

1,2,3-Tricarbonylverbindungen, VIII¹⁾

Die Verwendung von Fluorenylidetriphenylphosphoranen in der Carbonyl-Olefinierung nach Wittig. Versuche mit 1,2,3-Indantrion, 1,2,3-Trioxo-2,3-dihydrophenalen, Glyoxal und Terephthalaldehyd

Alexander Schönberg, Erich Singer und Heidemarie Schulze-Pannier*

Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 9. April 1973

Die Fluorenylidetriphenylphosphorane **1** und **2** reagieren mit den hydratbildenden cyclischen 1,2,3-Tricarbonylverbindungen **5** und **6** bei Raumtemperatur unter Bildung der entsprechenden Äthylen **9–12** neben Triphenylphosphinoxid. Mit Glyoxal bzw. Terephthalaldehyd bilden sie die Diene **20–23**. Das Umsetzungsprodukt aus **1** und 9-Phenanthrenecarbaldehyd (vgl. **25**) wird beschrieben. — Die Literaturangaben zur Reaktivität von **1** werden diskutiert.

1,2,3-Tricarbonyl Compounds, VIII¹⁾

The Use of Fluorenylidetriphenylphosphoranes in Wittig Olefin Synthesis. Experiments with 1,2,3-Indanetrione, 1,2,3-Trioxo-2,3-dihydrophenalene, Glyoxal, and Terephthalaldehyde

The fluorenylidetriphenylphosphoranes **1** and **2** react with the cyclic 1,2,3-tricarbonyl compounds **5** and **6** to yield the corresponding ethylenes **9–12** and triphenylphosphine oxide. Treatment of **1** and **2** with glyoxal or terephthalaldehyde affords the dienes **20–23**. **25** was obtained by reaction of 9-phenanthrenecarbaldehyde with **1**. — Statements found in the literature concerning the reactivity of **1** are discussed.

Über das Phosphoran **1** schreibt Johnson in seiner Monographie^{1a)} auf S. 138: „b) Fluorenylidetriphenylphosphorane will react with aldehydes but not with ketones“.

Dazu wird eine Arbeit zitiert²⁾, in der andererseits die Umsetzung zwischen **1** und 2,4,7-Trinitro-9-fluorenon, einem Keton, beschrieben wird, die das entsprechende Äthylen in nahezu quantitativer Ausbeute liefern soll. Das bei 272–276°C schmelzende Rohprodukt dieser Reaktion ist weder durch Analyse noch durch spektrale Daten oder Abbaureaktionen charakterisiert. Das zweite Reaktionsprodukt, Triphenylphosphinoxid, wurde nicht isoliert.

An anderer Stelle³⁾ weist der Autor ausdrücklich darauf hin, daß weder Diaryl- noch Dialkyl- oder Alkylarylketone mit **1** reagieren und zitiert dazu eine weitere Arbeit⁴⁾.

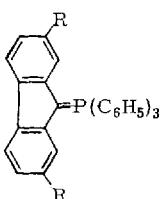
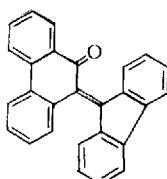
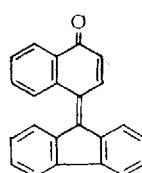
Nun haben Sullivan und Mitarbb.⁵⁾ über Umsetzungen von Chinonen mit Yliden berichtet und aus Phenanthrenchinon bzw. 1,4-Naphthochinon und **1** die Verbindungen **3** und **4** erhalten.

¹⁾ VII. Mitteil.: *A. Schönberg und E. Singer*, Chem. Ber. **105**, 2246 (1972). — ^{1a)} *A. W. Johnson*, „Ylid Chemistry“, Academic Press, New York und London 1966.

²⁾ *A. W. Johnson*, J. Org. Chem. **24**, 282 (1959).

³⁾ I. c.^{1a)}, S. 144.

⁴⁾ *A. W. Johnson und R. B. La Count*, Tetrahedron **9**, 130 (1960).

**1:** R = H**2:** R = Br**3****4**

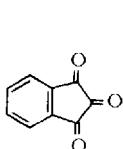
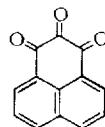
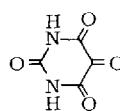
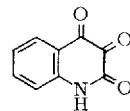
Nähere Einzelheiten über die Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsverfahren haben die Autoren allerdings nicht mitgeteilt.

Diese teilweise widersprüchlichen Befunde veranlaßten uns, unsere im Rahmen anderer Untersuchungen mit den Phosphoranen **1**⁶⁾ und **2**⁷⁾ erzielten Ergebnisse nachfolgend im Zusammenhang darzustellen.

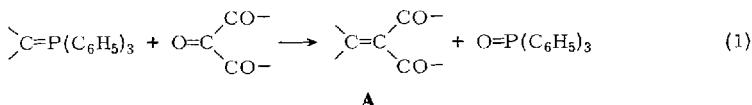
Umsetzungen mit hydratbildenden cyclischen 1,2,3-Tricarbonylverbindungen

Im Rahmen unserer Untersuchungen über hydratbildende cyclische 1,2,3-Tricarbonylverbindungen haben wir bereits über Aldoladditionen⁸⁾, Diels-Alder-Reaktionen⁹⁾ und Umsetzungen mit Diaryldiazomethanen^{1,10)} berichtet.

Wir beschreiben jetzt Umsetzungen der 1,2,3-Tricarbonylverbindungen **5** bis **8**, die wir durch Entwässerung der entsprechenden Hydrate mit Hilfe von Molekularsieb 3 Å¹¹⁾ im Solvens 1,2-Dimethoxyäthan darstellten, mit Triphenylphosphoranen.

**5****6****7****8**

Die Phosphorane **1** und **2** reagieren, wie wir fanden, bei Raumtemperatur *exotherm* mit den Tricarbonylverbindungen **5**–**8**. Nach dem allgemeinen Schema (1) entstehen in einer *Wittig*-Reaktion die entsprechenden Äthylene vom Typ **A** und Triphenylphosphinoxid.



5) W. W. Sullivan, D. Ullman und H. Shechter, Tetrahedron Lett. **1969**, 457.

6) L. Pinck und G. E. Hilbert, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 723 (1947).

7) A. Schönberg, K.-H. Brosowski und E. Singer, Chem. Ber. **95**, 2144 (1962).

8) A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **103**, 3871 (1970).

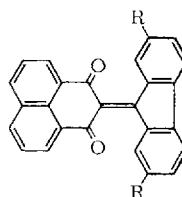
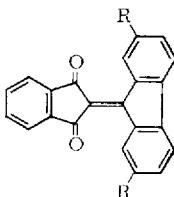
9) A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **104**, 160 (1971).

10) Vgl. auch A. Schönberg, E. Singer und H. Schulze-Pannier, Chem. Ber. **106**, 2672 (1973), nachstehend.

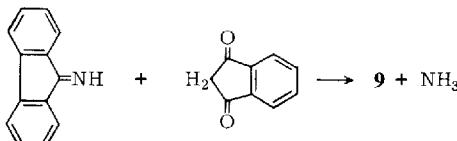
11) Produkt der Firma E. Merck, Darmstadt. Zur Anwendung vgl. Firmenschrift „Molekularsiebe Merck zum Trocknen von organischen Lösungsmitteln“.

Von den acht möglichen Reaktionsprodukten des Typs A konnten wir die Verbindungen **9**–**12** rein isolieren und eindeutig charakterisieren. Die Umsetzungsprodukte der Phosphorane mit den Tricarbonylverbindungen **7** und **8** waren nicht analysenrein zu erhalten.

Von den Reaktionsprodukten **9**–**12** ist **9** in der Literatur beschrieben. Polansky und Mitarbb.¹²⁾ erhielten **9** bei der Einwirkung von 9-Iminofluoren auf 1,3-Indandion.



	R	Farbe	IR: ν_{CO}		R	Farbe	IR: ν_{CO}
9	H	rot	1685 cm^{-1}		11	orange	1685 cm^{-1}
10	Br	braun- orange	1690 cm^{-1}		12	braun- orange	1678 cm^{-1}



Bei dieser Kondensation entsteht ein Gemisch aus **9** und einer durch Addition von 1,3-Indandion an **9** gebildeten Verbindung, die bei höherer Temperatur in die Ausgangskomponenten zerfällt. Durch Sublimation i. Vak. konnten die Autoren aus dem Rohprodukt etwa 70% **9** isolieren. Nach unserem, von **1** ausgehenden Verfahren entsteht **9** in 84proz. Ausbeute.

Unsere Strukturvorschläge für **10**–**12** stützen sich auf die ermittelten Analysenwerte, die Farbe der Verbindungen, die IR- und die Massenspektren.

IR-Spektren: Die IR-Spektren¹³⁾ von **9**–**12** zeigen im Carbonylgruppen-Bereich Banden bei 1680–1690 cm^{-1} . Diese im Falle von **9** und **10** ungewöhnliche Bandenlage — Fünfringketone absorbieren in der Regel bei höheren Wellenzahlen — wird durch die konjugierte, exocyclische C=C-Doppelbindung verursacht. Bellamy¹⁴⁾ gibt für Fünfringketone mit Exokonjugation eine Carbonylgruppenfrequenz von 1690 cm^{-1} an.

¹²⁾ G. A. Bihlmayer, F. J. Kunz und O. E. Polansky, Mh. Chem. **97**, 1293 (1966).

¹³⁾ Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Unicam Sp 200 G in Kaliumbromid gemessen.

¹⁴⁾ L. I. Bellamy, „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution“, 2. Aufl., Dr. D. Stein-kopff Verlag, Darmstadt 1966, S. 115 und 116.

Massenspektren: Die Massenspektren¹⁵⁾ von **9–12** zeigen Signale für die Molekül-Ionen M^+ , sowie für die Ionen $M-H$ und $M-2H$. Die Fragmentierung erfolgt weiter durch Abspaltung von einem und zwei Molekülen CO. Bei den bromhaltigen Verbindungen **10** und **12** treten ferner Signale auf, die auf eine Abspaltung von einem und zwei Bromatomen aus dem Molekül-Ion und den durch CO-Eliminierung entstandenen Fragmenten hinweisen.

Umsetzungen mit **7 und **8**:** Bei der Einwirkung von **1** und **2** auf die stickstoffhaltigen Tricarbonylverbindungen **7** und **8** entstanden unter analogen Reaktionsbedingungen in exothermer Reaktion braune bis rotbraune, feinkristalline Produkte, von denen wir keine stimmenden Analysenwerte erhalten konnten. Die hochschmelzenden Produkte sind in den meisten Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Wie aber die IR- und Massenspektren der Rohprodukte aus den Umsetzungen von **7** mit **1** und **2** zeigen, verläuft die Reaktion auch in diesen Fällen überwiegend nach Schema (1). Die Rohprodukte enthalten nach den Spektren die entsprechenden Äthylene vom Typ A.

Zur Reaktivität der cyclischen 1,2,3-Tricarbonylverbindungen **5 und **6** in Wittig-Reaktionen:** Bei der Einwirkung der Triphenylphosphorane **13**, **14**, **16**, **17** und **18** auf **5**, sowie von **13**, **15** und **18** auf **6** fanden wir überraschenderweise nur in einem Fall eine Reaktion nach Schema (1). Dabei handelt es sich um die Umsetzung von **13** mit **5**,

	$(C_6H_5)_3P=C^{R^1}_{R^2}$	
	R ¹ R ²	
13	H	19
14	C ₆ H ₅	
15	Br	
16	CH ₃	
17	H	
18	H	

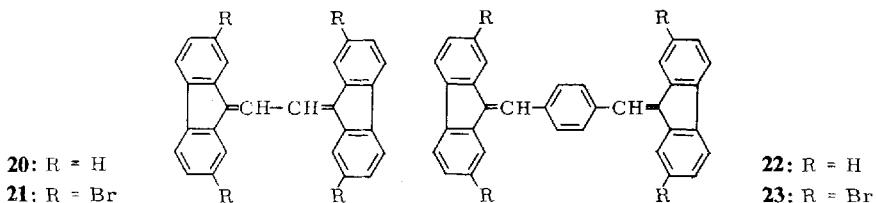
die Triphenylphosphinoxid und **19** liefert. Beide Reaktionsprodukte konnten nach 5 h Erwärmung des Reaktionsgemisches unter Rückfluß dünnenschichtchromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material nachgewiesen werden. In allen anderen Fällen fiel der dünnenschichtchromatographische Nachweis von Triphenylphosphinoxid sowohl nach 24–48 h bei Raumtemperatur als auch nach 5–8 h Erwärmung unter Rückfluß negativ aus.

Umsetzungen mit Dialdehyden

Bei der Einwirkung der Phosphorane **1** und **2** auf Glyoxal und Terephthalaldehyd entstehen die entsprechenden Diene **20–23** und Triphenylphosphinoxid.

Die erhaltenen Diene **20–23** sind in der Literatur beschrieben, wurden aber auf anderen Wegen dargestellt. Die Identität unserer Reaktionsprodukte mit den beschriebenen Verbindungen wurde im Falle von **20** durch direkten Vergleich der physikalischen Daten (Schmp., IR-Spektrum) mit einer authentischen Probe und in den anderen Fällen durch Analyse, Schmp. und Farbe bewiesen.

¹⁵⁾ Gemessen mit dem CH 7 der Firma Varian MAT bei 70 eV und unterschiedlichen Einlaßtemperaturen.



20 ist eine mehrfach untersuchte Verbindung und wurde u. a. durch Luftoxidation einer äthanolischen Lösung von Fluoren und Natriumäthylat, durch Erwärmung von 9-Brom-9-brommethylfluoren in Dimethylaminol und durch Umsetzung von Fluorenylideneacetonitril mit der Grignard-Verbindung aus 9-Brommethylenfluoren hergestellt¹⁶⁻¹⁹. Zur Konstitution von **20** vgl. Lit.¹⁶. **21** wurde ebenfalls durch Luftoxidation einer natriumäthylalthaltigen äthanolischen Lösung von 2,7-Dibromfluoren synthetisiert und ist in der älteren Literatur weniger häufig erwähnt^{20,21}. **22** und **23** wurden aus Terephthalaldehyd und Fluoren bzw. 2,7-Dibromfluoren durch Kondensation mit Hilfe von Natriumäthylat hergestellt^{22,23}. Auf die Synthese von **22** aus Fluorenon und *p*-Xylylen-bis-phosphonsäure-tetraäthylester (**24**) durch Horner und Mitarbb.²⁴ sei besonders hingewiesen. Die Autoren fassen diese Reaktion als Olefinierung des Fluorenons durch ein Phosphorylid auf, das durch die Einwirkung von Kalium-*tert*-butylat auf **24** entsteht.



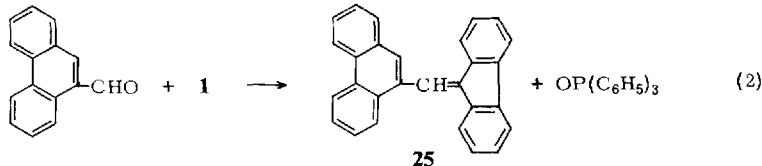
24

Wir möchten darauf hinweisen, daß sich Glyoxal auch mit anderen Phosphoranan im Sinne einer Wittig-Reaktion umsetzt. So erhielten wir aus Phenacylidentrifenyolphosphoran und Glyoxal das auf andere Weise hergestellte 1,4-Dibenzoylbutadien^{24a)} in gelben Nadeln vom Schmp. 194–195°C (Lit.^{24a)}: 193–195°C).

Unsere Untersuchungen über Dialdehyde, insbesondere Glyoxal, als Carbonylkomponenten bei der Wittig-Olefinition werden fortgesetzt.

Umsetzung mit 9-Phenanthrencarbaldehyd

Bei der Umsetzung von **1** mit 9-Phenanthrenkarbaldehyd erhielten wir nach Schema (2) 9-(Fluorenylidemethyl)phenanthren (**25**). Diese Reaktion mußte, um befriedigende Ausbeuten zu erzielen, in siedendem Benzol durchgeführt werden.



16) W. Wislicenus, Ber. Deut. Chem. Ges. **48**, 617 (1915).

17) *H. Wieland und E. Krause*, Liebigs Ann. Chem. 443, 129 (1925).

18) E. D. Bergmann und Y. Hirshberg, Bull. Soc. Chim. Fr. 1950, 1091.

19) *W. Chodkiewicz, P. Cadiot und A. Willemart*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1958, 1591, 1593.

²⁰⁾ A. Sieglitz, Ber. Deut. Chem. Ges. 53, 1232, 2241 (1920).

²¹⁾ E. Bergmann, H. Hoffmann und D. Winter, Ber. Deut. Chem. Ges. **66**, 46 (1933).

²²⁾ A. Sieglitz, Ber. Deut. Chem. Ges. 52, 1513 (1919).

²³⁾ A. Sieglitz, Ber. Deut. Chem. Ges. **53**, 1232 (1920).

²⁴⁾ L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel und V. G. Toscano, Chem. Ber. **95**, 581 (1962).

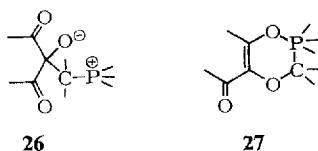
^{24a)} P. S. Bailey und J. H. Ross, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2370 (1949).

Das einfache IR-Spektrum¹³⁾ von **25** enthält intensivere Banden bei 1458, 785, 761 und 738 cm⁻¹. Im Massenspektrum¹⁵⁾ von **25** entspricht das intensivste Signal dem Molekül-Ion. Auffällig ist das Auftreten der vier Signale (Intensität in %): M—H (60), M—2 H (40), M—3 H (17) und M—4 H (23).

Diskussion der Ergebnisse

Die in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen der Phosphorane **1** und **2** mit 9-Phenanthrenkarbaldehyd, Glyoxal und Terephthalaldehyd entsprechen den in der Literatur beschriebenen Reaktionen von **1** mit Aldehyden, z. B. mit *p*-substituierten Benzaldehyden⁴⁾, sowohl hinsichtlich ihres Verlaufes als auch der angewandten Bedingungen. Es sei darauf hingewiesen, daß Glyoxal unseres Wissens bisher noch *nicht* mit Erfolg als Carbonylkomponente in Wittig-Reaktionen eingesetzt worden ist.

Die Umsetzungen der cyclischen 1,2,3-Tricarbonylverbindungen **5**–**8** mit den Phosphoranen **1** und **2** verlaufen exotherm und schnell. Im Vergleich mit den Versuchen, bei denen die Phosphorane **14**–**18** eingesetzt wurden, wird deutlich, daß es sich in gewisser Weise um Ausnahmen handelt, zumal sich unter **14**–**18** sowohl „nicht-stabilisierte“ (**15**, **16**, **17**) als auch „stabilisierte“ (**14**, **18**) Ylide²⁵⁾ befinden. Auf die strukturelle Verwandtschaft zwischen **1** und **14** sei besonders hingewiesen. Die Tatsache, daß die Phosphorane **14**–**18** trotz ihrer sehr unterschiedlichen Reaktivität auch unter forcierten Bedingungen mit den eingesetzten 1,2,3-Tricarbonylverbindungen *nicht* im Sinne einer Olefinierung reagieren, läßt unseres Erachtens nur den Schluß zu, daß die sich anscheinend bildende Zwischenverbindung kein Betain **26** ist, wie es

**26****27**

für normale Wittig-Reaktionen nachgewiesen wurde. Eine der möglichen Strukturen dieser Zwischenverbindung wäre **27**, das nicht auf einfache Weise in Olefin und Triphenylphosphinoxid zerfallen kann. Die Frage, warum die stabilisierten Ylide **1**, **2** und **13** im Gegensatz zu **14** und **18** in normaler Weise reagieren, wird durch diese Überlegung nicht beantwortet. Hier könnten unter Umständen auch sterische Gründe eine Rolle spielen.

Wir danken dem Herrn Senator für Wirtschaft, Berlin, für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

²⁵⁾ Stabilisierte Ylide sind in der Regel isolierbar und nichtstabilisierte meist nur in Lösungen beständig. Sie unterscheiden sich durch die Art des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bei Wittig-Reaktionen. Vgl. dazu I. c.^{1a)}, S. 154.

Experimenteller Teil

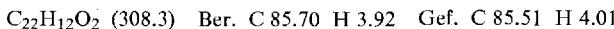
Für die Versuche wurde handelsübliches 1,2-Dimethoxyäthan (Dimethylglycol)²⁶⁾, im folgenden mit DMG bezeichnet, verwendet. Das Lösungsmittel wurde durch Filtrieren über eine mit Molekularsieb 3 Å¹¹⁾ und Aluminiumoxid, neutral²⁷⁾, beschickte Säule gereinigt und entwässert¹¹⁾. Alle Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert.

Versuche mit 1,2,3-Indantrion (5)

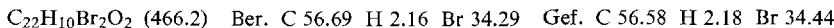
Allgemeine Vorschrift: 3.56 g (0.02 mol) Ninhydrin²⁸⁾ wurden in 40 ml DMG mit ca. 25 ml Molekularsieb 3 Å¹¹⁾ im festverschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehengelassen. Nach etwa 48 h versetzte man das Reaktionsgemisch, dessen Lösung rotviolett war und das meist rotviolette Kristalle von 5 enthielt, mit 0.02 mol des Ylids in Substanz. Nach sofort eintretender exothermer Reaktion entstand ein farbiger Niederschlag.

2-Fluorenylidien-1,3-indandion (9): 8.52 g (0.02 mol) **16)**. Nach einigen Tagen filtrierte man den roten Niederschlag und das Molekularsieb ab, brachte das Filtrat i. Vak. zur Trockne und zog die vereinigten Rückstände mehrmals mit wenig heißem Methanol aus (Rückstand A). Die vereinigten methanol. Filtrate wurden i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzin (100–140°C) umkristallisiert. 3.44 g (62%) rötlich angefärbtes Triphenylphosphinoxid. Mischprobe.

Der Rückstand A wurde mit siedendem Benzol ausgezogen und die benzolische Lösung mit heißem Benzin (90–100°C) versetzt. Im Eisschrank kristallisierten 5.17 g (84%) roter Blättchen vom Schmp. 193–194°C (Lit.¹²⁾: 192°C).



2-(2,7-Dibromfluorenylidien)-1,3-indandion (10): 11.68 g (0.02 mol) **27)**. Nach einigen Tagen filtrierte man die braunen Kristalle mit dem Molekularsieb ab und kristallisierte den Rückstand aus Diäthylenglycoldimethyläther um. 8.10 g (87%) bräunlich-orange gefärbte Nadelchen vom Schmp. 282–283°C.

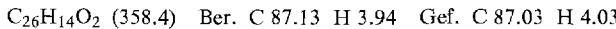


Versuche mit 1,2,3-Trioxo-2,3-dihydrophenalen (6)

Allgemeine Vorschrift: 2.28 g (0.01 mol) 2,2-Dihydroxy-1,3-dioxo-2,3-dihydrophenalen²⁹⁾ in 30 ml DMG wurden mit ca. 25 ml Molekularsieb 3 Å¹¹⁾ versetzt. Man ließ im festverschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehen und gab nach 24–48 h 0.01 mol Ylid zu. Auf sofortige exotherme Reaktion hin entstand ein farbiger kristalliner Niederschlag.

2-Fluorenylidien-1,3-dioxo-2,3-dihydrophenalen (11): 4.26 g (0.01 mol) **16)**. Nach 24–48 h bei Raumtemp. filtrierte man das Reaktionsgemisch (Rückstand A), brachte das Filtrat i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den erhaltenen Rückstand mehrfach aus Benzin (100–140°C) um. Geringe Mengen Triphenylphosphinoxid. Mischprobe.

Der Rückstand A wurde mehrmals mit siedendem Toluol ausgezogen. Aus den vereinigten Toluol-Filtraten kristallisierten im Eisschrank 2.70 g (75%) gelb-orange gefärbene Kristalle vom Schmp. 228–230°C.



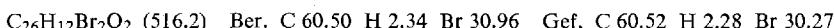
²⁶⁾ Produkt der Firma Dr. Th. Schuchardt, München.

²⁷⁾ Aluminiumoxid, neutral, für Säulenchromatographie der Firma Riedel-de Haen, Seelze.

²⁸⁾ Ninhydrin zur Analyse der Firma E. Merck, Darmstadt.

²⁹⁾ Zur Darstellung dieser Verbindung hat sich das in der Dissertation *W. Eifler*, Univ. Saarbrücken 1964, S. 111, (auf Veranlassung von Prof. Dr. B. Eistert) beschriebene Verfahren besonders bewährt.

2-(2,7-Dibromfluorenylidene)-1,3-dioxo-2,3-dihydrophenylen (12): 5.84 g (0.01 mol) ²⁷⁾. Nach einigen Tagen filtrierte man das Reaktionsgemisch und kristallisierte den Rückstand aus viel Xylool um. 4.45 g (86%) seidig-glänzende braun-orangefarbene Kristalle vom Schmp. 260°C.



Versuche mit den Methylentriphenylphosphoranan 13–18

Zu einer Lösung bzw. Suspension von 0.02 mol Ylid in 100 ml absol. Äther, dargestellt aus 0.02 mol des entsprechenden Phosphoniumsalzes und einem geringen Überschuss einer Butyllithium-Lösung³⁰⁾ in Hexan, ließ man 0.02 mol **5** bzw. **6** in DMG unter Röhren tropfen. Die Lösungen der Tricarbonylverbindungen **5** und **6** wurden nach dem beschriebenen Verfahren aus den Hydraten mittels Molekularsieb 3 Å¹¹⁾ in einer größeren Menge DMG (50–100 ml) hergestellt. Das Reaktionsgemisch rührte man 24–48 h bei Raumtemp. und kochte dann 6–8 h unter Rückfluß. Während der gesamten Zeit wurden mehrfach Proben entnommen und der Dünnschichtchromatographie auf Aluminiumoxid-Platten³¹⁾ in Chloroform als Laufmittel unterworfen. Als Vergleichssubstanz wurde jeweils Triphenylphosphinoxid mit aufgetragen.

Auf diese Weise wurden die Ylide **13**, **14**, **16**, **17** und **18** mit **5** und die Ylide **13**, **15** und **18** mit **6** umgesetzt. Nur im Falle der Umsetzung von **13** mit **5** konnte in der Reaktionslösung Triphenylphosphinoxid und das entsprechende Olefin **19** dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden. Dazu wurde **19** nach bekanntem Verfahren³²⁾ synthetisiert. Eine präparative Trennung der Reaktionsprodukte, Triphenylphosphinoxid und **19**, gelang uns wegen der ähnlichen Löslichkeitseigenschaften nicht.

Versuche mit Glyoxal

1,2-Difluorenylidäthan (20): 0.76 g (0.01 mol) Glyoxal-monohydrat²⁶⁾ wurden in 50 ml Äthanol suspendiert und mit ca. 25 ml Molekularsieb 3 Å¹¹⁾ versetzt. Man ließ festverschlossen 6 Tage bei Raumtemp. stehen, gab dann 8.52 g (0.02 mol) **16)** hinzu und erwärmt 5 h unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und der orangefarbene kristalline Niederschlag vom Molekularsieb durch Auslesen abgetrennt. 2.98 g (84%) **20**, Schmp. 354–356°C (Lit.¹⁶⁾: 372–374°C (korrig.), Lit.¹⁷⁾: 360°C, Lit.¹⁸⁾: 373°C, Lit.¹⁹⁾: 410–412°C aus Pyridin, nach Sublimation 360°C). Nach Umkristallisation aus Nitrobenzol oder Sublimation i. Vak. lag der Schmp. unserer Probe bei 360°C. Mischprobe und Vergleich der IR-Spektren mit einer nach Lit.¹⁷⁾ hergestellten Probe.

Das äthanol. Filtrat des Reaktionsgemisches wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus wenig Benzol umkristallisiert. 3.66 g (65%) Triphenylphosphinoxid, Mischprobe.

1,2-Bis(2,7-dibromfluorenylidene)äthan (21): 0.38 g (0.005 mol) Glyoxal-monohydrat²⁶⁾ und 5.84 g (0.01 mol) **27)** wurden in 40 ml Dimethylformamid unter Rückfluß erwärmt. Dabei färbte sich die Lösung rot, und ein roter Niederschlag entstand. Nach 3 h ließ man abkühlen, filtrierte und kristallisierte den Niederschlag aus Brombenzol um. 3.25 g (98%) feine rote Nadeln vom Schmp. >380°C (Lit.²⁰⁾: >320°C, Lit.²¹⁾: um 420°C).



Durch Eingießen des Dimethylformamid-Filtrats in Wasser, Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags und Umkristallisieren aus Benzin (90–100°C) konnten 1.02 g (37%) Triphenylphosphinoxid isoliert werden. Mischprobe.

²⁰⁾ n-Butyllithium, etwa 20% in Hexan, der Firma E. Merck, Darmstadt.

²¹⁾ DC-Alufolien, Aluminiumoxid F 254 neutral (Typ T) der Firma E. Merck, Darmstadt.

²²⁾ W. Wislicenus und A. Kötzle, Liebigs Ann. Chem. **252**, 75 (1889).

Versuche mit Terephthalaldehyd

1,4-Bis(fluorenylidemethyl)benzol (22): 1.34 g (0.01 mol) Terephthalaldehyd und 7.68 g (0.018 mol) **1⁶** wurden in 40 ml Dimethylformamid 4 h unter Rückfluß erwärmt. Aus der klaren roten Lösung kristallisierten beim Abkühlen 2.45 g (63 %) gelbe Nadeln vom Schmp. 205–206°C (Lit.²²): 209–210°C aus Eisessig, Lit.²⁴: 216°C aus Benzol.

C₃₄H₂₂ (430.6) Ber. C 94.85 H 5.15 Gef. C 94.85 H 5.20

Durch Eingießen des Dimethylformamid-Filtrats in Wasser, Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags und Umkristallisieren aus Benzin (100–140°C) konnten 4.12 g (82 %) Triphenylphosphinoxid isoliert werden. Mischprobe.

1,4-Bis(2,7-dibromfluorenylidemethyl)benzol (23): 0.67 g (0.005 mol) Terephthalaldehyd und 5.84 g (0.01 mol) **2⁷** wurden in 40 ml Dimethylformamid 4 h unter Rückfluß erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierten aus der klaren Lösung 1.95 g (52 %) gelber Blättchen vom Schmp. 334–338°C (Lit.²³): >300°C), die sich aus Brombenzol umkristallisieren ließen.

C₃₄H₁₈Br₄ (746.2) Ber. C 54.73 H 2.43 Br 42.84 Gef. C 54.97 H 2.43 Br 42.78

Im Dimethylformamid-Filtrat ließ sich, wie bei der Darstellung von **22** beschrieben, Triphenylphosphinoxid nachweisen.

9-(Fluorenylidemethyl)phenanthren (25): 4.26 g (0.01 mol) **1⁶** und 2.06 g (0.01 mol) 9-Phenanthrencarbaldehyd wurden in 50 ml absol. Benzol 10 h unter Rückfluß erwärmt. Nach 5 h fügte man weitere 1.03 g (0.005 mol) Aldehyd hinzu. Die Reaktionslösung wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals mit jeweils 30–50 ml Äthanol bei Raumtemp. ausgezogen. Der verbleibende Rückstand ließ sich aus n-Butanol umkristallisieren. 2.15 g (61 %) feine hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 196–197°C.

C₂₈H₁₈ (354.5) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 95.03 H 5.15

Die vereinigten äthanol. Auszüge brachte man i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den Rückstand aus Benzin (100–140°C) um. 0.75 g (27 %) Triphenylphosphinoxid. Mischprobe.

[129/73]