

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

95. Jahrg. Nr. 10

S. 2325—2580

ECATERINA CIORĂNESCU, AURORA BUCUR, GHEORGHE MIHAI,
GHEORGHE MATEESCU und COSTIN D. NENITZESCU

Über Diphenyl-dihydro-pentalene

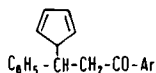
Aus dem Chemischen Forschungsinstitut der Akademie der R. V. R., Bukarest

(Eingegangen am 16. Dezember 1961)

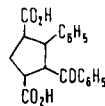
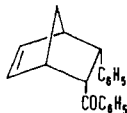
Bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit Benzalacetophenon entstehen, je nach den Reaktionsbedingungen, ein Diels-Alder-Addukt, das Produkt einer Michael-Kondensation oder zwei rote Kohlenwasserstoffe, welche als zwei isomere Diphenyl-dihydro-pentalene erkannt wurden.

Bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit einem α,β -ungesättigten Keton sind drei verschiedene Reaktionswege möglich: eine Diels-Alder-Synthese, eine Michael-Addition oder eine Kondensation unter Wasserabspaltung zu einem Fulven. In der Literatur^{1,2)} sind nur wenige Beispiele für die eine oder die andere dieser Reaktionsarten zu finden.

Nach R. S. TAYLOR und R. CONNOR³⁾ entsteht aus Cyclopentadien und 4'-Brom-chalkon, in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Piperidin, ein Keton (I), dessen Konstitution durch Synthese seines Tetrahydroderivats, aus Cyclopentylmagnesiumbromid und 4'-Brom-chalkon vermittels einer typischen Michael-Reaktion, bewiesen wurde. Bei der Umsetzung von Cyclopentadien und Benzalacetophenon, unter denselben Bedingungen, erhielten diese Autoren ebenfalls ein Keton, das jedoch nicht kristallisiert, sondern nur als Oxim isoliert werden konnte. Dem Keton wurde aus Analogiegründen die Formel II zuerteilt³⁾.



I: Ar = *p*-Br·C₆H₄
II: Ar = C₆H₅



1) E. D. BERGMANN in Progress in organic Chemistry, Butterworths Sci. Publ., London, Bd. 3, S. 84 [1955].

2) E. D. BERGMANN, D. GINSBURG und R. PAPP0, Org. Reactions 10, 179 [1959].

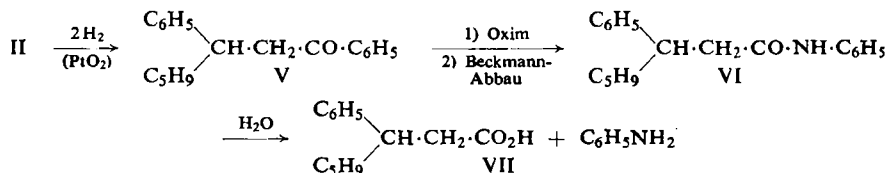
3) J. org. Chemistry 6, 696 [1941].

Beim Nacharbeiten der Vorschrift von TAYLOR und CONNOR erhielten wir ein kristallisiertes Keton (Schmp. 82°), welches wohl mit dem Produkt dieser Autoren identisch sein dürfte, da es ein Oxim von gleichem Schmp. (166°) lieferte. Das Piperidin ist bei dieser Reaktion überflüssig, da das gleiche Produkt auch beim längeren Kochen der Komponenten in alkoholischer Lösung, ohne diesen Zusatz, entsteht. Diese Reaktionsbedingungen entsprechen eher denjenigen einer Diensynthese als einer Michael-Reaktion, da letztere basische Katalysatoren erfordert. Für die Struktur eines Diels-Alder-Adduktes spricht auch das IR-Spektrum der erhaltenen Verbindung, das nicht mit Formel II, sondern vielmehr mit III in Einklang zu bringen ist. Das IR-Spektrum enthält eine starke Bande bei 2976/cm, welche wahrscheinlich der Valenzschwingung einer C—H-Bindung an einem Brückenkopf entspricht⁴⁾; zwei schwächere Banden bei 2870 und 2940/cm deuten auf Valenzschwingungen einer CH₂-Gruppe in einem Ring hin.

Die Struktur III wurde eindeutig durch Oxydation mit Perjodat und Permanganat nach LEMIEUX⁵⁾ bewiesen. Dabei entsteht eine Keto-dicarbonsäure mit der gleichen Kohlenstoffatom-Zahl wie das ursprüngliche Keton, dem nur die Formel IV (wahrscheinlich *all-cis*) zukommen kann. Bei der Hydrierung nahm III nur 1 Mol. Wasserstoff auf.

In der Absicht, ein Fulven der Formel VIII zu erhalten, wurden nun Cyclopentadien und Benzalacetophenon in Gegenwart von Natriummethylat nach J. THIELE⁶⁾ umgesetzt. Aus dem erhaltenen Gemisch wurden durch Chromatographie auf Aluminiumoxyd drei Verbindungen isoliert: ein farbloses Keton (Schmp. 72–73°), verschieden von der vorstehend beschriebenen isomeren Verbindung III, ein blutroter, schön kristallisierender Kohlenwasserstoff A (Schmp. 141°) mit der Bruttoformel C₂₀H₁₆ und ein isomeres, in geringer Menge entstehender ebenfalls kristallisierter und roter Kohlenwasserstoff B (Schmp. 101°).

Das Keton (Schmp. 72–73°) nahm bei der Hydrierung 2 Moll. Wasserstoff auf, was auf die Struktur II hinweist. Diese Annahme wurde durch Überführung des Tetrahydroketons V in das Oxim und durch dessen Beckmannschen Abbau bestätigt. Erwartungsgemäß entstand bei der Verseifung des erhaltenen Anilids VI, Anilin und eine Säure VII:



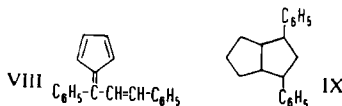
Für den roten Kohlenwasserstoff A wurde zunächst die Struktur VIII eines Fulvens in Betracht gezogen. Diese Formel ist jedoch nicht mit der Tatsache in Einklang zu bringen, daß dieser Kohlenwasserstoff auch aus dem Keton II durch intramolekulare Wasserabspaltung unter der Einwirkung von Natriummethylat entsteht. Außerdem

⁴⁾ G. MATEESCU, M. AVRAM, D. DINU und C. D. NENITZESCU, Acad. R. P. R. Studii și Cercetări Chimie 9, 427 [1961].

⁵⁾ R. U. LEMIEUX und E. VON RUDLOFF, Canad. J. Chem. 33, 1701 [1955].

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 666 [1900]; J. THIELE und H. BALHORN, Liebigs Ann. Chem. 348, 1 [1912].

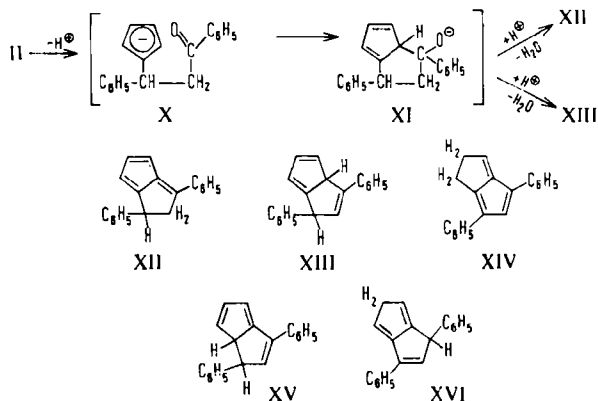
nahm der rote Kohlenwasserstoff bei der katalytischen Hydrierung, sowohl unter analytischen als auch unter präparativen Bedingungen, nur 3 Moll. Wasserstoff auf und ging in einen farblosen Kohlenwasserstoff über, dessen Bruttoformel $C_{20}H_{22}$ für eine bicyclische Struktur des alicyclischen Teils des Moleküls spricht. Der Kohlenwasserstoff B lieferte bei der Hydrierung denselben gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{22}$ wie A.



Für den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{22}$ wurde Formel IX bewiesen. Eine Verbindung der Struktur IX (mit unbestimmter sterischer Konfiguration der Phenylgruppen) ist von A. C. COPE, E. L. WICK und F. S. FAWCETT⁷⁾ auf einem anderen Weg synthetisiert worden. Diese Synthese wurde nachgearbeitet und das erhaltene Produkt mit unserem Kohlenwasserstoff IX identisch gefunden.

Es stand somit fest, daß die beiden farbigen Kohlenwasserstoffe A und B dasselbe Kohlenstoffgerüst (IX) besitzen. Es handelte sich nur darum, die Lage von drei Doppelbindungen in einem Molekül mit dem Gerüst IX zu bestimmen. Dafür kommen zehn Strukturformeln in Betracht, worunter zwei (XIII und XV) in je zwei stereoisomeren Formen auftreten können.

Nimmt man wie sehr wahrscheinlich an, daß die Kohlenwasserstoffe A und B aus dem Keton II durch Ringschließung entstehen, so käme folgender Reaktionsverlauf in Frage. Unter der Einwirkung der Base liefert das Keton II erst ein Anion X, welches sich zu XI intramolekular kondensiert. Nach Aufnahme eines Protons spaltet dann XI 1 Mol. Wasser ab. Sollte diese β -Eliminierung nach dem Prinzip der möglichst geringen Strukturänderung bei chemischen Reaktionen⁸⁾, also ohne Umlagerung ablaufen, so würden die Kohlenwasserstoffe XII bzw. XIII entstehen. Während die Fulvenstruktur XII für einen farbigen Kohlenwasserstoff plausibel ist, scheidet Formel XIII aus, da die eine Doppelbindung mit den beiden anderen nicht konjugiert ist.



⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 6156 [1954].

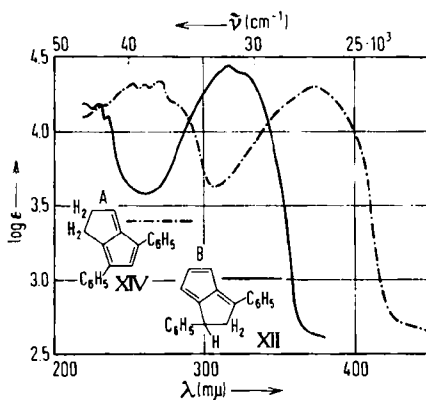
⁸⁾ W. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1956, 8. Aufl., Bd. I, S. 216.

Es muß also angenommen werden, daß einer der Kohlenwasserstoffe A oder B durch Umlagerung entweder von XII oder von XIII entsteht. Eine prototrope Umlagerung ist bei allen Verbindungen dieser Reihe denkbar, weil alle in stark basischem Reaktionsmilieu wahrscheinlich die Tendenz haben, in Cyclopentadienyl-Anionen überzugehen.

Zwei unter den zehn in Betracht kommenden Strukturformeln besitzen Fulvenstruktur (XII und XIV); zwei andere sind 1-Vinyl-cyclopentadien-Derivate (darunter XIII) mit nicht konjugierten Doppelbindungen; von den sechs übrigen enthalten drei eine Vinylgruppe in der 2-Stellung und drei eine Vinylgruppe in der 3-Stellung eines Cyclopentadienringes. Bei den drei ersteren (darunter XV) sind die Doppelbindungen linear konjugiert, bei den drei letzteren (darunter XVI) sind die Doppelbindungen gekreuzt konjugiert.

Eine Absorption im Sichtbaren ist nur bei Chromophoren von Fulven-Typ zu erwarten. Aus diesem Grunde kommen die anderen Formeln mit großer Wahrscheinlichkeit nicht in Betracht. Es stehen somit nur noch die Formeln XII und XIV für die Verbindungen A und B zur Diskussion.

Die UV-Spektren der farbigen Kohlenwasserstoffe zeigen zwei Hauptmaxima: bei A (Schmp. 141°) liegt λ_{\max} bei 270 und 375 m μ , bei B liegt λ_{\max} bei 233 und 317 m μ . Diese Spektren sind denjenigen der einfachen Fulvene sehr ähnlich, welche alle eine Bande zwischen 230 und 330 m μ und eine zweite Bande zwischen 300 und 380 m μ aufweisen^{1, 9)}. Insbesondere stimmt das Spektrum von A mit den Spektren der 6,6-Dialkyl-fulvene überein, welche sämtlich bei 270 und 364 m μ absorbieren. Für die



Abbild. 1. UV-Spektren der Kohlenwasserstoffe A (XIV) und B (XII)

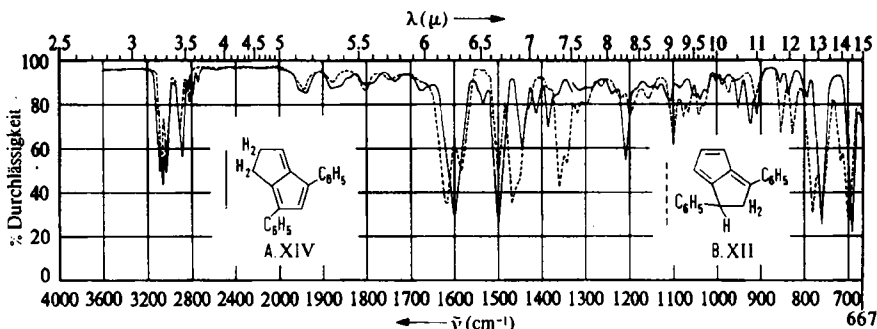
Verbindung B scheint das 6-Phenyl-fulven (λ_{\max} 230–245 m μ und \sim 300 m μ ^{10, 11)} das Gegenstück zu bieten. Auf Grund dieser Analogien sei dem Kohlenwasserstoff A, wegen der bathochromen Verschiebung gegenüber B, die Formel XIV und dem Kohlenwasserstoff B die Formel XII zugeschrieben.

⁹⁾ J. THIEC und J. WIEMANN, Bull. Soc. chim. France 1956, 177.

¹⁰⁾ J. H. DAY und J. LUKMAN, C. A. 47, 8658 [1953].

¹¹⁾ G. KRESZE, S. RAU, G. SABELUS und H. GOETZ, Liebigs Ann. Chem. 648, 51 [1961]; s. auch G. KRESZE und H. GOETZ, Chem. Ber. 90, 2161 [1957].

Die UV-Spektren enthalten ferner sehr schwache Banden bei größeren Wellenlängen, nämlich $425\text{ m}\mu$ bei A und $365\text{ m}\mu$ bei B. Beide Banden besitzen lange Ausläufer nach dem roten Ende des Spektrums und sind wahrscheinlich für die Absorption der Verbindungen im sichtbaren Gebiet verantwortlich.



Abbild. 2. IR-Spektren der Kohlenwasserstoffe A (XIV) und B (XII)

Mit den hier vorgeschlagenen Formeln XIV (für A) und XII (für B) sind auch die IR-Spektren im großen und ganzen verträglich. Insbesondere erscheint im Spektrum von B eine starke Bande bei $1615/\text{cm}$, welche auch bei anderen Fulvenen vorkommt¹²⁾ (bei $1642/\text{cm}$ bei Dimethylfulven, bei $1626/\text{cm}$ bei Methylphenylfulven und bei $1613/\text{cm}$ bei Methylphenylbenzofulven). Eine weitere Bande bei $1355/\text{cm}$ wird von WOOD und Mitarbb.¹²⁾ den Ringschwingungen des Cyclopentadienringes zugeschrieben (1340 bis $1370/\text{cm}$ in verschiedenen Fulvenen). Im Spektrum von B sind die zwei starken Banden bei 2829 und $2915/\text{cm}$ den Valenzschwingungen der CH_2 -Gruppe zuzuschreiben. Das IR-Spektrum der Verbindung A (XIV) weicht erheblich von den Spektren der einfachen Fulvene ab (es fehlt die Bande bei $1360/\text{cm}$ und es erscheint eine einzige Bande bei $2885/\text{cm}$, welche möglicherweise einer tert. CH -Gruppe entspricht). Allerdings ist auch die Struktur XIV mit zwei Phenylgruppen im Cyclopentadienring von den einfachen Fulvenen recht verschieden. Eine endgültige Entscheidung könnte erst nach Synthese entsprechender Modelle getroffen werden.

Versuche zur Dehydrierung der farbigen Kohlenwasserstoffe sind im Gange.

Herrn Prof. Dr. W. LÜTTKE möchten wir für wichtige Hinweise bei der Deutung der Spektren herzlichst danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Elementaranalysen wurden von Fr. ELVIRA SLIAM und Fr. VIOLETA DANIEL ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Zeiss-UR-10-Spektrophotometer in Tetrachlorkohlenstoff und in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, die UV-Spektren mit einem Beckman-DK-2-Gerät in Cyclohexanlösung (Schichtdicke 1 cm ; Konz.: $4.64 \cdot 10^{-4}\text{ Mol/l}$ bei A und $3.85 \cdot 10^{-4}\text{ Mol/l}$ bei B).

2-Phenyl-3-benzoyl-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (III): 3.3 g (0.05 Mol) Cyclopentadien und 10.4 g (0.05 Mol) Benzalacetophenon werden in 25 ccm Äthanol gelöst und 36 Stdn. gekocht.

¹²⁾ J. C. WOOD, R. M. ELOFSON und D. M. SAUNDERS, *Analytic. Chem.* **30**, 1339 [1958].

Nach Abtreiben des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in Leicht-Petroläther aufgenommen und die Lösung über Aluminiumoxyd chromatographiert. Farblose Kristalle, Schmp. 82° (aus Äthanol); Ausb. ca. 10% d. Th. Der Misch-Schmp. mit *II* zeigt eine starke Depression.

$C_{20}H_{18}O$ (274.1) Ber. C 87.56 H 6.61 Gef. C 87.36 H 6.75

IR-Banden (in cm^{-1}): 665 m, 698 ss, 720 s, 750 s, 805 m, 822 w, 880 w, 909 w, 925 w, 990 w, 1015 s, 1029 w, 1079 w, 1155 w, 1180 w, 1220* s, 1265 s, 1330* s, 1365 w, 1450 m, 1496 m, 1600 m, 1685 ss, 2870 w, 2940 m, 2976 s, 3028 m, 3064 s, 3084 w.

Oxim: Schmp. 164–165° (aus Äthanol) (Lit.³⁾: 165–166°).

2-Phenyl-3-benzoyl-bicyclo[2.2.1]heptan: 3 g *III*, in 30 ccm Äthylacetat gelöst, nehmen über Platinoxid bei Raumtemperatur in 5 Min. die für eine Doppelbindung berechnete Menge *Wasserstoff* (270 ccm) auf. Farblose Kristalle, Schmp. 93° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{20}O$ (276.1) Ber. C 86.95 H 7.24 Gef. C 86.72 H 7.38

1-Phenyl-2-benzoyl-cyclopentan-dicarbonensäure-(3.5) (IV): 2 g *III* werden nach LEMIEUX⁵⁾ mit einer Lösung von 6.25 g Natriumjodat, 0.9 g Kaliumpermanganat und 5 g Kaliumcarbonat in 150 ccm Wasser drei Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Die durch Zusatz von wenig Methanol entfärbte Lösung wird filtriert, auf das halbe Volumen eingeeengt und unter Eiskühlung mit Schwefeldioxyd entfärbt und zugleich angesäuert. Die abgeschiedene Säure wird in Natriumcarbonatlösung aufgenommen und aus dem Filtrat mit Salzsäure wieder abgeschieden. Schmp. 230° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{20}H_{18}O_5$ (338.1) Ber. C 70.99 H 5.36 Gef. C 70.99 H 5.50

β-Phenyl-β-cyclopentadienyl-propiophenon (II): Eine aus 2.8 g (0.12 Gramm-Atome) Natrium und 80 ccm absol. Methanol dargestellte Natriummethylatlösung wird unter Eiskühlung und Rühren in einer Argon-Atmosphäre mit einer Lösung von 25 g (0.12 Mol) *Benzalacetophenon* und 14 g (0.2 Mol) *Cyclopentadien* in 100 ccm absol. Methanol tropfenweise versetzt. Bei 3 stdg. Rühren färbt sich die Lösung orange und ein gelblicher Niederschlag setzt sich ab. Nach Zugabe von Wasser und Neutralisieren mit verd. Essigsäure, wird mit Äther ausgezogen. Die mit Wasser gründlich gewaschene und über Calciumchlorid getrocknete äther. Lösung scheidet bei –25° ein rötliches Rohprodukt ab, das auf dem Filter mit Petroläther gewaschen wird (12–14 g). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol, unter Zugabe von Kohle, werden 7–8.5 g *II* (ca. 25% d. Th.) erhalten. Schmp. 72–73°; starke blaue Fluoreszenz im UV-Licht.

$C_{20}H_{18}O$ (274.1) Ber. C 87.56 H 6.61 Gef. C 87.21 H 6.80

IR-Banden (in cm^{-1}): 700 ss, 900 s, 925 w, 952 w, 983 s, 1002 w, 1030 w, 1075 w, 1180 m, 1200 s, 1255* s, 1298 m, 1368* s, 1410 w, 1451 s, 1496 m, 1598* m, 1692 ss, 2880–2895–2930 m, 3025 s, 3060 s, 3085 m.

Oxim: Schmp. 108° (aus Methanol).

$C_{20}H_{19}NO$ (289.1) Ber. C 83.37 H 6.96 N 5.21 Gef. C 83.01 H 6.62 N 4.84

β-Phenyl-β-cyclopentyl-propiophenon (V): 8 g (29 mMol) *Keton II* nehmen im 60 ccm Äthylacetat mit 0.2 g Platinoxid in 10 Min. die Hälfte der nötigen Wasserstoffmenge (ca. 650 ccm) auf, den Rest erst im Verlauf von 12 Stdn.; Kristalle, Schmp. 46–47° (aus Äthanol). Ausb. 6.7 g (82% d. Th.).

$C_{20}H_{22}O$ (278.2) Ber. C 86.28 H 7.97 Gef. C 86.23 H 7.61

Oxim: Schmp. 107–109° (aus Methanol).

$C_{20}H_{23}NO$ (293.2) Ber. C 81.87 H 7.90 N 4.77 Gef. C 81.97 H 7.58 N 4.97

β-Phenyl-β-cyclopentyl-propionsäure-anilid (VI): Man kocht 0.75 g des *Oxims von V*, gelöst in 15 ccm Aceton und 3.5 ccm 10-proz. Natronlauge, 3 Stdn. unter Rückfluß mit 0.75 g *Benzolsulfchlorid*, versetzt mit 5 ccm Wasser, verdampft das Aceton i. Vak., nimmt den Rückstand in Äther auf und löst aus Methanol um; Schmp. 136°; Ausb. 0.3 g.

$C_{20}H_{23}NO$ (293.2) Ber. C 81.87 H 7.90 N 4.77 Gef. C 82.03 H 7.62 N 4.96

β-Phenyl-β-cyclopentyl-propionsäure (VII): 0.2 g *VI* werden mit 10 ccm Salzsäure (1:1) 6 Stdn. gekocht, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgezogen. Im äther. Auszug wird das Anilin als Benzanilid identifiziert, aus der wäbr. Lösung die *Säure VII* durch Ansäuern und Extrahieren mit Äther isoliert und in das *S-Benzoyl-thiuroniumsalz* umgewandelt; Schmp. 135°.

$C_{22}H_{28}N_2O_2S$ (384.2) Ber. C 68.72 H 7.34 N 7.29 Gef. C 69.12 H 7.49 N 6.92

1,3-Diphenyl-bicyclo[3.3.0]octatriene XIV (A) und XII (B): Eine aus 1.6 g Natrium und 30 ccm Methanol dargestellte Natriummethylatlösung wird mit 5 g (75 mMol) *Cyclopentadien* versetzt und in einer Stickstoffatmosphäre 30 Min. auf 40–45° erwärmt. Anschließend wird auf Raumtemperatur gekühlt, langsam tropfenweise (90 Min.) eine Lösung von 10.4 g (50 mMol) *Benzalacetophenon* in 40 ccm Methanol unter Rühren zugefügt und 1 Stde. weiter gerührt. Der tiefrote Ansatz wird mit verd. Essigsäure neutralisiert und mit einem Gemisch von Petroläther (Sdp. 36–38°) und Äther (4:1) mehrere Male ausgezogen. Der Extrakt (ca. 200 ccm) wird gründlich mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet, über eine Aluminiumoxysäule chromatographiert und mit Petroläther eluiert. Das Eluat (ca. 800 ccm) wird auf etwa 40 Reagensgläser verteilt. Zuerst geht eine gelbliche Lösung durch, welche Cyclopentadien und Dicyclopentadien enthält. Aus den folgenden Reagensgläsern scheiden sich nach langsamem Verdampfen an der Luft bis auf etwa $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens zentimeterlange, blutrote Kristalle (*A*) ab, die abfiltriert werden; Schmp. 141°; Ausb. 0.6 g.

$C_{20}H_{16}$ (256.1) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.54 H 6.51

IR-Banden (in cm^{-1}): 670 m, 693 ss, 762 ss, 793 w, 835 w, 855 w, 906 m, 926 m, 943 m, 1019 w, 1039 w, 1041 w, 1110 w, 1208 s, 1383 m, 1412 m, 1446 m, 1500 ss, 1535 * w, 1599 ss, 2885 * s, 3032 * s, 3055 s, 3081 s, 3102 w.

Aus dem Filtrat von *A* erhält man bei vollständigem Verdampfen rote Kristalle, Schmp. 98–100°, welche nach Wiederholung der Chromatographie bei 101° schmelzen (*B*). Misch-Schmp. mit *A*: 88°.

$C_{20}H_{16}$ (256.1) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.80 H 6.56

IR-Banden (in cm^{-1}): 662 m, 698 ss, 719 m, 762 ss, 780 ss, 825 m, 850 m, 909 m, 965 w, 1035 * m, 1060 m, 1075 m, 1100 m, 1152 w, 1199 m, 1220 w, 1299 w, 1335 m, 1355 s, 1464 * s, 1495 s, 1580 s, 1615 s, 2829 w, 2915 m, 3025 s, 3060 s, 3082 s, 3104 w.

Die Entstehung von *B* ist nicht immer reproduzierbar. Die letzten Fraktionen bei der Chromatographie enthalten das Keton *II* (ca. 1 g). Der Ersatz des Natriummethylats in der obigen Reaktion durch Kalium- bzw. Lithiummethylat oder durch alkoholische Kalilauge bietet keine Vorteile. Mit Natriumamid in flüss. Ammoniak findet keine Umsetzung statt.

Darstellung von A (XIV) durch Cyclisierung des Ketons II: Eine Lösung von 9 g *II* in 180 ccm absol. Methanol wird mit einer aus 0.9 g Natrium und 90 ccm Methanol dargestellten Natriummethylatlösung 9–10 Stdn. unter Stickstoff bei 45–50° gehalten. Beim Abkühlen über Nacht scheiden sich rote Kristalle aus. Man neutralisiert mit verd. Essigsäure und zieht wiederholt mit Äther (ca. 400 ccm) aus. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über $CaCl_2$ und Eindampfen der äther. Lösung auf $\frac{1}{4}$ werden 2 g rohe Kristalle (Schmp. 125°) erhalten; vollständiges Verdampfen des Äthers liefert 6.5 g roten, viskosen Rückstand.

Der krist. Anteil wird in 8 ccm Tetrahydrofuran gelöst und mit 8 ccm leichtem Petroläther gefällt; Ausb. 0.5 g an nicht ganz reinem A. Die chromatographische Reinigung beider Rückstände in der oben angegebenen Weise ergibt eine Gesamtausbeute von etwa 1 g A vom Schmp. 141°.

Hydrierung der Kohlenwasserstoffe A (XIV) und B (XII): 11.14 mg A, gelöst in 12 ccm Äthylacetat, nehmen über einem 2-proz. Pd/CaCO₃-Katalysator in einer analyt. Mikrohydrierungsapparatur in 30 Min. 2.92 ccm (NTP) Wasserstoff auf (für drei Doppelbindungen ber. 2.96 ccm). Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 1 Torr sublimiert. Die nach Entfernen eines geringen öligen Vorlaufs bei 125–130° (Badtemperatur) sublimierende Hauptfraktion wird aus 95-proz. Äthanol umkristallisiert; Schmp. 54° (IX).

C₂₀H₂₂ (262.2) Ber. C 91.54 H 8.46 Gef. C 91.58 H 8.57

IR-Banden (in cm⁻¹): 532 w, 600 m, 632 w, 670 m, 702 ss, 743 ss, 778 s, 910 m, 1028 s, 1065 m, 1073 m, 1090 m, 1118 w, 1180 w, 1190 m, 1290 w, 1315 m, 1325 m, 1363 m, 1388 w, 1458 s, 1476 s, 1504 s, 1593 m, 1612 s, 1753 w, 1810 w, 1825 w, 1880 w, 1892 w, 1952 w, 1966 w, 2870 ss, 2935 * s, 2952 ss, 3005 m, 3035 s, 3070 s, 3093 m, 3112 m.

Der Misch-Schmp. von IX mit dem nach COPÉ und Mitarbb.⁷⁾ dargestellten 1.3-Diphenylbicyclo[3.3.0]octan ist ohne Depression. Die IR-Spektren der beiden Kohlenwasserstoffe sind identisch.

Der in gleicher Weise durch Hydrierung von B (XII) (20.85 mg Subst. nehmen 5.25 ccm H₂ auf; ber. 5.42 ccm) erhaltene farblose Kohlenwasserstoff ist mit dem Produkt von COPÉ und Mitarbb. identisch.
