

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

91. Jahrg. Nr. 5

S. 895—1132

GEORG WITTIG und ERHARD KNAUSS

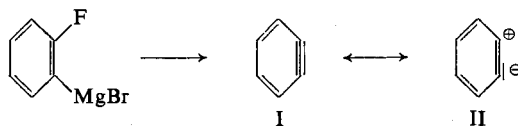
Dehydrobenzol und Cyclopentadien

Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Tübingen und Heidelberg

(Eingegangen am 25. Januar 1958)

Das bei der GRIGNARD-Reaktion von *o*-Fluor-brombenzol intermediär entstehende Dehydrobenzol vereinigte sich mit Cyclopentadien im Sinne einer Diensynthese zum Kohlenwasserstoff V, dessen Struktur bewiesen wurde. Das im Zuge der Konstitutionsermittlung hergestellte Diazomethan-Addukt IXa ließ sich beim Erhitzen mit Kupferpulver in das desmotrope Pyrazolin IXb umlagern. Der dienophile Charakter des Dehydrobenzols gab sich auch im Verhalten gegenüber Tetraphenyl-cyclopentadienon zu erkennen, das bei der Anlagerungsreaktion unter Kohlenoxydabspaltung 1.2.3.4-Tetraphenyl-naphthalin lieferte.

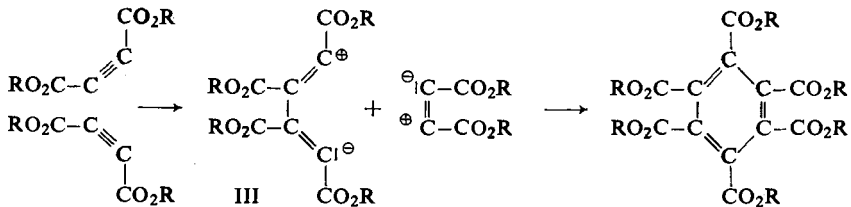
Die Umsetzung von *o*-Fluor-brombenzol mit Magnesium in Tetrahydrofuran verlief wie eine normale GRIGNARD-Reaktion unter Wärmeentwicklung und lieferte neben einer glasartigen Masse Triphenylen in 20-proz. Ausbeute. Anscheinend bildete sich zunächst *o*-Fluor-phenyl-magnesiumbromid, das unter Abspaltung von Magnesiumfluoridbromid in Dehydrobenzol (I) überging:



I, das vereinfachend mit einer Dreifachbindung formuliert ist, polymerisierte sich dann u. a. zum nachgewiesenen Triphenylen¹⁾.

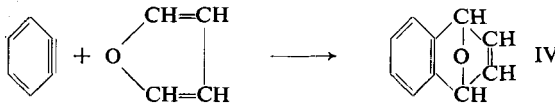
¹⁾ Vgl. H. GILMAN und R. D. GORSICH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2217 [1956]; **79**, 2625 [1957]; A. LÜTTRINGHAUS und K. SCHUBERT, Naturwissenschaften **42**, 17 [1955]; K. SCHUBERT, Dissertat. Univ. Halle/S. 1950; W. E. BACHMANN und H. T. CLARKE, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2089 [1927].

Für die Auffassung, daß eine derartige Selbstaddition über die *dipolare Grenzform II* verläuft, spricht die Trimerisation des *Acetylen-dicarbonesters* in Pyridin zum *Mellitsäureester*²⁾.



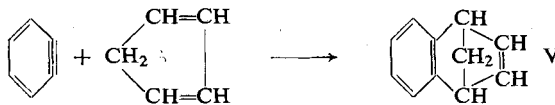
In diesem Falle konnte das intermediär auftretende Zwitterion III in Form eines labilen Adduktes isoliert werden, das den ionogenen Charakter der offenen Kette noch erkennen läßt.

Die daraus sich ergebende Konsequenz, daß I kurzlebig existiert und wie Acetylen-dicarbonester als dienophile Komponente reagieren muß, führte G. WITTIG und L. POHMER³⁾ zu der folgenden Testreaktion:

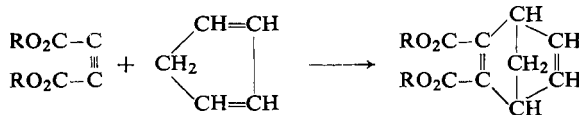


Das erwartete *Endoxyd IV* ließ sich aus *o*-Fluor-brombenzol mit Magnesium in Tetrahydrofuran bei Anwesenheit von *Furan* in 56-proz. Ausbeute gewinnen; beim Mol.-Verhältnis 1:1 der Partner Fluorbrombenzol und Furan sank die Ausbeute an IV auf 34%.

Als man analog auf entstehendes Dehydrobenzol *Cyclopentadien* einwirken ließ, erhielt man bereits beim Mol.-Verhältnis 1:1 das zugehörige Addukt V in einer Ausbeute von 65%⁴⁾; daneben eine geringe Menge (1%) *Triphenylen*:



Dieser Vorgang steht in Analogie zu der besonders glatt verlaufenden Anlagerung von *Acetylen-dicarbonester* an *Cyclopentadien*⁵⁾:



²⁾ O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **498**, 16 [1932]; **505**, 103 [1933]; **510**, 87 [1934]; **525**, 73 [1936]; vgl. R. PUMMERER und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2569 [1938], **72**, 1625 [1939].

³⁾ Chem. Ber. **89**, 1334 [1956].

⁴⁾ Ein Überschuß an Cyclopentadien ist unvorteilhaft, da sich das zugleich entstehende *Dicyclopentadien* mit seinem Sdp.₁₄ 58–60° nur schwer von V abtrennen läßt.

⁵⁾ O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **490**, 236 [1931].

Daß Cyclopentadien leichter als Furan die Diensynthese eingeht, entspricht den bislang gemachten Erfahrungen⁶⁾. Die Aktivitätsabstufung ist darauf zurückzuführen, daß Furan auf Grund der Resonanz zwischen den π -Elektronen der C=C-Bindungen und einem nichtanteiligen Dublett am Sauerstoff ein quasiaromatisches System ausbildet.

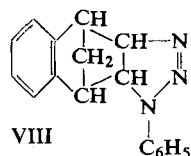
Aus demselben Grunde sollte sich die Dienaktivität auch beim Cyclopentadien vermindern, wenn man den *metallierten* Kohlenwasserstoff einsetzt, da hier das freiwerdende Carbeniat-Dublett mit den π -Elektronen der beiden C=C-Bindungen eine Aromatisierung ermöglicht. Als man zur Prüfung *Cyclopentadienyl-magnesiumbromid* mit *o*-Fluor-brombenzol (Mol.-Verhältnis 1:1) und Magnesium in Tetrahydrofuran umsetzte, sank die Ausbeute an V auf 21%, während die Ausbeute an Triphenylen auf 10% anstieg⁷⁾. Angesichts der geringeren Additionsbereitschaft des durch Anionisierung aromatisierten Cyclopentadiens rückte jetzt die Trimerisierung des Dehydrobenzols in den Vordergrund.

Daß die bei 87–89°/15 Torr siedende Verbindung tatsächlich das angenommene *1,4-Methyleno-1,4-dihydro-naphthalin* (V) ist, und daß ihr nicht die isomeren Strukturen VI oder VII zukommen, war noch zu beweisen:



Der ungesättigte Charakter der fraglichen Verbindung ergibt sich aus der raschen Entfärbung von Kaliumpermanganat in Aceton und von Brom in Chloroform. Im letzteren Falle wurde die einer Äthylen-Bindung entsprechende Menge Brom verbraucht und in 97-proz. Ausbeute ein *Dibromid* vom Schmp. 77–77,5° erhalten. Weiterhin wurde bei der Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel rasch die einer Doppelbindung entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen und als Hydrierungsprodukt (80%) eine bei 78–79°/12 Torr siedende Flüssigkeit isoliert, die unter 0° kristallin erstarrte und den Schmelzpunkt –5.5 bis –4.5° besaß. Mit dem Nachweis nur *einer* aktiven Doppelbindung im Addukt schied die mögliche Strukturformel VI aus.

Einen ersten Hinweis, welche der beiden verbleibenden Formeln V und VII zutrifft, lieferte die Umsetzung des Adduktes mit *Phenylazid*, das nach K. ALDER und Mitarbeitern⁸⁾ ein Reagenz auf Doppelbindungen im gespannten Ringssystem darstellt. Bei der rasch erfolgenden Anlagerung isolierte man in 98-proz. Ausbeute eine kristallisierte Verbindung vom Schmp. 164–164,5° (Zers.), der die Summenformel C₁₇H₁₅N₃ zukam. Danach ist wahrscheinlich gemacht, daß ursprünglich das Bicycloheptadien-System⁹⁾ V und nicht das weniger gespannte



⁶⁾ Vgl. K. ALDER, *Experientia* [Basel], Suppl. II, 105 [1955].

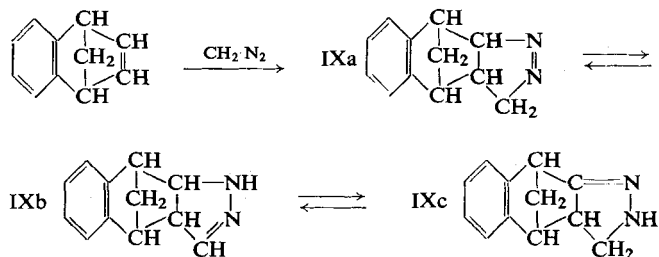
⁷⁾ Die weiterhin in Spuren isolierte Verbindung C₁₁H₉F vom Schmp. 104–105° dürfte *o*-Fluor-cyclopentadienyl-benzol sein.

⁸⁾ K. ALDER, G. STEIN und W. FRIEDRICHSEN, *Liebigs Ann. Chem.* **501**, 1 [1933]; K. ALDER und G. STEIN, ebenda **485**, 211 [1931].

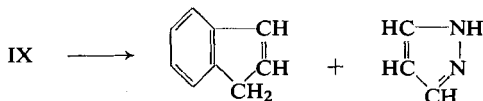
⁹⁾ Der Grundkörper, das *Bicyclo-[1.2.2]-heptadien-(2.5)* ist kürzlich dargestellt worden; vgl. L. SCHMERLING, J. P. LUVISI und R. W. WELCH, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2819 [1956].

Cyclopenten-Derivat VII vorgelegen hatte und daß dem Phenylazid-Addukt die Struktur VIII zukommt.

Die große Reaktionsbereitschaft der Doppelbindung in der Molekel des Dehydrobenzol-Cyclopentadien-Adduktes äußerte sich auch gegenüber *Diazomethan*, wobei in 81-proz. Ausbeute das bei 84.5–85° schmelzende *Pyrazolin IX* entstand:

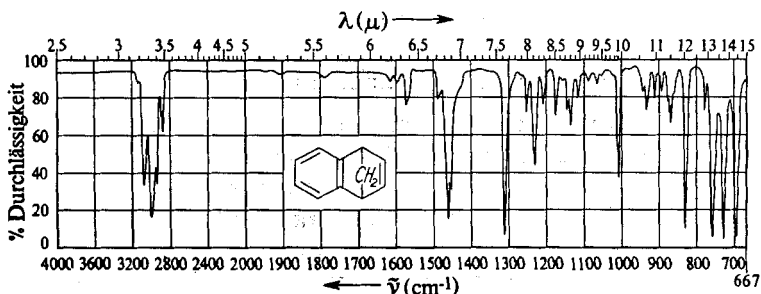


Aufschlußreich für das zur Debatte stehende Strukturproblem war das Verhalten von IX beim Erhitzen; während das Pyrazolin bei 200° noch stabil war und bei der Hochvakuumdestillation unzersetzt überging, zerfiel es bei 250° in *Inden* (67%) und *Pyrazol* (60%):



Damit ist auch die Formulierung des Dehydrobenzol-Cyclopentadien-Adduktes endgültig zugunsten von V entschieden.

Hiermit im Einklang steht auch sein IR-Spektrum¹⁰⁾ (Abbild. 1):

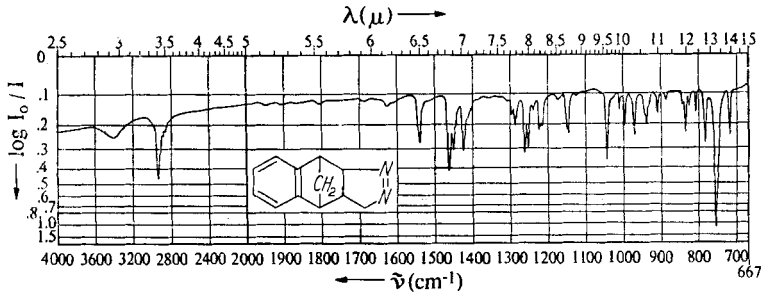


Abbild. 1. IR-Spektrum von 1,4-Methyleno-1,4-dihydro-naphthalin (V)

Zwischen 13 und 13.5 μ tritt eine starke Bande auf, die für *o*-disubstituiertes Benzol spricht. Die weitere Bande bei 14.3–14.4 μ liegt an der Stelle, an der sowohl monosubstituiertes Benzol wie auch die Deformationsschwingungen von *cis*-Äthylen-

¹⁰⁾ Für die Aufnahme des Spektrums mit einem Leitz-IR-Spektrographen und für die Auswertung sei Herrn Dr. VON DIETRICH, Heidelberg, gedankt. Alle Aufnahmen, sofern nicht besonders vermerkt, wurden mit KBr-Preßlingen durchgeführt.

systemen eine Absorption zeigen. Im vorliegenden Falle ist die Bande der isolierten *cis*-Doppelbindung von V zuzuschreiben, da sie bei der Addition von Diazomethan zum Pyrazolin IX verschwindet, während die Bande des *o*-disubstituierten Benzols erhalten bleibt (Abbild. 2):



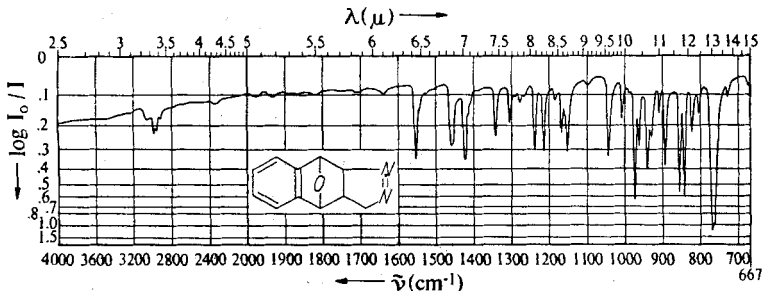
Abbild. 2. IR-Spektrum von 4,9-Methyleno-3a,4,9,9a-tetrahydro-naphtho[2,3]pyrazol (IX) (in Chloroform¹¹⁾)

Durch das letztere Spektrum konnte auch entschieden werden, welche der tautomeren Formen IXa, IXb und IXc zutrifft; die für eine NH-Schwingung charakteristische Bande um 3 μ fehlt, so daß mit Sicherheit gesagt werden kann, daß das Pyrazolin ausschließlich als IXa vorliegt.

In diesem Zusammenhang wurde auch eine analog mögliche Tautomerie bei dem bereits von G. WITTIG und L. POHMER³⁾ hergestellten Addukt:



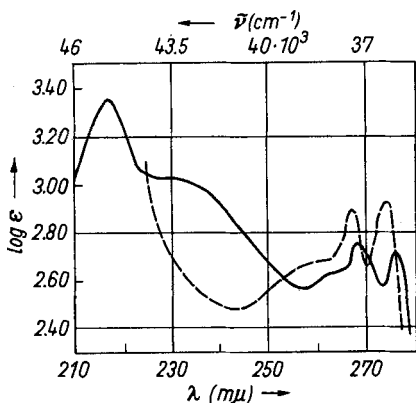
zugunsten von Xa entschieden, da auch hier im IR-Spektrum die NH-Valenzschwingung um 3 μ fehlt¹¹⁾ (Abbild. 3).



Abbild. 3. IR-Spektrum von 4,9-Oxido-3a,4,9,9a-tetrahydro-naphtho[2,3]pyrazol

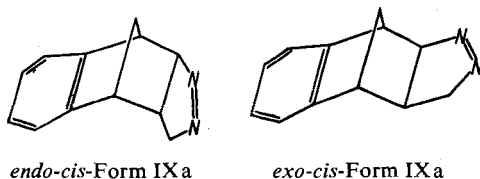
¹¹⁾ Das Spektrum wurde mit einem IR-Spektrographen Perkin-Elmer aufgenommen; dafür und für die Diskussion sei Herrn Dr. E. BIEKERT, Tübingen (jetzt München), gedankt.

Das UV-Spektrum des Adduktes V zeigt in Übereinstimmung mit dessen Struktur eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des *1.4-Dihydro-naphthalins*, wie aus Abbild. 4 hervorgeht.



Abbild. 4
UV-Spektrum von
1.4-Methyleno-1.4-dihydro-
naphthalin
(in Cyclohexan) (—) und von 1.4-Dihydro-
naphthalin¹²⁾
(in Hexan) (---)

Bezüglich der Konfiguration der aus V erhaltenen Anlagerungsverbindungen ist anzunehmen, daß das zugehörige *Dibromid* das *trans*-Isomere ist, da sich Brom nach dem elektrophilen Reaktionschemismus an die C=C-Bindung in *trans*-Stellung addiert, während die *cis*-Anlagerung von Phenylazid und Diazomethan die zwei Möglichkeiten einer *exo*- und *endo-cis*-Form vorhersehen läßt. Nach K. ALDER und H. WIRTZ¹³⁾, die der Verbindung V analoge bicyclische Systeme untersuchten, dürften in unseren Fällen jeweilig die *exo-cis*-Formen bevorzugt sein:



Beim Phenylazid-Addukt ist die *exo-cis*-Form um so wahrscheinlicher, als dem Kalottenmodell zufolge die freie Drehbarkeit des Phenylkerns um die C—N-Achse bei der *endo-cis*-Form stark behindert wäre. Beide Anlagerungsverbindungen sollten sich in optische Antipoden zerlegen lassen, da eine Molekularasymmetrie vorliegt.

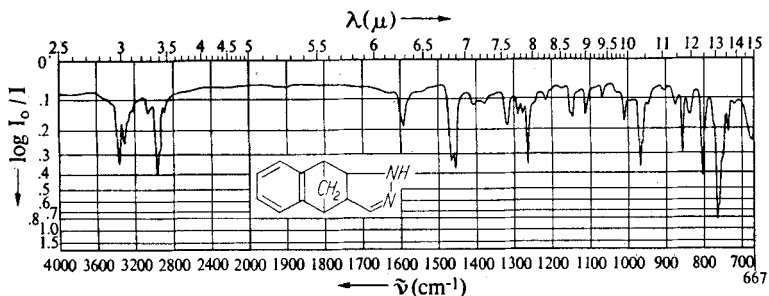
Während sich, wie erwähnt, das Pyrazolin IXa noch bei 200° — von einer geringfügigen Pyrazol-Abspaltung (2%) abgesehen — als stabil erwies, beobachtete man bei der gleichen Temperatur in Gegenwart von Naturkupfer C einen anderen Reaktionsverlauf. Bei der anschließenden Hochvakuumdestillation isolierte man neben 2% Pyrazol als Hauptprodukt eine bei 102—105° schmelzende Verbindung, die ein *Isomeres des Pyrazolins IXa* darstellt. Während sie in festem Zustand beständig war, verharzte sie im Gegensatz zu XIa in Lösung innerhalb weniger Stunden. Damit im

¹²⁾ R. A. MORTON und A. J. A. DE GOUVEIA, J. chem. Soc. [London] 1934, 916.

¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. 601, 138 [1956].

Zusammenhang steht, daß das Umlagerungsprodukt bei 250° wie IXa, aber mit geringeren Ausbeuten, in *Pyrazol* (36%) und *Inden* (42%) zerfiel.

Daß bei der thermischen Isomerisation von IXa das Pyrazolin-Desmotrope IXb (oder weniger wahrscheinlich IXc) entstanden war, belegt dessen IR-Spektrum¹¹⁾ (Abbild. 5):

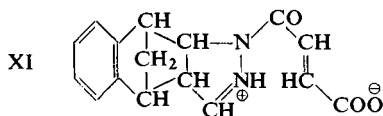


Abbild. 5. IR-Spektrum von
4.9-Methyleno-3a.4.9.9a-tetrahydro-naphtho[2.3]pyrazol (IX b)

Es zeigt Banden bei 2.96 und 3.01 μ , die mit Sicherheit von einer NH-Valenzschwingung herrühren.

Beide desmotrope Formen lieferten bei Einwirkung von Maleinsäureanhydrid dieselbe Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O_3$ vom Schmp. 187–188° (Zers.); aber mit dem Unterschied, daß sich das Pyrazolin IXb rasch, IXa dagegen erst im Laufe von 7 Tagen praktisch vollständig (92%) umsetzte. In diesem Zusammenhang wurde auch das *Oxido-Diazomethan-Addukt* Xa mit Maleinsäureanhydrid vereinigt, wobei sich in langsamer Reaktion (in 5 Tagen) die entsprechende Verbindung (97%) $C_{15}H_{12}N_2O_4$ vom Schmp. 180–181° (Zers.) bildete.

Aus der Identität der Maleinsäureanhydrid-Produkte von IXa und IXb mit der mutmaßlichen Struktur XI¹⁴⁾:



folgt, daß die langsame Umsetzung von IXa von der geschwindigkeitsbestimmenden Tautomerisation zu IXb diktiert wird, das sich dann rasch mit dem Säureanhydrid vereinigt. Ungeklärt bleibt noch die Verharzung von IXb, die wohl auf eine Polymerisation zurückgeht.

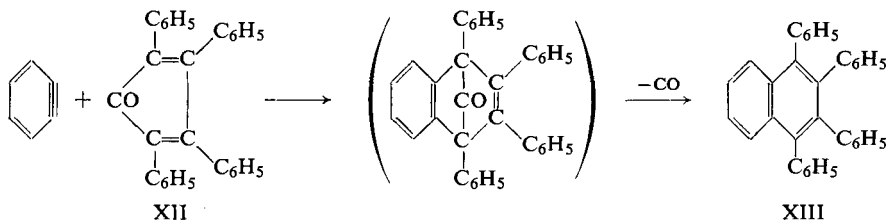
Bei der Bildung des Adduktes V aus Dehydrobenzol und Cyclopentadien ist bemerkenswert, daß das primär anzunehmende *o*-Fluor-phenyl-magnesiumbromid das Cyclopentadien nicht in das sonst mit Grignard-Verbindungen leicht entstehende Cyclopentadienyl-magnesiumbromid verwandelt. Der hier unerwartete Verlauf muß darauf zurückgeführt werden, daß die intramolekulare Magnesiumbromidfluorid-

¹⁴⁾ Das IR-Spektrum von XI und seine Deutung findet man in der Dissertat. E. KNAUSS, Univ. Tübingen 1957.

Abspaltung zum Dehydrobenzol I so rasch vor sich geht, daß eine Metallierung – wenn überhaupt – nur in untergeordnetem Maße erfolgt.

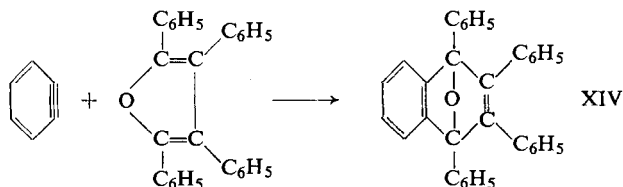
Da dieser Befund ein gewichtiges Argument für das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol darstellt, wurde auch das Verhalten von *Tetraphenyl-cyclopentadienon* (Tetracyclon) (XII) gegenüber dem Umsetzungsprodukt von *o*-Fluor-brombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran studiert, zumal das Keton XII mit Phenylmagnesiumbromid in normaler Grignard-Reaktion das zugehörige Carbinol¹⁵⁾ bildet. Die Aufarbeitung des Ansatzes lieferte außer Harzen und 1% *2,2'*-Difluor-diphenyl¹⁶⁾ in 17-proz. Ausbeute einen Kohlenwasserstoff C₃₄H₁₄ vom Schmp. 204–204,5°.

Es handelt sich dabei wohl um *1.2.3.4-Tetraphenyl-naphthalin* (XIII), das im Zuge der DIELS-ALDER-Addition von Dehydrobenzol an Tetracyclon:



unter Kohlenoxyd-Abspaltung entstanden war. Dieser der Aromatisierungstendenz zum Naphthalinsystem zuzuschreibende Vorgang entspricht der bereits bekannten Erfahrung, daß auch bei den Diensynthesen des Tetracyclons mit Acetylderivaten die primär entstehenden Endocarbonylverbindungen in der Regel nicht faßbar sind, da sie ebenfalls Kohlenmonoxyd abspalten¹⁷⁾.

Die Konstitutionsbestimmung von XIII gründet sich darauf, daß das aus *Tetraphenyl-furan* mit *o*-Fluor-brombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran in 84-proz.



Ausbeute erhältliche Addukt XIV bei der Zinkstaub-Destillation ebenfalls *Tetraphenyl-naphthalin* (Mischprobe) lieferte.

15) C. F. H. ALLEN und J. A. VAN ALLAN, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1384 [1943].

16) Das *2,2'*-Difluor-biphenyl entstand als Hauptprodukt (41%) bei der Umsetzung von *o*-Fluor-brombenzol mit Magnesium in Tetrahydrofuran bei Anwesenheit von *Hexachlor-cyclopentadien*, das bekanntlich ein aktives Dien ist (vgl. E. A. PRILL, J. Amer. chem. Soc. **69**, 62 [1947]). Da diese Verbindung bereits allein mit Magnesium unter Bildung von schwarzen, schwerlöslichen Polykondensaten reagierte, dürfte die Klärung des Vorganges große Schwierigkeiten bereiten.

17) Vgl. W. DILTHEY und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1627 [1933]; **67**, 1959 [1934]; C. F. H. ALLEN und L. J. SHEPS, C. **1935** I, 1230; Canad. J. Res. **11**, 171 [1934].

Im Hinblick auf die hier beschriebenen Dienreaktionen dürfte mit einer gewissen Berechtigung ausgesagt werden, daß die bei Umsetzung von *o*-Dihalogen-benzolen mit Metallen primär entstehenden Halogen-metall-benzole mehr oder weniger rasch Metallhalogenid abspalten, und daß erst über eine Folgestufe, deren Formulierung im Sinne von I noch weiterer Sicherung bedarf, die Dienadditionen ablaufen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT dankt der eine von uns (E. K.) für das gewährte Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Umsetzungen von *o*-Fluor-brombenzol und Magnesium mit Cyclopentadien

o-Fluor-brombenzol und Magnesium in Tetrahydrofuran: Zu 0.5 g (22 mGrammatom) Magnesium-Spänen wurden unter Stickstoff 5 ccm einer Lösung von 3.5 g (20 mMol) *o*-Fluor-brombenzol¹⁸⁾ vom Sdp.₁₂ 45° in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran gegeben. Nach Anspringen der Grignard-Reaktion ließ man die restliche Lösung in dem Maße unter Rühren zutropfen, daß das Solvens in gelindem Sieden blieb; man kochte die Mischung noch etwa 90 Min. und ließ sie dann über Nacht stehen. Nach Dekantieren von abgeschiedenen Kristallen (vermutlich Magnesiumbromidfluorid) zog man das Tetrahydrofuran i. Vak. ab, nahm den harzigen Rückstand in 2 *n* HCl und Äther auf, wusch die Magnesiumsalz-Kristalle mit Äther aus und befreite die vereinigten äther. Lösungen vom Solvens. — Die Lösung des Rückstandes in Cyclohexan wurde an Aluminiumoxyd (BROCKMANN, neutral) chromatographiert. Mit Tetrachlorkohlenstoff ließ sich *Triphenylen* eluieren, das nach Umkristallisation aus demselben Lösungsmittel bei 189–191° schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat ohne Schmelzpunktsdepression), Ausb. 20.3% d. Th.

o-Fluor-brombenzol und Magnesium in Gegenwart von Cyclopentadien: 15 ccm einer Lösung von 13 g (75 mMol) *o*-Fluor-brombenzol und 4.9 g (75 mMol) Cyclopentadien¹⁹⁾ in 45 ccm absol. Tetrahydrofuran gab man zu 2 g (83 mGrammatom) Magnesium-Spänen unter Stickstoff und hielt die nach Erwärmen anspringende Reaktion durch langsames Zutropfen der restlichen Lösung unter gleichzeitigem Rühren in Gang. Nach einer Reaktionsdauer von 40 Min., innerhalb derer das Magnesium größtenteils verbraucht war, wurde das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 70 ccm einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Nach Aufnehmen des verbleibenden Öles in Äther wurde dieses, das nicht den charakteristischen Geruch des Dicyclopentadiens²⁰⁾ zeigte, bei 12 Torr über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Das bei 82.5–83.0° übergehende farbl. Öl zeigte in den Teilmolekülen den Brechungsindex n_D^{20} 1.5654 bis 1.5668. Ausb. 66.5% d. Th. *1.4-Methyleno-1.4-dihydro-naphthalin*, bez. auf *o*-Fluor-brombenzol.



Aus dem Destillationsrückstand isolierte man durch Destillation und Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff 1.1% *Triphenylen* vom Schmp. 194–195° (Mischprobe).

18) Für die Überlassung des Präparates sei Prof. Dr. A. SIEGLITZ, Farbwerke Hoechst, gedankt.

19) Das Cyclopentadien wurde jeweils aus Dicyclopentadien durch Entpolymerisation frisch bereitet und zeigte den Sdp.₇₃₅ 39°.

20) Ein Ansatz mit überschüssigem Cyclopentadien lieferte *1.4-Methyleno-dihydronaphthalin* mit schlechterer Ausbeute (60%), da es vom verunreinigenden Dicyclopentadien nur mit Verlusten befreit werden konnte.

o-Fluor-brombenzol und Magnesium in Gegenwart von Cyclopentadienyl-magnesiumbromid: Zu 19 ccm einer äther. Äthyl-magnesiumbromid-Lösung (35 mMol) fügte man unter Stickstoff 2.3 g (35 mMol) Cyclopentadien in 20 ccm trockenem Petroläther (50–70°) und erwärmte die Mischung unter starkem Rühren 3 Stdn. auf 50°, wobei Äthan entwich. Nach Abziehen der Solvenzien i. Vak. nahm man das verbleibende feste Cyclopentadienyl-magnesiumbromid²¹⁾ in 15 ccm absol. Tetrahydrofuran auf. — Weiterhin ließ man zu 0.95 g (39 mGrammatom) Magnesium in 5 ccm Tetrahydrofuran 2 ccm einer Lösung von 6.1 g (35 mMol) *o*-Fluor-brombenzol in 15 ccm Tetrahydrofuran zufließen und nach Anspringen der Reaktion die restliche Lösung sowie gleichzeitig die oben bereitete Grignard-Lösung so zutropfen, daß die Mischung weiterreagierte. Nach 20 Min. wurde die abklingende Reaktion durch gelindes Kochen über weitere 20 Min. zu Ende geführt, das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Nach dem Ausäthern und Verjagen des Äthers destillierte man über eine Vigreux-Kolonnen das bei 79–83°/12 Torr übergehende 1.4-Methyleno-1.4-dihydro-naphthalin (n_D^{20} 1.5608) ab (Rohausb. 21%).

Der Rückstand lieferte bei der Destillation eine bei 58–65°/0.01 Torr übergehende Fraktion, aus der 5 mg einer Verbindung vom Schmp. 104–105° auskristallisierten (Misch-Schmp. mit Diphenylen vom Schmp. 104–105° bei 65–75°). Wegen Substanzmangels wurde das mutmaßliche *o*-Fluor-phenyl-cyclopentadien ohne weitere Reinigung analysiert.

$C_{11}H_9F$ (160.2) Ber. C 82.47 H 5.66 Gef. C 82.44 H 6.22

Die weitere, von 80–200° übergehende Fraktion wurde in Cyclohexan an Aluminiumoxyd (BROCKMANN, neutral) chromatographiert; mit Tetrachlorkohlenstoff ließen sich 9.6% Triphenylen vom Schmp. 188–191° (aus Tetrachlorkohlenstoff) eluieren (Mischprobe).

B. Reaktionen des 1.4-Methyleno-1.4-dihydro-naphthalins (V)

Addition von Brom: Zu einer Lösung von 1.1 mMol V in 5 ccm Chloroform ließ man aus einer Mikrobürette eine 0.78 *n* Lösung von Brom in Chloroform zutropfen, bis die Bromfarbe nicht mehr verschwand; es wurden 1.4 ccm, entsprechend 97% der zur Addition an eine C=C-Bindung berechneten Menge verbraucht. Nach Verjagen des Solvens nahm man das Dibromid in Benzol auf und befreite die Lösung durch Filtrieren über eine kurze Aluminiumoxyd-Säule von gefärbten Verunreinigungen. Es schmolz nach Umkristallisation aus Methanol, Cyclohexan und nochmals aus Methanol bei 77–77.5°; Ausb. 97% d. Th.

$C_{11}H_{10}Br_2$ (302.0) Ber. C 43.74 H 3.34 Br 52.92 Gef. C 43.68 H 3.42 Br 53.11

Katalyt. Hydrierung: 10.2 mMol V in 30 ccm Methanol wurden in Gegenwart von 0.2 g Raney-Nickel, das zuvor mit Wasserstoff abgesättigt war, bei Raumtemperatur (12°) hydriert. Nach 15 Min. erfolgte keine Wasserstoffaufnahme mehr, nachdem 247 ccm (730 Torr), entsprechend 99% d. Th. aufgenommen waren. Das entstandene 1.4-Methyleno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin hatte den Sdp.₁₂ 78–79° und n_D^{20} 1.5545; Schmp. –5.5 bis –4.5°. Ausb. 80% d. Th.

$C_{11}H_{12}$ (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 91.14 H 8.30

Addition von Phenylazid: Aus einer Mischung von 1.3 mMol V mit 1.5 mMol Phenylazid (ohne Solvens!) begann nach 1 Stde. das Addukt auszukristallisieren. Tags darauf wurde der Kristallbrei auf Ton abgepreßt und aus Äthanol gereinigt. Ausb. 98% d. Th. 1-Phenyl-4.9-methyleno-3 a.4.9 a-tetrahydro-naphtho[2.3]triazol vom Schmp. 164–164.5° (Zers.), bez. auf V.

$C_{17}H_{13}N_3$ (261.3) Ber. C 78.13 H 5.79 N 16.08 Gef. C 78.20 H 5.82 N 15.82

Stürmische Gasentwicklung mit verd. Salzsäure.

²¹⁾ V. GRIGNARD und CH. COURTOT, Ann. Chimie [9] 4, 56 [1915].

Addition von Diazomethan: Eine Lösung von 25 mMol *V* und 16 mMol *Diazomethan* in 60 ccm Äther ließ man 3 Tage bei 10° stehen und fügte zu der nur noch gelblich gefärbten Lösung im Laufe von 8 Tagen weiteres *Diazomethan* in Äther (insgesamt 35 mMol) hinzu. Nach dem Verjagen des Solvens, das zuvor mit Wasser gewaschen war, wurde das verbleibende *4.9-Methyleno-3 a.4.9.9 a-tetrahydro-naphtho[2.3]pyrazol* aus Cyclohexan und aus gekühltem Methanol umkristallisiert; Schmp. 84.5–85.5°. Ausb. 81.5% d. Th.

$C_{12}H_{12}N_2$ (184.2) Ber. C 78.22 H 6.57 N 15.21 Gef. C 78.28 H 6.56 N 15.17

C. Zur Isomerisation des Pyrazolins IXa

a) *Ohne Kupferpulver:* 0.5 g des *Diazomethan-Adduktes* wurden in einem Säbelkölbchen auf 240–260° Badtemperatur erhitzt, wobei zwischen 175 und 185° eine farbl. Flüssigkeit überdestillierte, die z. T. kristallisierte. Sie wurde in wenig Äther aufgenommen und wiederholt mit je 1 ccm Wasser extrahiert. Aus der äther. Phase isolierte man das bei –5 bis –4° schmelzende *Inden*, das mit einem frisch destillierten Vergleichspräparat vom Schmp. –2° keine Schmelzpunktsdepression zeigte; Ausb. 66.7% d. Th. — Die wäßr. Phase wurde zehnmal mit Äther ausgeschüttelt. Das darin enthaltene *Pyrazol* schmolz nach Umkristallisation aus Petroläther bei 68–69° (Mischprobe mit Vergleichspräparat); Ausb. 59.5% d. Th.

b) *Mit Kupferpulver:* 1.1 g des *Diazomethan-Adduktes* vom Schmp. 84–85° wurde mit 1.1 g *Naturkupfer C*, das mit Äther gewaschen und 2 Tage i. Hochvak. auf 200° erhitzt war, im Säbelkolben 20 Min. auf 190–200° gehalten. Bei anschließender Destillation gingen bei 120°/12 Torr wenige Tropfen über, die mit Äther herausgelöst wurden und nach Verdunstung des Solvens 1.7% d. Th. *Pyrazol* vom Schmp. 65–67° lieferten. — Bei der anschließenden Destillation gingen bei 85–100°/0.01 Torr 78.3% des *Pyrazolins IXb* über, das nach sofortigem Umkristallisieren aus Cyclohexan und Methanol bei 102–105° schmolz.

$C_{12}H_{12}N_2$ (184.2) Ber. N 15.21 Gef. N 14.95

In einem zweiten Ansatz erhitzte man die Mischung auf 250° Badtemperatur, wobei zwischen 170 und 180° eine Flüssigkeit überdestillierte, die in Äther aufgenommen wurde. Durch Ausschütteln mit Wasser zerlegte man die Mischung wie oben in 42% *Inden* vom Schmp. –6 bis –4° und in 36% *Pyrazol* vom Schmp. 65–67°.

c) *Umsetzungen der Desmotropen IXa und IXb mit Maleinsäureanhydrid. IXa:* Aus einer Lösung von 3.8 mMol des *Diazomethan-Adduktes* vom Schmp. 84–85° und 4.3 mMol *Maleinsäureanhydrid* in 11 ccm Äther begannen sich nach 2 Stdn. farbl. Kristalle abzuscheiden. Nach 2 Tagen goß man die überstehende Lösung ab und digerierte die Kristalle mit Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Ausb. an dem bei 186–187° (Zers.) schmelzenden *Maleinsäureanhydrid-Produkt* 78.5%, bez. auf das *Diazomethan-Addukt*. Nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran und Chloroform schmolz das Präparat bei 187–188° (Zers.).

Die Ätherlösung lieferte nach weiterem 5 tägigem Stehenlassen noch 14% des *Maleinsäureanhydrid-Produktes*; Gesamtausb. 92.5%.

$C_{16}H_{14}N_2O_3$ (282.3) Ber. C 68.07 H 5.00 N 9.93 Gef. C 68.08 H 5.05 N 9.75

IXb: 50 mg (0.27 mMol) des durch Erhitzen des *Diazomethan-Adduktes* auf 200° erhaltenen *Pyrazolins IXb* vom Schmp. 96–102° wurden mit *Maleinsäureanhydrid* in wenig Äther vereinigt, wobei sofort das *Maleinsäureanhydrid-Produkt* vom Schmp. 186–187° (Zers.) auskristallisierte, das mit dem aus IXa erhaltenen keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Ausb. 60% d. Th.

D. Umsetzung von 4.9-Oxido-3a.4.9.9a-tetrahydro-naphtho[2.3]pyrazol (Xa)
mit Maleinsäureanhydrid

Zu einer Lösung von 4.4 mMol des Pyrazolins Xa in 8 ccm Äther fügte man eine Lösung von 5.1 mMol Maleinsäureanhydrid in 6 ccm Benzol/Äther (4 : 1). Das Maleinsäureanhydrid-Produkt begann nach 3 Stdn. auszukristallisieren und vermehrte sich bei längerem Stehenlassen. Nach 5 Tagen saugte man ab und kristallisierte aus Methanol und Aceton um; Schmp. 180 bis 181°. Ausb. 97% d. Th.

C₁₅H₁₂N₂O₄ (284.3) Ber. C 63.37 H 4.26 N 9.86 Gef. C 63.03 H 4.35 N 10.32

E. Umsetzung von o-Fluor-brombenzol und Magnesium mit weiteren Cyclopentadien-Derivaten

Mit 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopentadien-(1.3)-on-(5) (XII): Zu 0.5 g (22 mGrammatom) Magnesium-Spänen, die mit 2 ccm einer Lösung von 3.5 g (20 mMol) o-Fluor-brombenzol in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran reagierten, gab man anteilweise 6.85 g (18 mMol) Tetraphenyl-cyclopentadienon vom Schmp. 215–216²²⁾ und gleichzeitig innerhalb von 10 Min. die restliche o-Fluor-brombenzol-Lösung. Anschließend hielt man die braunrote Mischung noch 15 Min. in gelindem Sieden und zog das Solvens i. Vak. ab. Nach Zersetzung mit Ammoniumchlorid-Lösung ätherte man aus und verjagte das Solvens. Der verbleibende rotbraune Rückstand wurde in Cyclohexan an Aluminiumoxyd (BROCKMANN, neutral) chromatographiert. Die der farbigen Zone vorauslaufenden Anteile (0.57 g vom Schmp. 190–200°) lieferten bei der Hochvakuumsublimation 1% an rohem 2.2'-Difluor-biphenyl vom Schmp. 101–103°, das, mit dem reinen Präparat vom Schmp. 116–117° (s. u.!) gemischt, bei 106–108° schmolz. Der Sublimationsrückstand schmolz bei 195–201°. — Die in der Säule verbliebenen farbigen Zonen wurden mit Aceton eluiert, in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und erneut chromatographiert. Die einzelnen Zonen wurden ausgeschnitten und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Die farbigen Zonen wurden dann erneut chromatographiert und alle Operationen wiederholt. So erhielt man aus den im UV-Licht blau fluoreszierenden Fraktionen noch weitere 0.74 g gelblich gefärbte Kristalle vom Schmp. 190–200°, die, mit den oben erhaltenen vom Schmp. 195–201° vereinigt, nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol, Äther und Eisessig bei 204–204.5° schmolzen. Ausb. 1.29 g (16.8% d. Th.) 1.2.3.4-Tetraphenyl-naphthalin (XIII).

C₃₄H₂₄ (432.5) Ber. C 94.41 H 5.59 Gef. C 94.16 H 5.64 Mol.-Gew. (nach RAST) 442

Mit Hexachlor-cyclopentadien: Zu 1.3 g Magnesium-Spänen fügte man einige Tropfen o-Fluor-brombenzol in Tetrahydrofuran und ließ nach Anspringen der Grignard-Reaktion eine Mischung von 50 mMol o-Fluor-brombenzol und 50 mMol Hexachlor-cyclopentadien vom Sdp.₁₁ 110–111²³⁾ in 15 ccm absol. Tetrahydrofuran im Laufe einer Stde. zutropfen. Alle 20 Min. wurde jeweils 1 g frisches Magnesium zugegeben, da dunkle Harze das Metall inaktivierten; das Reaktionsgut wurde noch 45 Min. zum gelinden Sieden erhitzt. — Nach Abdestillieren des Solvens i. Vak. zersetzt man den Rückstand mit Ammoniumchlorid-Lösung, saugte den schwarzen Niederschlag ab und extrahierte ihn getrocknet im Soxhlet-Apparat mit Äther. Der eingedampfte Auszug wurde im Sublimationsgerät bei 10⁻³ Torr auf 50° erhitzt, wobei sich am Kühlfinger Kristalle abschieden, die auf Ton abgepreßt und aus Methanol sowie Äther umgelöst wurden. Das bei 116–117° schmelzende 2.2'-Difluor-

²²⁾ Darstellung nach Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 806 [1955].

²³⁾ Das Präparat wurde in dankenswerter Weise von den FARBWERKEN HOECHST zur Verfügung gestellt.

biphenyl ergab mit einem Vergleichspräparat²⁴⁾ keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 1.97 g (41.4% d. Th.).

$C_{12}H_8F_2$ (190.2) Ber. C 75.78 H 4.24
Gef. C 76.37²⁵⁾ H 4.98 Mol.-Gew. (nach RAST) 194

1.4-Oxido-1.2.3.4-tetraphenyl-1.4-dihydro-naphthalin (XIV): 0.17 g *Magnesium*-Späne erwärmte man mit einigen Tropfen *o-Fluor-brombenzol* in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran, gab nach Anspringen der Grignard-Reaktion die heiße Lösung von 5.5 mMol *Tetraphenyl-furan*²⁶⁾ vom Schmp. 169–170° in 5 ccm Tetrahydrofuran hinzu und ließ unter Rühren und schwachem Erwärmen 5.5 mMol *o-Fluor-brombenzol* in 5 ccm Tetrahydrofuran im Laufe von 40 Min. zutropfen. Hiernach wurde das Solvens i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt und die wäbr. Phase mit Benzol extrahiert. Das erhaltene *Oxido-tetraphenyl-dihydro-naphthalin* bildete nach Umkristallisation aus Benzol/Äthanol farbl. Kristalle vom Schmp. 198–198.5°. Ausb. 2.1 g (84% d. Th.).

$C_{34}H_{24}O$ (448.5) Ber. C 91.04 H 5.39 Gef. C 90.80 H 5.51

Eine Mischung von 0.33 g des Kohlenwasserstoffes XIV und 2 g Zinkstaub (MERCK p. a.) wurde mit einer Schicht Zinkstaub abgedeckt und i. Hochvak. im Wasserstoffstrom auf schwache Rotglut erhitzt. Das Destillat wurde in Benzol aufgenommen, filtriert, vom Solvens befreit und in Cyclohexan an Aluminiumoxyd (MERCK, alkalisch) chromatographiert. Die mit Cyclohexan vorauslaufende, im UV blau fluoreszierende Zone lieferte *1.2.3.4-Tetraphenyl-naphthalin*, das nach Umkristallisation aus Methanol bei 203–204° schmolz und mit dem oben erhaltenen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 204–204.5° ohne Depression schmolz (Mischprobe mit XIV bei 165–175°). Ausb. 6.3% d. Th.

Bei der nachfolgenden Eluierung mit Chloroform gewann man 18% der Ausgangsverbindung XIV vom Schmp. 196–198° zurück.

²⁴⁾ G. SCHIEMANN und W. ROSELIUS, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 737 [1932].

²⁵⁾ Der Fluorgehalt beeinträchtigte die CH-Werte.

²⁶⁾ N. ZININ, J. prakt. Chem. [1] **101**, 160 [1867].