. Soc.* 1957, 345.

Umsetzung von *N*-Phenyl-keteniminyliden-triphenylphosphoran mit Carbonylverbindungen

Von Hans Jürgen Bestmann und Günter Schmid^[*]

Setzt man *N*-Phenyl-keteniminyliden-triphenylphosphoran (1)^[1] mit aromatischen Aldehyden (2), R¹ = Ar, R² = H, im

mit (1) zu den Yliden (4) eingehen, welche ihrerseits mit einem zweiten Molekül (2) zu (6) reagieren. Die Phosphorane

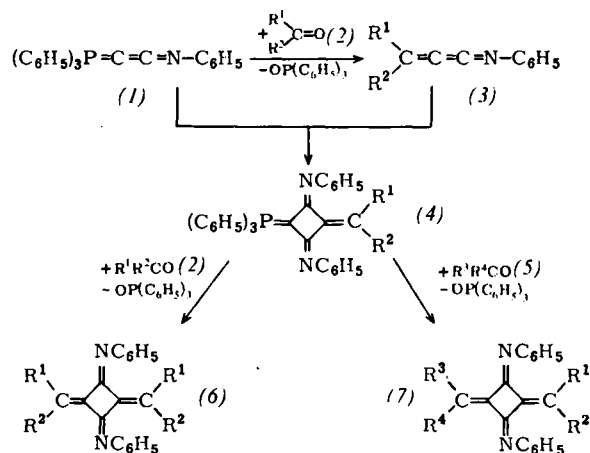


Tabelle 1. Produkte vom Typ (4), (6) und (7).

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(4), Fp [°C] (Ausb. [%]), Farbe	(6) oder (7), Fp [°C] (Ausb. [%]), Farbe
a	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	H			245 (64), orange-rot	245 (65), schwarz-rot
b	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	H				239 (36), rot
c	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	H	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	H		221 (40), rot-violett
d	α-C ₁₀ H ₇	H				248 (59), rot
e	α-C ₁₀ H ₇	H	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	H		218 (35), rot-violett
f	C ₆ H ₅	C-C ₆ H ₅ O			232 (58), gelb	
g	- <i>o</i> -C ₆ H ₄ - <i>o</i> -C ₆ H ₄ -				247 (75), rot	

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dr. G. Schmid
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

(4) lassen sich nach der Reaktion zwischen (1) und (2) im Molverhältnis 2 : 1 oft in kristalliner Form isolieren oder