

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

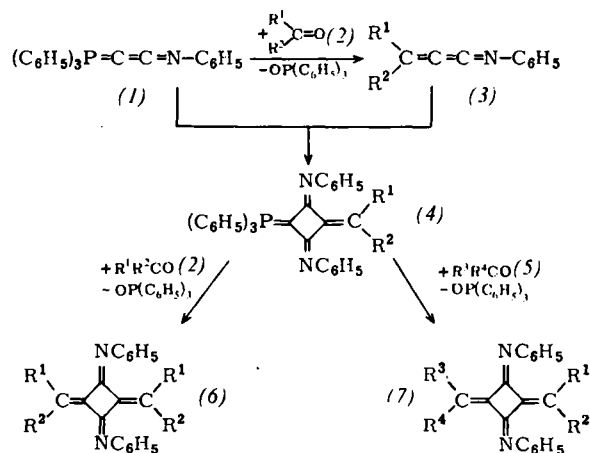


Tabelle 1. Produkte vom Typ (4), (6) und (7).

	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

in der Reaktionslösung mit einer zweiten Carbonylverbindung (5) zu (7) umsetzen (Tabelle 1).

Die Reaktivität von (4) wird entscheidend von den Resten R^1 und R^2 bestimmt. Die Verbindungen (4f) und (4g), die aus der Umsetzung von (1) mit Benzil bzw. Fluorenon resultieren, gehen wegen der verstärkten Delokalisierung der negativen Ladung am Ylid-C-Atom keine Wittig-Reaktion mehr ein. – Für alle in Tabelle 1 angeführten Verbindungen liegen korrekte molekülspektroskopische Daten und Elementaranalysen vor.

Eingegangen am 22. April 1974 [Z. 29]

[1] H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 274 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 273 (1974).

Die präparative Elektrolyse von Styrol (1) bei kontrolliertem Potential ($E = +1.2$ bis $+1.6$ V gegen Ag/AgCl) an Graphit-Elektroden liefert in wäßrigem Acetonitril oder einer Dichlormethan/Wasser-Suspension die Produkte (4) bis (10) (Tabelle 1). Ihre Bildung ist über das intermediäre Dikation (3) und dessen Deprotonierung oder Solvolyse zwanglos deutbar.

2,5-Diphenyl-tetrahydrofuran (5)^[3]

40 ml Styrol werden in einem Elektrolyten aus 100 ml Dichlormethan, 20 ml Wasser und 30 g Tetrabutylammonium-hydrogensulfat an Graphit-Elektroden (P127, Fa. Sigr, Meitingen) bei $+25^\circ\text{C}$, einem Anodenpotential von $+1.6$ V (gegen Ag/AgCl) und einer Stromdichte von 25 mA/cm^2 bis zum

Tabelle 1. Ergebnisse der hydroxylierenden anodischen Dimerisierung von Styrol in wäßrigen Elektrolyten. Bedingungen: Bei einem Potential von $+1.2$ bis $+1.6$ V gegen Ag/AgCl wird bei Stromdichten zwischen 20 und 30 mA/cm^2 bis zum Umsatz von 0.1 F elektrolysiert. Die Verbindungen (4)–(10) wurden durch C,H-Analyse und/oder IR-, NMR- und Massenspektrum sowie Vergleich mit authentischen Verbindungen charakterisiert.

Produkte	Elektrolyt		
	$\text{CH}_3\text{CN/Styrol/H}_2\text{O}$ = 5:2:1 (v/v/v), TEA-pTS [a] (0.6 M)	$\text{CH}_3\text{CN/Styrol/H}_2\text{O}$ = 5:2:1 (v/v/v), TBA-HSO ₄ [a] (0.4 M)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Styrol/H}_2\text{O}$ [b] = 5:2:1 (v/v/v), TBA-HSO ₄ [a] (0.5 M)
	Ausb. [%] [c]	Ausb. [%] [c]	Ausb. [%] [c]
(4)	8.5	14	1.5
(5)	38	40	52
(6)	4	9	1(14)[d]
(7)	—	—	2.6
(8)	—	—	5.5
(9)	12	12	—
(10)	3.5	4	—

[a] TEA-pTS = Tetraäthylammonium-p-toluolsulfonat; TBA-HSO₄ = Tetrabutylammonium-hydrogensulfat.

[b] In $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Styrol/H}_2\text{O} = 6:2:1$ (v/v/v) TEA-pTS (0.56 M) werden hauptsächlich Styrol-Telomere und -Polymere gebildet. Die Anode wird stark passiviert. Im hier verwendeten Elektrolyten tritt dagegen keine Passivierung auf.

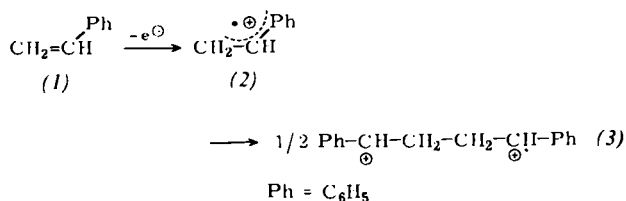
[c] Bezogen auf den Stromverbrauch.

[d] Zusätzlich wurden 14% des Dehydratisierungsproduktes von (6) – 1-Phenyl-1,2-dihydronaphthalin – isoliert.

Hydroxylierende Dimerisierung von Styrol an der Anode^{[1][**]}

Von Eberhard Steckhan und Hans Schäfer^[*]

Die Dimerisierung und Funktionalisierung elektronenreicher Olefine an der Graphit-Anode wurde bisher überwiegend in methanolischer Lösung ausgeführt. Dabei entstehen in guten Ausbeuten bevorzugt 1,4-dimethoxylierte Butan-Derivate^[2].



Wir untersuchen augenblicklich die Möglichkeit, andere funktionelle Gruppen durch Variation des Nucleophils einzuführen. Die Elektrolyse in wäßrigen Elektrolyten sollte zur Bildung von substituierten 1,4-Butandiolen und Tetrahydrofuranen führen.

[*] Dr. E. Steckhan und Prof. Dr. H. J. Schäfer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

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

Verbrauch von 0.1 F elektrolysiert. Nach Extraktion des Elektrolyten mit Äther und Dichlormethan und Abdestillieren

