

RUDOLF CRIEGEE, FRANZ FÖRG, HANS-ALBERT BRUNE und  
DIETER SCHÖNLEBER

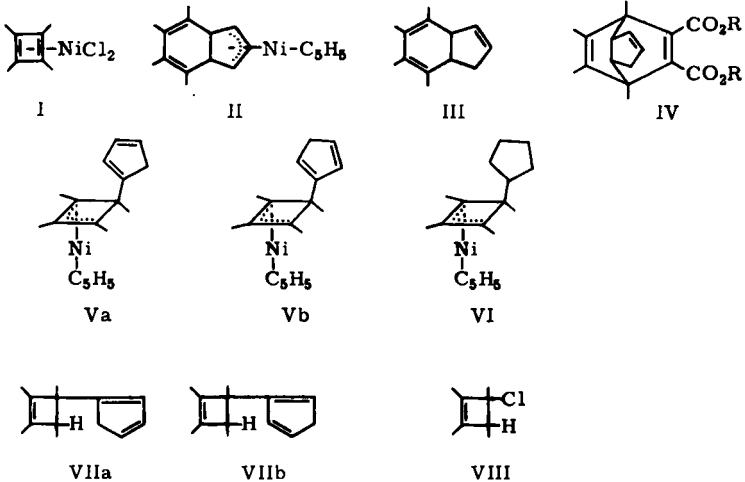
Über den Nickelkomplex  $C_{18}H_{22}Ni$  und den daraus gewonnenen  
Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{18}$

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 20. Juni 1964)

Der früher beschriebene Ni-Komplex besitzt nicht die Konstitution II sondern ist ein Gemisch der Verbindungen Va und Vb. Ebenso ist der daraus mit Säuren gewonnene Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{18}$  kein Tetramethyl-dihydroinden (III), sondern ein Tetramethyl-spiro[4.4]nonatrien (XI). Dieses entsteht auch durch Umlagerung des Cyclobutenderivates VII.

Vor drei Jahren berichteten R. CRIEGEE und P. LUDWIG<sup>1)</sup> über die Reaktion von Tetramethyl-cyclobutadien-nickelchlorid (I) mit Cyclopentadien-natrium. Dem dabei entstehenden Nickelkomplex  $C_{18}H_{22}Ni$  wurde die Konstitution II eines Cyclopentadienyl- $\pi$ -allyl-Komplexes zuerteilt. Der Komplex zerfällt nämlich mit Säuren glatt in Nickel(II)-Salz, Cyclopentadien und einen Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{18}$ . Für dessen Konstitution als 4.5.6.7-Tetramethyl-8.9-dihydro-inden (III) sprach das Ergebnis der Thermolyse seines Adduktes mit Acetylendicarbonsäureester (als IV angesprochen), die zu Cyclopentadien und Tetramethylphthalsäureester führte.



Zwei Umstände erweckten Zweifel an der Zuverlässigkeit der Konstitutionsbeweise und veranlaßten eine Nachprüfung: Erstens die Unmöglichkeit,  $C_{13}H_{18}$  (angeblich III) zu Tetramethylinden zu dehydrieren oder zu Tetramethylindan zu isomerisieren, und

<sup>1)</sup> Chem. Ber. 94, 2038 [1961].

zweitens die ungewöhnlich hohe Temperatur von 300–350°, die für die Thermolyse des Adduktes (angeblich IV) erforderlich war.

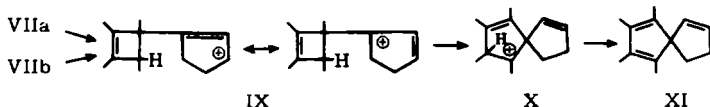
Während der experimentellen Nachprüfung dieser Unstimmigkeiten erfuhren wir von R. B. KING<sup>2)</sup>, daß eine von L. F. DAHL in Madison (Wisconsin) durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchung des fraglichen Komplexes für diesen überraschenderweise die Konstitution Va ergeben hatte. Die neue Formulierung wurde auch durch das von KING aufgenommene NMR-Spektrum gestützt. Während II z. B. nur 2 Signale für die Methylprotonen erwarten läßt, wurden 3 Signale im Verhältnis 2 : 1 : 1 gefunden.

Nach unseren Messungen sind allerdings alle Methylgruppen-Signale zu einem scheinbaren Dublett aufgespalten. Wir deuten die Erscheinung damit, daß der Komplex ein untrennbares Gemisch der beiden Isomeren Va und Vb ist, die sich nur durch die Lage der Doppelbindungen im Fünfring unterscheiden. Im Tetrahydro-Komplex VI, den man durch partielle Hydrierung von V erhalten kann<sup>1)</sup>, ist nämlich die Aufspaltung der Methylgruppensignale verschwunden.

Es handelt sich bei V (wie in der Formel II) um einen Cyclopentadienyl- $\pi$ -allyl-Komplex  $C_{13}H_{17}-Ni-C_5H_5$ . Der zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff ist aber nicht III, sondern das damit isomere Tetramethyl-cyclopentadienyl-cyclobuten VII. Die Umsetzung von I mit Cyclopentadien-natrium besteht also nicht in der damals vermuteten Cycloaddition, sondern in einem nucleophilen Angriff eines Cyclopentadienyl-Anions auf den Cyclobutadien-Teil von I. Die Reaktion ist demnach verschieden von derjenigen des Tetraphenyl-cyclobutadien-palladiumchlorids mit Cyclopentadien und Triphenylphosphin, die nach R. C. COOKSON und D. W. JONES<sup>3)</sup> zu Tetraphenyl-dihydroinden (analog III) führt.

Der Kohlenwasserstoff VII (a oder/und b; die Lage der Doppelbindungen wurde nicht untersucht) wurde aus 3-Chlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (VIII)<sup>4)</sup> und Cyclopentadienylmagnesiumbromid hergestellt. Überraschenderweise war er mit dem durch Säurezersetzung des Komplexes V entstandenen Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{18}$  nicht identisch. *Mit Säuren ging er aber in diesen über.*

Eine säurekatalysierte Umlagerung von VII in III (deren Eintreten die früher für  $C_{13}H_{18}$  angenommene Konstitution gerettet hätte) wäre aber mechanistisch schwer zu verstehen. Vielmehr sollte ein Proton sowohl VIIa wie VIIb in das mesomeriestabilisierte Carboniumion IX verwandeln, das durch Wagner-Meerwein-Umlagerung das Ion X und daraus durch Abspaltung eines Protons den Spiro-Kohlenwasserstoff XI liefern sollte:



Die neue Formulierung XI steht nun mit allen Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs in Einklang. Sie unterscheidet sich von derjenigen in III nur durch eine einzige Bindung. Demnach kann man zwischen III und XI kaum durch die IR- und UV-Spektren, wohl aber mittels der magnetischen Kernresonanz unterscheiden.

<sup>2)</sup> Wir danken Herrn Dr. KING herzlich für diese Mitteilung, deren Inhalt inzwischen in *Inorg. Chemistry* 2, 528 [1963] publiziert wurde.

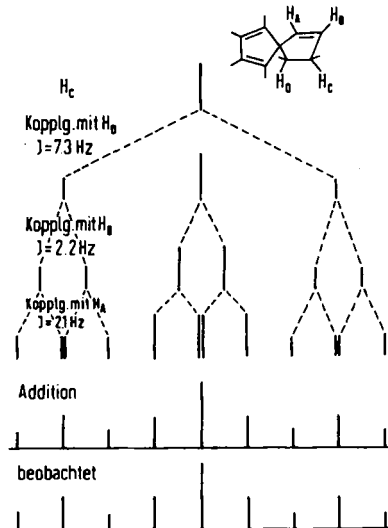
<sup>3)</sup> *Proc. chem. Soc. [London]* 1963, 115.

<sup>4)</sup> R. CRIGEE und W. FUNKE, *Chem. Ber.* 97, 2934 [1964].

Das NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs (Tetramethylsilan als innerer Standard) zeigt zwei Sextette für die Vinylprotonen bei 4.11 und 5.06  $\tau$ , ein Multiplett für eine  $CH_2$ -Gruppe bei 7.50  $\tau$  und zwei Singulets für die Methylprotonen bei 8.25 und 8.35  $\tau$ . Das Signal der zweiten  $CH_2$ -Gruppe fällt mit den Methylgruppensignalen zusammen (Schwerpunkt bei 8.22  $\tau$ ). Das Flächenverhältnis beträgt 1:1:2:12 + 2.

Jedes Signal der Vinylprotonen tritt als Dublett mit der Kopplungskonstante 5.4 Hz und jedes Signal des Dubletts seinerseits als Triplet mit  $J = 2.2$  Hz bzw. 2.1 Hz auf.

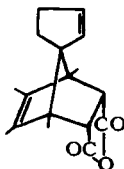
Die Methylprotonen (Signal bei 7.50  $\tau$ ) werden durch die benachbarten Methylprotonen in ein Triplet und dieses wiederum durch die beiden Vinylprotonen je einmal in Dubletts aufgespalten, wobei ein Nonett resultiert. Die Abbild. zeigt berechnete und gefundene Aufspaltung und Intensitätsverteilung dieses Nonetts.



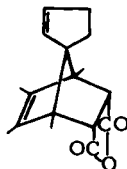
#### Aufspaltung und Intensitätsverteilung des NMR-Signals für die Methylgruppen von XI

Ein Multiplett geringer Intensität, aber ähnlicher Struktur, das nach höheren  $\tau$ -Werten verlagert auftritt, deutet auf eine geringe Verunreinigung von XI hin, vielleicht durch einen Kohlenwasserstoff, in dem die isolierte Doppelbindung in dem unsubstituierten Fünfring in  $\beta,\beta$ -Stellung liegt.

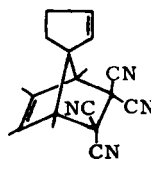
Die Addukte von XI mit Maleinsäureanhydrid und Tetracyanäthylen müssen die Formeln XII und XIII besitzen, von denen je 2 Isomere (mit a und b bezeichnet) möglich sind.



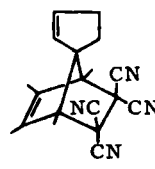
XIIa



XIIb



XIIIa

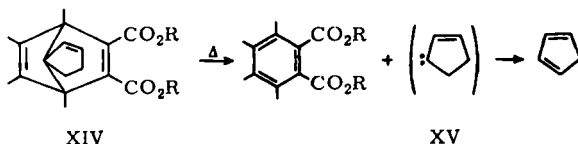


XIIIb

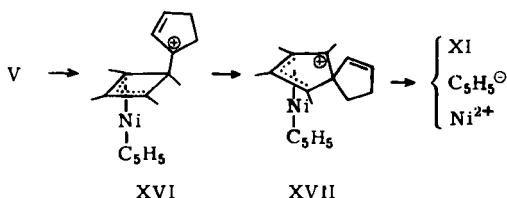
Das NMR-Spektrum von XII und XIII deutete auf eine Uneinheitlichkeit hin, weil jeweils eines der Methylgruppen-Signale aus 2 Peaks im Verhältnis 4 : 6 bestand. Im Falle von XIII gelang durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd zwar keine Trennung, wohl aber eine Verschiebung der Mengenverhältnisse, so daß ein Gemisch (vermutlich von XIIIa und XIIIb) vorliegen muß.

Um auch einen chemischen Anhaltspunkt für die Konstitution XI des Kohlenwasserstoffs zu erhalten, wurde dieser mit alkalischem Permanganat oxydiert. Neben Oxalsäure konnte Bernsteinsäure isoliert und identifiziert werden.

Auch die zu Anfang erwähnten Unstimmigkeiten finden mit der Formulierung XI ihre Aufklärung. Eine Dehydrierung kann bei XI nicht erwartet werden. Das Acetylendicarbonsäureester-Addukt, dem nunmehr statt IV die Konstitution XIV zukommen muß, kann beim thermischen Zerfall nur *ein* stabiles Produkt (Tetramethylphthalsäureester) liefern. Daneben muß das sicher sehr energiereiche Carben XV entstehen, so daß der Übergangszustand des Zerfalls auf einem hohen Energieniveau liegen wird. Nachträglich kann sich XV zu Cyclopentadien isomerisieren.



Da  $\pi$ -Allyl-Komplexe normalerweise säurestabil sind<sup>5)</sup>, unser Nickelkomplex V aber schon durch *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol bei Raumtemperatur schnell zersetzt wird, ist es unwahrscheinlich, daß in V die Säure am Metall angreift, dabei den Kohlenwasserstoff VII liefert und diesen dann zu XI isomerisiert. Viel wahrscheinlicher ist ein Angriff des Protons auf das Diensystem des Fünfringes in V. Dabei würde sich das mesomere Kation XVI und daraus (wieder durch Wagner-Meerwein-Umlagerung) XVII bilden. Dieses Kation XVII, das im methylierten Fünfring eine positive und eine potentielle negative Ladung trägt, sollte spontan in den Kohlenwasserstoff XI, Cyclopentadien und  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion zusammenbrechen:

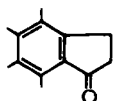


Wenn diese Vorstellung richtig ist, dann sollte der Tetrahydrokomplex VI, dem das Diensystem und damit der Angriffspunkt für das Proton fehlt, unter gleichen Bedingungen gegen Säure stabil sein. Das ist (entgegen einer Angabe in l. c.<sup>1)</sup>) tatsächlich der Fall, denn selbst bei 40° tritt mit *p*-Toluolsulfonsäure im Verlaufe vieler Stunden keine sichtbare Reaktion ein.

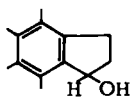
Um die eventuellen Dehydrierungsprodukte von III kennenzulernen, wurden über Tetramethylindanon (XVIII) und -indanol (XIX) Tetramethylindan (XX) und -inden

<sup>5)</sup> Übersicht über die Chemie der Metall- $\pi$ -Komplexe: E. O. FISCHER und H. WERNER, *Angew. Chem.* **75**, 57 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 80 [1963].

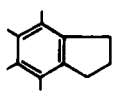
(XXI) hergestellt. Außerdem wurden im Zusammenhang mit der Synthese von VII aus dem Chlordien XXII<sup>6)</sup> die substituierten Methylencyclobutene XXIII–XXV gewonnen.



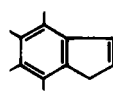
XVIII



XIX



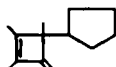
XX



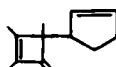
XXI



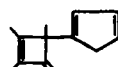
XXII



XXIII



XXIV



XXV

Die Arbeit wurde von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK sowie von den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS unterstützt. Ihnen allen sei herzlich gedankt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Nickelkomplexe

Die Komplexe  $C_{18}H_{22}Ni$  und  $C_{18}H_{26}Ni$  wurden nach den Angaben l. c.<sup>1)</sup> hergestellt und gereinigt. Da die Lösungen der Komplexe selbst unter Stickstoff instabil sind, müssen die NMR-Spektren sogleich nach dem Lösen aufgenommen werden. Bei dem besonders empfindlichen Tetrahydrokomplex wurden die einzelnen Bereiche des Spektrums mit jeweils frischen Lösungen vermessen. Als Solvens diente Deuteriochloroform.

$C_{18}H_{22}Ni$ . NMR-Spektrum (vgl. l. c.<sup>2)</sup>): Vinylprotonen 3.78, 3.90, 4.10, 4.17  $\tau$ ;  $C_5H_5$ -Protonen: Singulett bei 4.90  $\tau$ ; Protonen der Methylengruppe 7.24, 7.44  $\tau$ , Signale der Methylgruppen 7.66/7.69, 8.46/8.47 und 9.06/9.08  $\tau$ .

$C_{18}H_{26}Ni$ . NMR-Spektrum: Kein Signal für Vinylprotonen,  $C_5H_5$ -Protonen: Singulett bei 4.93  $\tau$ . Signale der Fünfring- und der Methylprotonen mit ungewisser Zuordnung bei 7.75, 8.57, 8.73, 9.00 und 9.08  $\tau$ .

*1.2.3.4-Tetramethyl-3-cyclopentadienyl-cyclobuten-(1)* (VII): Zu einer aus 13.1 g Äthylbromid, 2.9 g Magnesium und 7.9 g Cyclopentadien hergestellten Lösung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran (THF) ließ man 14.5 g 3-Chlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (VIII)<sup>4)</sup> in 50 ccm THF so zutropfen, daß die Temperatur nicht über 35° stieg. Man beließ noch eine Stde. bei 50° und arbeitete ohne Verwendung von Säure auf. Man erhielt 12.6 g (72%) des Kohlenwasserstoffs als farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.3</sub> 42°,  $n_D^{20}$  1.4922, UV-Spektrum (in Hexan):  $\lambda_{max}$  248 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.48). IR-Spektrum (in Substanz): Charakteristische Banden bei 3060, 1695, 1600, 1445, 1370, 900 und 677/cm.

$C_{13}H_{18}$  (174.3) Ber. C 89.59 H 10.42 Gef. C 89.25 H 10.34

*1.2.3.4-Tetramethyl-spiro[4.4]nonatrien-(1.3.6)* (XI): Zu einer Lösung von 0.35 g wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure in 100 ccm absol. Benzol ließ man bei 10° innerhalb einer halben Stde. 3.5 g VII in 50 ccm Benzol zutropfen. Bei Raumtemperatur trat allmählich Blaufärbung

<sup>6)</sup> R. CRIGEE, J. DEKKER, W. ENGEL, P. LUDWIG und K. NOLL, Chem. Ber. 96, 2362 [1963].

ein. Nach 2 weiteren Stdn. wurde mit Kaliumcarbonat neutralisiert, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Sdp.<sub>0,3</sub> 40°,  $n_D^{20}$  1.5145. Die Identität mit dem l. c.<sup>1)</sup> hergestellten Kohlenwasserstoff folgte aus dem Brechungsindex, dem IR-Spektrum sowie den Schmp. und IR-Spektren der Addukte mit Maleinsäureanhydrid und mit Tetracyanäthylen.

*Maleinsäureanhydrid-Addukt von XI (XII)*: Die Darstellung geschah nach l. c.<sup>1)</sup>. NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>): Vinylprotonen 4.20 und 4.70  $\tau$ , Allyl-CH<sub>2</sub>-Gruppe 7.78, andere CH<sub>2</sub>-Gruppe 8.35  $\tau$ , Brückenkopf-CH<sub>3</sub>-Gruppen 8.42  $\tau$  und Methylgruppen an der Doppelbindung 8.77 und 8.80  $\tau$ .

*Tetracyanäthylen-Addukt von XI (XIII)*: NMR-Spektrum: Vinylprotonen bei 4.11 und 5.06  $\tau$ , CH<sub>2</sub> (Allyl) 7.50  $\tau$ , CH<sub>2</sub> 8.22  $\tau$ , Brückenkopf-CH<sub>3</sub> 8.35  $\tau$  und CH<sub>3</sub> an der Doppelbindung 8.52 und 8.56  $\tau$ .

*Oxydativer Abbau von XI*: 3.0 g XI wurden unter starkem Turbinieren bei 40° mit einer Lösung von 50 g Kaliumpermanganat und 15 g Kaliumhydroxyd in 1 l Wasser innerhalb von 4 Stdn. oxydiert. Das Mangandioxyd wurde mit SO<sub>2</sub> reduziert und die Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Äther extrahiert. Aus dem Extrakt ließen sich 97 mg Bernsteinsäure (Schmp. 185°, Äquiv.-Gew. ber. 59.0, gef. 58.5) und außerdem Oxalsäure-dihydrat (Schmp. 99°) isolieren.

#### 4.5.6.7-Tetramethyl-indanon-(I) (XVIII)

Anders als nach den Literaturangaben<sup>7)</sup> wurde das Keton mit Hilfe von  $\beta$ -Chlor-propionsäure dargestellt.

1. *Aus Prehnit*: In die Suspension von 100 g Aluminiumchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden unter Eiskühlung und unter starkem Turbinieren zuerst tropfenweise 32 g  $\beta$ -Chlor-propionsäurechlorid, dann 34 g Prehnit in 50 ccm CS<sub>2</sub> gegeben. Die Reaktion erfolgte unter starker HCl-Entwicklung. Nach 3 stdg. Rühren wurde mit Äther verdünnt und sodann auf Eis gegossen. Die Aufarbeitung lieferte 47 g eines rotbraunen Öls, aus dem sich nach längerer Zeit derbe Nadeln von  $\beta$ -Chloräthyl-[1.2.3.4-tetramethyl-phenyl]-keton (aus Methanol Schmp. 58°) abschieden. Wegen dessen Zersetzlichkeit und verlustreicher Aufarbeitung wurde der folgende Ringschluß mit dem rohen Öl durchgeführt.

45 g des Öls wurden mit 300 ccm konz. Schwefelsäure 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, bis die HCl-Entwicklung nachließ und der Kolbeninhalt sich grün färbte. Man goß auf Eis, nahm in Äther auf und destillierte nach der üblichen Aufarbeitung bei 170° Badtemperatur im Säbelkolben. Das Destillat vom Sdp.<sub>0,01</sub> 132° erstarrte und ergab aus Methanol blaßgelbe, große, rechteckige Plättchen vom Schmp. 156° (korr.) (Lit.: 149–150°<sup>7)</sup>, 151–152°<sup>8)</sup>). Ausb. 15.1 g (31%). IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): Hauptbanden bei 2900, 1695, 1580, 1445, 1315, 1275, 1135, 1008 und 987/cm. NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 3 Methylgruppensignale bei  $\tau = 7.40$ , 7.74 und 7.79. Die Signale der CH<sub>2</sub>-Protonen sind als Multipletts zwischen den scharfen CH<sub>3</sub>-Signalen verteilt.

Das Oxim, dargestellt in Pyridinlösung, schmolz (aus Äthanol) bei 215° (Lit.: 211–213°<sup>7)</sup>, 214–215°<sup>8)</sup>).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO (203.3) Ber. C 76.8 H 8.4 N 7.9 O 6.9 Gef. C 76.8 H 8.5 N 8.4 O 6.4

2. *Aus Durol*: 134 g Durol, 127 g  $\beta$ -Chlor-propionsäure-äthylester und 600 g AlCl<sub>3</sub> wurden in einem 2-l-Dreihalskolben 1.5 Stdn. auf 145° Innentemperatur erhitzt, wobei unter stürmischer HCl-Entwicklung Aluminium-äthoxyverbindungen in den Kühler sublimierten. Die Aufarbeitung geschah wie unter 1. und lieferte in 32-proz. Ausb. ein Produkt, das nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem nach 1. gewonnenen identisch war.

<sup>7)</sup> R. R. AITKEN, G. M. BADGER und J. W. COOK, J. chem. Soc. [London] 1950, 331.

<sup>8)</sup> G. BADDELEY, G. HOLT und S. M. MAKAR, J. chem. Soc. [London] 1952, 3289.

4.5.6.7-Tetramethyl-indanol-(1) (XIX): Die Reduktion von 1.90 g XVIII mit 0.5 g  $LiAlH_4$  in 50 ccm absol. Äther lieferte nach der Zersetzung mit Ammoniumchloridlösung bei 0° 1.40 g (74%) lange, harte, quadratische Prismen. Schmp. (aus Hexan) 120°. IR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 3600, 3440, 3000, 1450, 1380, 1150, 1075, 1022, 957 und 900/cm.

NMR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 2 scharfe Methylprotonensignale bei  $\tau = 7.69$  und 7.82 im Verhältnis 1 : 3.

$C_{13}H_{18}O$  (190.3) Ber. C 82.06 H 9.53 O 8.41 Gef. C 81.84 H 9.83 O 9.01

Bis-[4.5.6.7-tetramethyl-indanyl-(1)]-äther: Wurden bei der  $LiAlH_4$ -Reduktion von 3.80 g XVIII in 200 ccm Äther nach 2 Stdn. einige Tropfen Wasser zugegeben und 5 Stdn. unter Rückfluß weiter erhitzt, so trat offenbar unter der Wirkung der gebildeten Aluminiumoxydhydrate Verätherung ein. Die Aufarbeitung ergab 3.50 g (96%) lange, seidige Nadeln. Schmp. (aus Hexan) 179–180°.

$C_{26}H_{34}O$  (362.5) Ber. C 86.13 H 9.45 O 4.41  
Gef. C 85.72 H 9.31 O 4.67 Mol.-Gew. 349 (RAST)

4.5.6.7-Tetramethyl-inden (XXI): Eine Mischung von 1.90 g Tetramethyl-indanol (XIX) mit 20 g neutralem Aluminiumoxyd wurde in einen auf 150° erwärmten Sublimator gegeben. Beim Anlegen eines Vakuums von 12 Torr sublimierten in 3 Stdn. 1.50 g (87%) an den Kühlfinger. Nach Umkristallisieren aus Methanol und Sublimieren (0.01 Torr, Bad 60°) erhielt man lange, dünne Blättchen vom Schmp. 115–116°. IR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 3050, 2900, 2860, 1450, 1392, 1375, 948, 911 und 692/cm. NMR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 2 Methylgruppensignale bei  $\tau = 7.70$  und 7.83 im Verhältnis 1 : 3; 2  $CH_2$ -Protonen bei  $\tau = 6.83$ , 2 Vinylprotonendubletts ( $J = 5.5$  Hz) bei  $\tau = 3.13$  und 3.80.

$C_{13}H_{16}$  (172.1) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 90.64 H 9.63

Auf gleiche Weise gibt der oben beschriebene Indanyläther mit  $Al_2O_3$  bei 250° das Inden in 81-proz. Ausb.

Pikrat: Orangerote Nadeln (aus Äthanol), Zers.-P. 134–135°.

Trinitrobenzolat: Orangegelbe, lange Prismen, Schmp. 136°.

#### 4.5.6.7-Tetramethyl-indan (XX)

1. Aus dem Indanon XVIII: 1.90 g XVIII wurden mit 30 g amalgamiertem Zink in Salzsäure nach CLEMMENSEN reduziert, zuletzt unter Zugabe von etwas Petroläther. Das Indan fiel in 87-proz. Ausb. in dünnen Plättchen an. Schmp. (aus Methanol) 99–100°. IR-Spektrum ( $CCl_4$ ): 2900, 1455, 1375, 1305, 1050 und 985/cm. NMR-Spektrum ( $CCl_4$ ): Methylgruppensignale scharf bei  $\tau = 7.90$ . An der gleichen Stelle das Quintett ( $J = 8$  Hz) der „mittleren“  $CH_2$ -Gruppe; die Triplets der beiden  $\alpha$ - $CH_2$ -Gruppen ( $J = 8$  Hz) liegen bei  $\tau = 7.19$ .

$C_{13}H_{18}$  (174.3) Ber. C 89.6 H 10.4 Gef. C 89.4 H 10.5

2. Aus 4.7-Dimethyl-indan: 15.6g 4.7-Dimethyl-indan<sup>9)</sup> wurden im Gemisch mit 50g  $AlCl_3$  auf dem Wasserbad durch 20stdg. Einleiten von Methylchlorid methyliert. Schon zu Beginn der Reaktion setzten sich im Kühler farblose Kristalle ab, während das Reaktionsgemisch allmählich dickflüssiger wurde. Das Indan wurde bei 0.1 Torr aus einem 70° warmen Bad sublimiert. Ausb. 20%. Nach Schmp. und Misch-Schmp. sowie nach dem IR-Spektrum identisch mit dem nach 1. gewonnenen Präparat.

3. Auch durch Hydrierung des Indens XXI mit Pd/C als Katalysator in Methanol erhält man XX (Ausb. 85%).

<sup>9)</sup> P. A. PLATTNER und J. WYSS, Helv. chim. Acta 24, 483 [1941].

1.3.4-Trimethyl-1-cyclopentyl-2-methylen-cyclobuten-(3) (XXIII): Zu einer aus 12.6 g Cyclopentylchlorid und 2.9 g Magnesium in 100 ccm absol. THF hergestellten Grignard-Lösung ließ man 11.4 g des Chlordiens XXII<sup>6)</sup> langsam zutropfen. Man hielt 2 Stdn. auf 50°, versetzte nach dem Abkühlen mit Wasser und extrahierte den Kohlenwasserstoff mit Petroläther. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.4</sub> 46°;  $n_D^{20}$  1.4897. Ausb. 1.4 g (8%).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub> (176.3) Ber. C 88.57 H 11.43 Gef. C 88.23 H 11.38

1.3.4-Trimethyl-1-cyclopentenyl-2-methylen-cyclobuten-(3) (XXIV): Zu 2.9 g Magnesium in 100 ccm absol. THF wurde bei 50° ein Gemisch von 11.4 g Chlordien XXII, 12.4 g 1-Chlorcyclopenten-(2) und 150 ccm THF tropfenweise innerhalb von 40 Min. gegeben. Nach einer weiteren Stde. bei 50° setzte man 100 ccm Wasser zu und extrahierte mit Hexan. Die Fraktionierung lieferte 5.8 g Bicyclopenteny<sup>10)</sup> vom Sdp.<sub>0.7</sub> 41° und 3.1 g (22%) XXIV vom Sdp.<sub>0.25</sub> 43°,  $n_D^{20}$  1.4995. IR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): 1690, 1624, 848 und 722/cm.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub> (174.3) Ber. C 89.59 H 10.41 Gef. C 89.15 H 10.36

1.3.4-Trimethyl-1-cyclopentadienyl-2-methylen-cyclobuten-(3) (XXV): Zu einer Lösung von Cyclopentadienyl-magnesiumbromid (aus 3.4 g Magnesium, 14.4 g Äthylbromid und 9.3 g Cyclopentadien) in 120 ccm THF ließ man während 1/2 Stde. 17.1 g Chlordien XXII in 80 ccm THF bei 50° zutropfen. Nach einer weiteren Stde. ließ man abkühlen und arbeitete wie beim vorigen Versuch auf. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.25</sub> 46°,  $n_D^{20}$  1.5141. An einer 8 m langen Polylygkolsäule erwies sich die Substanz als einheitlich. UV-Spektrum (in Hexan):  $\lambda_{max}$  236 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.16). IR-Spektrum (in Substanz): 3080, 1695, 1630, 1440, 1370, 1360, 900, 848, 725 und 678/cm. NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): Signale bei 3.75 (3 Vinylprotonen), 5.72 (Protonen der C=CH<sub>2</sub>-Gruppe), 7.17 (-CH<sub>2</sub>-Gruppe), 8.38 (Methylgruppen an der Doppelbindung) und 8.60  $\tau$  (Methyl am gesättigten C-Atom).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 90.89 H 9.36

<sup>10)</sup> N. J. SCHUIKIN, M. J. TSCHERKASCHIN und J. P. JAKOWLEW, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1958, 1008, C. 1959, 11860.