

4. *D-Glucuronsäure-phenylhydrazid-di-n-butylmercaptal*: Ausb. 1.0 g (45 % d. Th.), Nadeln aus Wasser/Methanol (1:1), Schmp. 121°, $[\alpha]_D^{20}$: -20.3° ($c = 2.04$, in Methanol).

$C_{20}H_{34}N_2O_5S_2$ (446.6) Ber. C 53.79 H 7.67 N 6.27 Gef. C 53.95 H 7.59 N 6.35

5. *D-Glucuronsäure-phenylhydrazid-dibenzylmercaptal*: Ausb. 2.2 g (85 % d. Th.), Nadeln aus Wasser/Methanol (1:1), Schmp. 153°, $[\alpha]_D^{20}$: -96.3° ($c = 1.73$, in Methanol).

$C_{26}H_{30}N_2O_5S_2$ (514.6) Ber. C 60.68 H 5.87 N 5.44 Gef. C 60.54 H 5.88 N 5.50

2.4.5-Triacetyl-al-D-glucuron (IV)

0.01 Mol eines *Triacetyl-glucuron-mercaptals* wird in 60 ccm Aceton mit 12 g gelbem Quecksilberoxyd, 12 g Quecksilber(II)-chlorid und 5 ccm Wasser behandelt, wie für die Darstellung der 5-Trityl-lyxose beschrieben⁶⁾. Die nach dem Eindampfen der Chloroformlösung zurückbleibende, farblose, amorphe Substanz trocknet man i. Vak. über P_2O_5 und Paraffin. Ausb. 1.5 g (50 % d. Th.), $[\alpha]_D^{20}$: $+41.2^\circ$ ($c = 2.50$, in Methanol).

$C_{12}H_{14}O_9$ (302.2) Ber. C 47.69 H 4.67 Gef. C 47.51 H 5.00

2.4.5-Triacetyl-D-glucuronsäure-isonicotinylhydrazid-isonicotinylhydrazon (V): 0.75 g IV werden mit 0.68 g *Isonicotinsäurehydrazid* 40 Min. in 50 ccm absol. Methanol unter Rückfluß erhitzt. Das nach dem Einengen der Lösung erhaltene Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (29 % d. Th.), Kristallpulver, Schmp. 131–132° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: $+10.1^\circ$ ($c = 1.70$, in Methanol).

$C_{24}H_{26}N_6O_{10}$ (558.5) Ber. C 51.61 H 4.70 N 15.05 Gef. C 51.46 H 4.92 N 15.25

⁶⁾ H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. **89**, 811 [1956].

LEOPOLD HORNER, WOLFGANG KIRMSE und KARL MUTH

Über Lichtreaktionen, VII¹⁾

Synthese von Derivaten des Benzocyclobutens

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. Dezember 1957)

Belichtung von Diazo-indanon liefert Benzocyclobuten-carbonsäure-(1). Hydrierung, Schmidtscher Abbau, Ringaufsprengung und Versuche zum Wielandschen Abbau werden beschrieben. Die Durchführung der gleichen Reaktion an einigen höher kondensierten Systemen wird mitgeteilt.

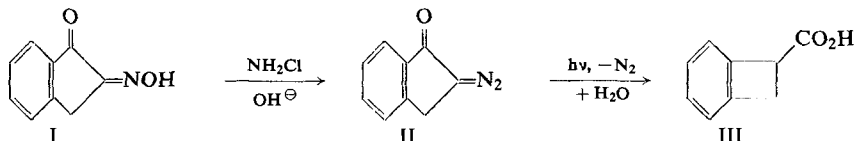
Benzocyclobuten galt lange als instabil, da beim Ankondensieren eines Vierrings an einen Benzolkern eine erhebliche Ringspannung zu erwarten ist. Kürzlich konnten jedoch M. P. CAVA und D. R. NAPIER²⁾, von $\omega, \omega, \omega', \omega'$ -Tetrabrom-*o*-xylol ausgehend,

¹⁾ VI. Mittel.: L. HORNER und E. SPIETSCHKA, Chem. Ber. **89**, 2765 [1956].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 500 [1956]; **79**, 1701 [1957].

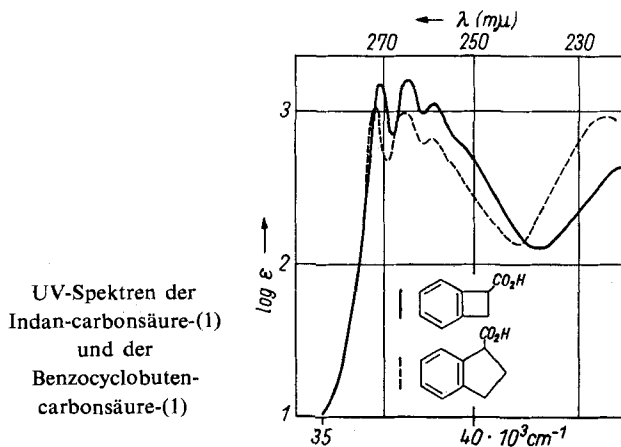
durch Ringschluß zum Benzocyclobuten gelangen. Eine zweite Darstellungsmöglichkeit, die Ringverengung, versuchten G. WITTIG und Mitarbb.³⁾ durch Ylid-Umlagerung zu verwirklichen. Die Reaktion nahm nicht den gewünschten Verlauf.

Wir konnten in einer früheren Mitteilung⁴⁾ zeigen, daß Belichtung von Diazo-campher zu Bicyclo-[1.1.2]-hexan-carbonsäure führt, einem Ringsystem, das durch die klassischen Ringverengungsmethoden ebenfalls nicht zugänglich ist. Entsprechend sollte versucht werden, vom 2-Diazo-indanon-(1) (II) aus Benzocyclobuten-carbonsäure-(1) (III) zu erhalten.



Die Darstellung der Diazoverbindung war auf dem üblichen Weg, durch Diazotierung des Aminoketons, nicht möglich. Erst als wir Chloramin auf 2-Oximinoindanon-(1) (I) einwirken ließen, erhielten wir II mit 60% Ausbeute. Dieses Verfahren wurde von H. O. FORSTER⁵⁾ schon 1915 zur Darstellung von Diazocampher angewandt und hat seitdem keine Beachtung mehr gefunden.

Bei Belichtung von II in Tetrahydrofuran/Wasser erhielten wir in 20–25-proz. Ausbeute eine Säure vom Schmp. 75°. Analyse und Mol.-Gewicht¹ entsprachen der Benzocyclobuten-carbonsäure (III). Das IR-Spektrum zeigte die von CAVA²⁾ als charakteristisch bezeichnete Bande bei 10.05 μ . Das UV-Spektrum (Abbild.) ist



äußerst ähnlich dem der bekannten Indan-carbonsäure-(1). Dieser Befund spricht gleichzeitig dafür, daß durch den ankondensierten Vierring der Resonanzzustand des Benzolkerns nicht wesentlich gestört wird.

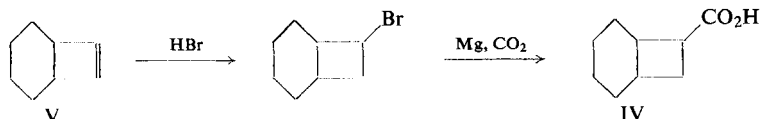
³⁾ G. WITTIG, G. CLOSS und F. MINDERMAN, Liebigs Ann. Chem. **594**, 89 [1955].

⁴⁾ L. HORNER und E. SPIETSCHKA, Chem. Ber. **88**, 934 [1955].

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **107**, 265 [1915].

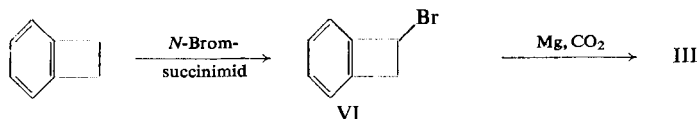
Indan-carbonsäure-(1) konnten wir auch durch Belichten von 2-Diazo-tetralon-(1) erhalten. Damit war der gewohnte Ablauf der Lichtreaktion für die Reihe der Benzocyclenone nachgewiesen.

Durch energische Oxydation von III mit alkalischem Permanganat erhielten wir Phthalsäure. Hydrierung mit $\text{PtO}_2/\text{Eisessig}$ führte unter Aufnahme von 3 Moll. H_2 zu einer gesättigten Säure vom Schmp. 80° , in welcher der Vierring offenbar noch erhalten ist (IV). Wir versuchten daher, diese Verbindung vom Cyclooctatetraen ausgehend darzustellen:

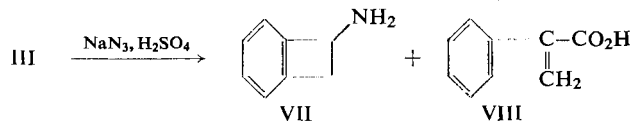


An Bicyclo-[0.2.4]-octen-(7) (V)⁶⁾ wurde HBr angelagert, das Bromid in die Grignard-Verbindung übergeführt und mit CO_2 umgesetzt. Die so erhaltene Säure war jedoch ein Öl, vermutlich ein Gemisch von Stereoisomeren (Sechsring und Vierring sind *cis*-verknüpft⁶⁾, doch kann die Carboxylgruppe *cis*- oder *trans*-Stellung zum Sechsring einnehmen). Trennversuche blieben erfolglos, doch zeigte das IR-Spektrum befriedigende Übereinstimmung mit der hydrierten Säure aus III.

Ein einwandfreier Strukturbeweis wurde möglich, als es gelang, Benzocyclobuten mittels *N*-Brom-succinimid in 1-Brom-benzocyclobuten (VI) überzuführen⁷⁾. Dieses gab bei Grignardierung und Carboxylierung Benzocyclobuten-carbonsäure, die mit unserem Belichtungsprodukt identisch war.



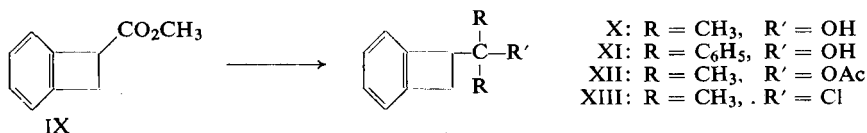
Weitere Bemühungen waren auf den Abbau der Benzocyclobuten-carbonsäure gerichtet. Mit HN_3 nach K. F. SCHMIDT konnten wir 1-Amino-benzocyclobuten (VII) erhalten. Es wurde als Pikrat und als *p*-Nitrobenzoyl-Derivat charakterisiert. Als Nebenprodukt des Schmidtschen Abbaus wurde Atropasäure (VIII) gefunden. Diese Ringaufspaltung ließ sich noch besser durch Behandeln mit konz. H_2SO_4 und anschließend mit Alkali durchführen. Wir fanden damit auch beim Benzocyclobuten den Übergang der Cyclobutene in Butadiene, wie er von CRIGEE und Mitarbb.⁸⁾ eingehend untersucht wurde.



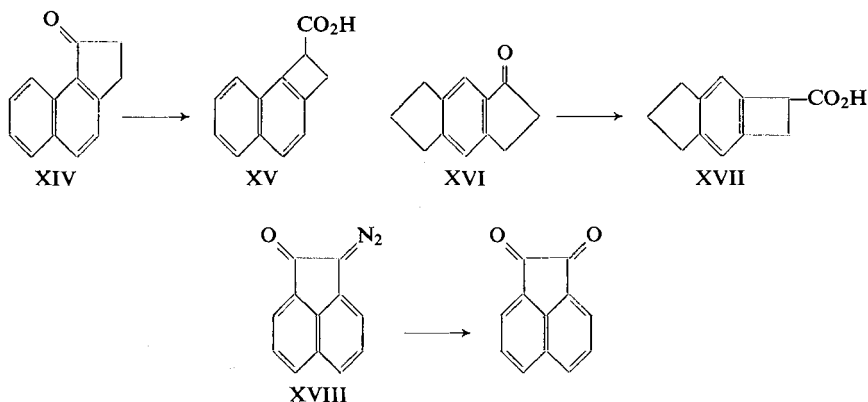
Weniger erfolgreich waren Versuche, durch einen Wielandschen Abbau zum Benzocyclobutenon zu kommen. Benzocyclobuten-carbonsäure-(1)-methylester (IX)

⁶⁾ E. VOGEL, Angew. Chem. 65, 346 [1953]. ⁷⁾ E. WINKELMANN, Dissertat. Univ. Mainz 1958.

konnten wir durch direkte Veresterung oder durch Belichten von II in Methanol erhalten. Umsetzung mit Methyl- und Phenyl-magnesiumjodid gab die Alkohole X und XI. Während X bei Behandlung mit Salzsäure/Eisessig die Acetylverbindung XII, mit HCl allein ein unbeständiges Chlorid XIII lieferte, gab XI unter den gleichen Bedingungen glasig-spröde, vermutlich höhermolekulare Produkte. Die Einführung einer Doppelbindung gelang nicht. Auch aus dem 1-Brom-benzocyclobuten (VI) ließ sich das Keton (etwa über das Nitrat) bisher nicht darstellen.



An einigen höher kondensierten Systemen verlief die Lichtreaktion ebenfalls erfolgreich: 4.5-Benzo-indanon-(3) (XIV) gab [Naphtho-1'.2':2.3-cyclobuten]-carbonsäure-(1) (XV). An einer größeren Zahl derartiger Verbindungen soll untersucht werden, wie sich die Angliederung von Vierringen auf den aromatischen Zustand auswirkt. Aus *symm.* Hydrindacenon-(1) (XVI) erhielten wir 4'.5'-Trimethylen-[benzo-1'.2':2.3-cyclobuten]-carbonsäure-(1) (XVII). Endziel ist hier die Darstellung eines Benzolrings mit zwei ankondensierten Vierringen. Beim Diazo-acenaphthenon (XVIII) ließ sich keine Ringverengung erreichen, sondern es fand Austausch der Diazogruppe gegen Sauerstoff zum Acenaphthen-chinon statt.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem „FONDS DER CHEMIE“ und den FARBERWERKEN HOECHST danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für Chemikalien.

⁸⁾ R. CRIEGEE, W. HÖRAUF und W. D. SCHELLENBERG, Chem. Ber. 86, 126.[1953]; E. VOGEL, Angew. Chem. 66, 640 [1954].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Diazo-indanon-(1) (II): Aus 0.42 Mol NaOCl (1.5–2*n* wäßr. Lösg.) und 0.84 Mol NH₃ (etwa 63ccm konz. NH₃, *d* 0.905) wurde unter Eiskühlung eine *Chloramin-Lösung* bereitet, reichlich gestoßenes Eis zugesetzt und 28 g *2-Oximino-indanon-(1)*⁹⁾ (0.175 Mol), gelöst in 105ccm 2*n* NaOH, in einem Guß zugegeben. Die Mischung blieb 5–6 Stdn. in Eis stehen, dann konnten 19.2 g (70% d.Th.) rohes Diazoketon abgesaugt werden. Aus Petroläther (Sdp. 40–60°) umkristallisiert, 15 g (55% d.Th.) lange, gelbe Spieße vom Schmp. 89°.

C₉H₆N₂O (158.2) Ber. C 68.35 H 3.82 N 17.71 Gef. C 67.64 H 3.62 N 17.38

Benzocyclobuten-carbonsäure-(1) (III) durch Belichtung: Belichtung mit Tauchlampen war bei II nicht möglich, da sich auf der Brennzonenzone rasch ein undurchlässiger Beschlag bildete. Wir benutzten daher eine Glaswanne, die durch eine Quarzplatte abgedeckt und mit Rührer, Thermometer, Stickstoffspülung und Kühlschlange versehen war. Ein S-700-Quarzbrenner mit Reflektor war etwa 20cm darüber angebracht. Um den Verlauf der Belichtung zu verfolgen, wurde der Stickstoff des Diazoketons in einer Probe durch 50-proz. H₂SO₄ freigesetzt und volumetrisch gemessen. In zahlreichen Versuchen wurde der Einfluß von Temperatur, Lösungsmittel, Belichtungsdauer usw. geprüft. Nachstehende Bedingungen erwiesen sich als optimal.

8 g II wurden in 660ccm Tetrahydrofuran/Wasser (5:1) gelöst und bei 20° während 5 bis 6 Stdn. zu etwa 80% ausbelichtet. Tetrahydrofuran wurde auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit gesättigter NaHCO₃-Lösung mehrmals ausgeschüttelt. Der Auszug schied auf Ansäuern mit Salzsäure ein gelbbraunes Öl ab, das in Äther aufgenommen und getrocknet wurde. Nach Abdampfen des Äthers, zuletzt i.Vak., blieb ein zähflüssiger Rückstand, der mit Petroläther (Sdp. 40–60°) durch Erwärmen unter Rückfluß mehrmals ausgezogen wurde. Nach Abdampfen des Petroläthers erhielt man eine schwach gelbliche, kristallisierende Rohsäure in etwa 25-proz. Ausbeute. Nach Umkristallisieren aus Wasser schmolzen die farblosen Nadeln von III bei 75°. In reinem Zustand ist die Verbindung gut haltbar.

C₉H₈O₂ (148.2) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 72.83 H 5.58

Äquiv.-Gew. (mit *n*/₁₀ NaOH gegen Phenolphthalein in Methanol/Wasser titriert) 149.5

Mol.-Gew. (RAST) 154

Doppelbindungszahl (Mikrohydrierung nach KUHN-ROTH mit PtO₂ in Eisessig) 3.08

2-Diazo-tetralon-(1): 3.15 g *2-Oximino-tetralon-(1)*¹⁰⁾, wie oben behandelt, gaben 1.77 g (57% d.Th.) rohes Diazoketon, Schmp. 52°. Nach Umkrist. aus Petroläther gelbe Kristalle vom Schmp. 52–53°.

C₁₀H₈N₂O (172.2) Ber. C 69.75 H 4.68 N 16.27 Gef. C 69.80 H 4.79 N 17.09

Belichtung von 1.77 g rohem Diazoketon in 100ccm Tetrahydrofuran/Wasser (5:1) mit Tauchlampe S 81, Aufarbeitung wie oben, gab 0.59 g (35% d.Th.) Rohsäure. Nach Umkrist. aus Wasser Schmp. 59°. Der Misch-Schmp. mit einem durch Carboxylierung von Inden und Hydrierung der Indencarbonsäure dargestellten Präparat war ohne Depression.

Bicyclo-[0.2.4]-octan-carbonsäure-(7) (IV)

a) *Durch Hydrierung von III*: 1.25 g PtO₂ (frisch bereitet) wurden in 20ccm Eisessig vorhydriert, dann 0.5 g III in weiteren 20ccm zugegeben. Die Wasserstoff-Aufnahme war nach 1 Stde. mit 280ccm = 3 Moll. beendet. Die Lösung wurde mit der doppelten Menge Wasser

⁹⁾ S. GABRIEL und R. STELZNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2604 [1896]; W. STEINKOPF und R. BESSARITSCH, ebenda **47**, 2391 [1914].

¹⁰⁾ F. STRAUS und W. EKHard, Liebigs Ann. Chem. **444**, 163 [1925].

verdünnt, ausgeäthert und der Äther i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand gab, aus Wasser umkrist., farblose dünne Blättchen vom Schmp. 80°.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.74 H 9.16

Mol.-Gew. (RAST) 156.5

Äquiv.-Gew. (NaOH gegen Phenolphthalein) 156

b) Aus *Bicyclo-[0.2.4]-octen-(7)* (V): In 4.43 g *Bicycloocten*⁶⁾ wurde 6 Stdn. bei 0–10° trockener Bromwasserstoff eingeleitet. Aufnahme 3.0 g statt 3.34 g. Das Produkt wurde 3 mal über eine 10-cm-Raschig-Kolonnen destilliert. Ausb. 6.4 g (82% d. Th.), Sdp.₁₂ 78°.

$C_8H_{13}Br$ (189.1) Ber. C 50.78 H 6.92 Gef. C 51.23 H 7.03

Aus 3.2 g 7-Brom-bicyclo-[0.2.4]-octan und 0.5 g Mg wurde in üblicher Weise die Grignard-Verbindung bereitet. Nach Abkühlen auf –12° wurde trockenes CO₂ eingeleitet. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde mit H₂SO₄ zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt und mit NaHCO₃ ausgezogen. Die Auszüge schieden beim Ansäuern ein farbloses Öl ab, das in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert wurde. Sdp.₁ 101°, n_D^{25} : 1.4855. Ausb. 40% d. Th. Halogenfrei. Geruch und IR-Spektrum ähnlich wie bei dem unter a) erhaltenen Produkt.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.30 H 9.17

Benzocyclobuten-carbonsäure-(1) (III) aus *Benzocyclobuten*: 12 g *Benzocyclobuten*²⁾, 120 ccm CCl₄, 21.6 g *N-Brom-succinimid* und 1.2 g Benzoylperoxyd (in 5 ccm CHCl₃ gelöst zugegeben) wurden zum Rückfluß erhitzt und beim Einsetzen der Reaktion die Heizung abgestellt. Die Reaktion ging in 10 Min. zu Ende. Das Succinimid wurde abgesaugt und das Filtrat durch Destillation aufgearbeitet: 12 g (57% d. Th.) *I-Brom-benzocyclobuten* (VI)⁷⁾, Sdp.₁ 55–59°, n_D^{25} : 1.5945.

Aus 4.02 g *I-Brom-benzocyclobuten* und 0.7 g Mg wurde in üblicher Weise die Grignard-Verbindung hergestellt und wie bei IV unter b) mit CO₂ umgesetzt: 1.7 g (53% d. Th.) Säure, nach Umkrist. aus Wasser Schmp. 75°. Der Misch-Schmp. mit der durch Belichtung von II bereiteten *Säure III* zeigte keine Depression, die IR-Spektren waren identisch.

I-Amino-benzocyclobuten (VII), *Atropasäure* (VIII): Eine Lösung von 1 g III in 20 ccm CHCl₃ wurde mit 6.9 ccm konz. Schwefelsäure unterschichtet. Durch anteilweises Einbringen von 4.8 g NaN₃ unter lebhaftem Rühren hielt man die Temp. bei 35–40°. Anschließend wurde 1 Stde. nachgerührt. Die saure Lösung wurde alkalisch gemacht und der basische Anteil (55%) wie üblich aufgearbeitet. Aus äther. Lösung ließ sich das Amin mit Pikrinsäure fällen, das Pikrat zeigte nach Umkrist. aus Alkohol/Wasser den Schmp. 208°.

$C_8H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (348.3) Ber. C 48.28 H 3.47 N 16.08 Gef. C 48.39 H 3.53 N 16.09

Ferner wurde ein *p*-Nitrobenzoyl-Derivat vom Schmp. 162° (aus Alkohol/Wasser) dargestellt.

$C_{15}H_{12}N_2O_3$ (286.3) Ber. C 67.15 H 4.51 Gef. C 66.81 H 4.56

Aus den nichtbasischen Anteilen konnten durch Ausziehen mit NaHCO₃ usw. 120 mg (12% d. Th.) *Atropasäure* (VIII) vom Schmp. 107° isoliert werden. Misch-Schmp. mit einer authent. Probe zeigte keine Depression.

Unabhängig vom Schmidtschen Abbau wurde die Ringaufsprengung folgendermaßen erreicht: III wurde mit konz. Schwefelsäure 20 Min. bei 60° behandelt, dann alkalisch gemacht und über Nacht bei 20° stehengelassen. Isolierung der *Atropasäure* wie oben.

Benzocyclobuten-carbonsäure-(1)-methylester (IX): 8 g II wurden in 750 ccm absol. Methanol 8 Stdn., wie oben beschrieben, belichtet. Das Methanol wurde i. Vak. über eine Kolonne

abgezogen und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 2.4 g (29% d.Th.). *IX* vom Sdp._{0,5} 64°, n_D^{21} : 1.5330. Verseifung mit konz. Salzsäure gab III.

$C_{10}H_{10}O_2$ (162.2) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 73.88 H 6.35

Dimethyl-benzocyclobutenyl-(1)-carbinol (X): Aus 8.3 g *Methyljodid* und 1.42 g Mg wurde wie üblich die Grignard-Verbindung bereitet und 4.74 g *IX* in 20ccm Äther tropfenweise zugegeben. Nach Abklingen der Reaktion wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, mit kalter Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt, getrocknet, abgedampft und der Rückstand destilliert. Ausb. 2.95 g (63% d.Th.) *X* vom Sdp._{0,5} 58–59°, n_D^{23} : 1.5300.

$C_{11}H_{14}O$ (162.2) Ber. C 81.44 H 8.70 Gef. C 81.43 H 8.82

Acetat (XII): 1.5 g *X*, 25ccm Eisessig und 2.5ccm konz. Salzsäure wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, der Eisessig i. Vak. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert (zur Abtrennung von Spuren Chlorid ist mehrmalige Destillation erforderlich). *XII* siedet bei 79–80°/0.8 Torr.

$C_{13}H_{16}O_2$ (204.3) Ber. C 76.44 H 7.90 Gef. C 76.99 H 8.07

Chlorid (XIII): 2.15 g *X* wurden mit 110 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt. Aufarbeitung durch Destillation gab ein unreines Chlorid vom Sdp._{0,5} 52°.

Diphenyl-benzocyclobutenyl-(1)-carbinol (XI): Die Grignard-Verbindung aus 5.2 g *Brombenzol* und 0.8 g Mg wurde mit 2.6 g *IX* wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Beim Abdampfen des Äthers blieb ein Rückstand, der mit Petroläther ausgekocht wurde. Nach Abdampfen des Petroläthers und Umkrist. aus Alkohol 1.7 g (40% d.Th.), Schmp. 119°.

$C_{21}H_{18}O$ (286.4) Ber. C 88.08 H 6.34 Gef. C 87.81 H 6.51

[*Naphtho-1'.2':2.3-cyclobuten*]-carbonsäure-(1) (*XV*): 5.7 g 4.5-Benzindanon-(3)¹¹⁾ wurden in 10ccm Äthanol mit 4.1 g *Isobutylnitrit* und 0.85 ccm konz. Salzsäure behandelt, das ausgefallene Isonitroso-keton abgesaugt und gewaschen: 5.3 g (80% d.Th.). Schmp. 219° (Zers.) (aus Äthanol).

$C_{13}H_9NO_2$ (211.2) Ber. C 73.92 H 4.30 N 6.63 Gef. C 73.89 H 4.30 N 6.51

Die Diazoverbindung wurde, wie bei II beschrieben, mit etwas größerem Alkaliüberschuß, dargestellt. Rohausb. 65% orangegelbe Kristalle, Schmp. 102° (Zers.) (aus Petroläther).

$C_{13}H_8N_2O$ (208.2) Ber. C 74.99 H 3.87 N 13.46 Gef. C 75.15 H 4.25 N 14.16

11 stdg. Belichten von 10 g Diazoverbindung in 820ccm Tetrahydrofuran/Wasser (5:1) bei 20° (80% Ausbelichtung) und Aufarbeitung wie bei III gab 0.5 g (7% d.Th.) *Säure XV*, Schmp. 139° (aus Wasser).

$C_{13}H_{10}O_2$ (198.2) Ber. C 78.77 H 5.09 Gef. C 78.33 H 5.09

4'.5'-Trimethylen-[benzo-1'.2':2.3-cyclobuten]-carbonsäure-(1) (*XVII*): 30 g *symm.-Hydrindacenon-(1)*¹²⁾ (*XVI*) in 300ccm Äthanol wurden mit 30 g *Isopropylnitrit* und 6ccm konz. Salzsäure versetzt, das ausgefallene Isonitrosoketon abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. 35.5 g (85% d.Th.), Schmp. 202° (Zers.).

$C_{12}H_{11}NO_2 \cdot H_2O$ (219.2) Ber. C 65.75 H 5.94 N 6.39 Gef. C 65.71 H 5.85 N 6.50

Darstellung des Diazoketons wie bei II beschrieben. Ausb. 46% d.Th., Schmp. 132° (Zers.).

$C_{12}H_{10}N_2O$ (198.2) Ber. C 72.71 H 5.09 N 14.14 Gef. C 72.28 H 5.44 N 14.78

¹¹⁾ G. BADDELEY, G. HOLT, S. M. MAKAR und M. G. IVINSON, J. chem. Soc. [London] 1952, 3607.

¹²⁾ R. T. ARNOLD und E. RONDESTVEDT, J. Amer. chem. Soc. 67, 1266 [1945].

10.6 g Diazoketon wurden in 900ccm Tetrahydrofuran/Wasser (5:1) innerhalb 10 Stdn. zu 80 % ausbleichtet. Aufarbeitung wie bei III beschrieben. 1.3 g (16 % d. Th.) an *Säure XVII*, Schmp. 133–134°.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.94 H 6.84

*Belichtung von Diazo-acenaphthenon (XVIII)*¹³⁾: 8.04 g XVIII wurden in 660ccm Tetrahydrofuran/Wasser (5:1) bei 20° in 12½ Stdn. zu 80 % ausbleichtet. Aufarbeitung wie oben. Der Hydrogencarbonat-Auszug gab nur 0.22 g Harz. Auszüge mit Carbonat und NaOH gaben nach Ansäuern wenig *Acenaphthen-chinon*. Abdampfen der Ätherlösung und Digerieren des Rückstands mit wenig Äther gab weiteres *Acenaphthen-chinon*, zusammen 2.2 g (27 % d. Th.).

¹³⁾ L. BEREND und J. HERMS, J. prakt. Chem. [2] 60, 16 [1899].

LEOPOLD HORNER und HERMANN OEDIGER¹⁾

Phosphororganische Verbindungen, XV²⁾

Darstellung einiger neuer Phosphin- und Arsinalkylene

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 2. Dezember 1957)

Triphenylphosphindichlorid und Triphenylarsindichlorid reagieren mit Malonester, Cyanessigester, Malonsäuredinitril und Bis-benzolsulfonyl-methan in Gegenwart von Triäthylamin zu beständigen Derivaten des Triphenylphosphinmethylens bzw. Triphenylarsinmethylens. Aus Phenylnitromethan, Triphenylphosphindichlorid und Triphenylphosphin entsteht (über Benzonitriloxyd als Zwischenprodukt) Benzonitril. Die UV-Spektren der dargestellten Verbindungen werden diskutiert.

G. WITTIG hat sich in jüngerer Zeit in zwei zusammenfassenden Darstellungen über „Ursprung und Entwicklung in der Chemie der Phosphinalkylene“ geäußert^{3, 4)}. Bekanntlich gewinnen Vertreter dieser Stoffklasse als Olefinierungsmittel eine zunehmende Bedeutung für die präparative organische Chemie. Es fällt jedoch auf, daß Stabilität und Olefinierungsvermögen sich gegenseitig auszuschließen scheinen. Triphenylphosphin-diphenylmethylen⁵⁾, Triphenylphosphin-fluorenylid^{6–8)} und Triphenylphosphin-cyclopentadienyld⁹⁾ sind Verbindungen, die lagerbeständig sind,

¹⁾ Auszug aus der Dissertat., Univ. Mainz 1958.

²⁾ XIV. Mitteil.: L. HORNER und B. NIPPE, Chem. Ber. 91, 67 [1958].

³⁾ Angew. Chem. 68, 505 [1956].

⁴⁾ Festschrift Prof. Dr. ARTHUR STOLL, Verlag Birkhäuser, Basel 1957.

⁵⁾ H. STAUDINGER und J. MEYER, Helv. chim. Acta 2, 635 [1919].

⁶⁾ L. PINCK und G. HILBERT, J. Amer. chem. Soc. 69, 723 [1947].

⁷⁾ L. HORNER und E. LINGNAU, Liebigs Ann. Chem. 591, 135 [1955].

⁸⁾ J. MEYER, Helv. chim. Acta 40, 1052 [1957].

⁹⁾ F. RAMIREZ und ST. LEVY, J. org. Chemistry 21, 488 [1956]; F. RAMIREZ und ST. LEVY, J. Amer. chem. Soc. 79, 67 [1957].