

GEORG WITTIG und EUGENE R. WILSON

Zur Existenz niedergliedriger Cycloalkine, V¹⁾

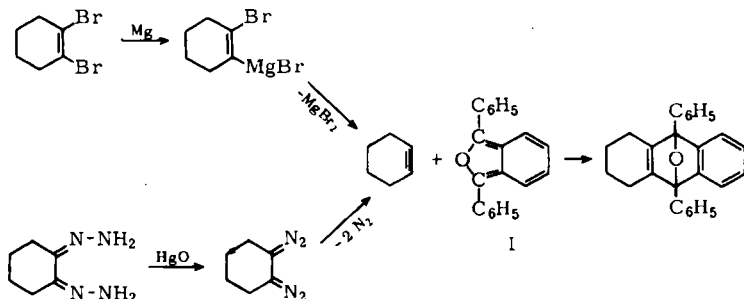
Über die Frage des intermediären Auftretens von Cyclobutin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 22. Juli 1964)

Die Grignard-Reaktion von 1,2-Dihalogen-cyclobuten-(I) (V und VI) in Gegenwart von Diphenylisobenzofuran (I) lieferte Diphenyl-cyclobuteno-naphthalin (VII). Kontrollversuche erwiesen, daß der in relativ größerer Ausbeute (8%) isolierte Kohlenwasserstoff VII das intermediäre Auftreten von Cyclobutin insofern vortäuscht, als VII das Abwandlungsprodukt der nur scheinbar aus Cyclobutin mit I hervorgegangenen Anlagerungsverbindung darstellt.

Das zum Nachweis von Dehydrobenzol erprobte Verfahren²⁾, kurzlebige Zwischenverbindungen auf dem Wege einer Diels-Alder-Reaktion abzufangen und aus den isolierbaren Addukten auf deren Existenz und Konstitution zu extrapolieren, diente auch dazu, *Cycloheptin*, *Cyclohexin* und *Cyclopentin* als Intermediärprodukte „sichtbar“ zu machen³⁾. Hier stützt sich der Existenzbeweis darauf, daß kurzzeitig auftretende Cycloalkine verschiedenartiger Herkunft in Gegenwart von 2,5-Diphenyl-isobenzofuran (I) jeweilig identische Addukte bilden, wie am Beispiel des Cyclohexins formuliert sei:



Zum gleichen Resultat, daß Cyclohexin und Cyclopentin echte Zwischenstufen darstellen, kamen auch J. D. ROBERTS und Mitarbb.⁴⁾, als sie ¹⁴C-markiertes 1-Chlor-cyclohexen bzw. -cyclopenten mit Phenyllithium umsetzen und dabei Phenylcyclohexen bzw. -cyclopenten mit der zu erwartenden ¹⁴C-Verteilung in den Ringen fanden. Neugierding konnte F. G. WILLEY⁵⁾ im Heidelberger Laboratorium durch Photolyse von *1-Tosylamino-1.2.3-triazol-Anionen* (II)

¹⁾ IV. und III. Mittel.: G. WITTIG und U. MAYER, Chem. Ber. **96**, 342, 329 [1963].

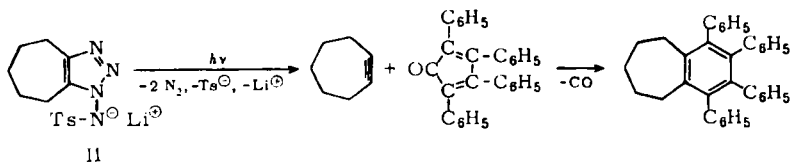
²⁾ G. WITTIG und L. POHMER, Chem. Ber. **89**, 1334 [1956].

³⁾ G. WITTIG und A. KREBS, Chem. Ber. **94**, 3260 [1961]; G. WITTIG und R. POHLKE, ebenda **94**, 3276 [1961].

⁴⁾ F. SCARDIGLIA und J. D. ROBERTS, Tetrahedron [London] **1**, 343 [1957]; L. K. MONTGOMERY und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4750 [1960].

⁵⁾ Angew. Chem. **76**, 144 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 138 [1964]; s. auch R. BRESLOW, J. POSNER und A. KREBS, J. Amer. chem. Soc. **85**, 234 [1963].

in Anwesenheit von Tetracyclon die Diels-Alder-Addukte des Cyclooctins, -heptins und -hexins in guten Ausbeuten isolieren, wie am Beispiel des *Cycloheptins* erläutert sei:



Das Addukt des *Cycloheptins* entstand auch, wenn man die Bestrahlung bei -25° einige Minuten unterbrach und dann erst Tetracyclon hinzufügte. Hiermit ist die meßbare Lebensdauer des Cycloheptins nachgewiesen und der Anschluß an das „in substantia“ faßbare *Cyclooctin* gewonnen⁶⁾.

Daß die Adduktausbeuten mit fallender Ringgröße sinken, zeigt die folgende tabellarische Übersicht.

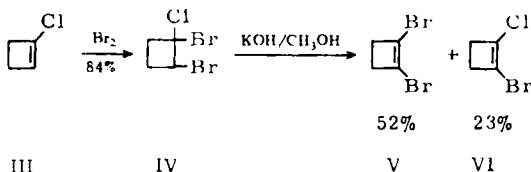
Ausbeuten der Cycloalkin/I-Addukte

	Grignard-Reaktion	Bishydrazon-Oxydation
Cycloheptin	64 %	26 %
Cyclohexin	50.5 %	7 %
Cyclopentin	2 %	0.5 %

Die Ausbeuteverminderung ist auf die mit abnehmender Ringgliederzahl wachsende Spannung zurückzuführen, welche die zunehmend reaktiver werdenden Cycloalkine (und Vorprodukte) dazu führt, unter sich Abfangreaktionen einzugehen, worauf noch zurückzukommen ist.

Es stand daher zu erwarten, daß das nach gleicher Methodik erzeugte *Cyclobutin* — wenn überhaupt — dann nur sehr kurzlebig auftreten sollte. Obwohl MONTGOMERY und ROBERTS⁴⁾ bei Anwendung ihrer Methodik keinen Hinweis auf die Existenz des Cyclobutins fanden, erschien es von Interesse, unsere Untersuchungen auf diese Verbindung auszudehnen.

Beim Behandeln von Cyclobutanon mit Phosphorpentachlorid erhielt man eine Mischung von 15% 1-Chlor-cyclobuten (III) und 19% 1,1-Dichlor-cyclobutan, das bei Einwirkung von Kalium-tert.-butylat in III überging. Die Gesamtausbeute an III, dessen Struktur durch NMR-Spektrum bestätigt wurde, betrug maximal 25%⁷⁾:



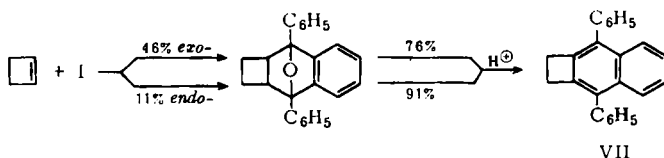
Sein Bromaddukt IV lieferte im Gegensatz zu den entsprechenden Fünf- und Sechsringerderivaten³⁾ beim Behandeln mit alkoholischem KOH ein Gemisch von V und VI, wobei offen bleibt, wieweit eine *cis*-Bromaddition oder eine *cis*-HBr-Eliminierung im

⁶⁾ A. T. BLOMQUIST und LIANG HUANG LIU, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2153 [1953]. Von G. WITTIG, „Stereochemie“, S. 153, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1930, wurde bereits hervorgehoben, daß die Einführung einer C=C-Bindung in Cycloaliphaten erst vom Achtehring an ohne Überwindung starker Ringspannung möglich sein sollte.

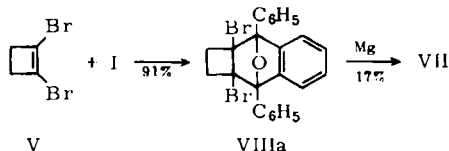
⁷⁾ Vgl. R. WILLSTÄTTER und J. BRUCE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 3979 [1907].

Spiele sind. Die erhaltenen *1,2-Dihalogen-cyclobutene* V und VI wurden ohne vorherige Trennung voneinander weiterverarbeitet, da sie unbeständig sind⁸⁾.

Ihre nachfolgende Grignard-Reaktion in siedendem Tetrahydrofuran bei Anwesenheit von I als Abfangmittel lieferte in 8,4-proz. Ausbeute *1,4-Diphenyl-2,3-cyclobuteno-naphthalin* (VII), das durch seine analytischen Daten sowie IR- und NMR-Spektren charakterisiert wurde. Zum Strukturbeweis addierte man Cyclobuten an I und dehydrierte die isolierten *endo*- und *exo*-Isomeren zum identischen Kohlenwasserstoff VII⁹⁾:



Da entgegen den Erwartungen die Adduktausbeute beim Cyclobutin höher als beim Cyclopentin (s. Tabelle S. 452) lag, erschien es problematisch, daß Cyclobutin als Intermediärprodukt auftrat. Es wurde daher geprüft, ob bereits die Cyclobutenderivate V und VI unter den angewandten Versuchsbedingungen infolge der gesteigerten Reaktivität der C=C-Bindung im Vierring die Diels-Alder-Addition zu VIIIa bzw. VIIIb eingingen, um erst dann durch Magnesium zum Endprodukt VII enthalogeniert und reduziert zu werden:



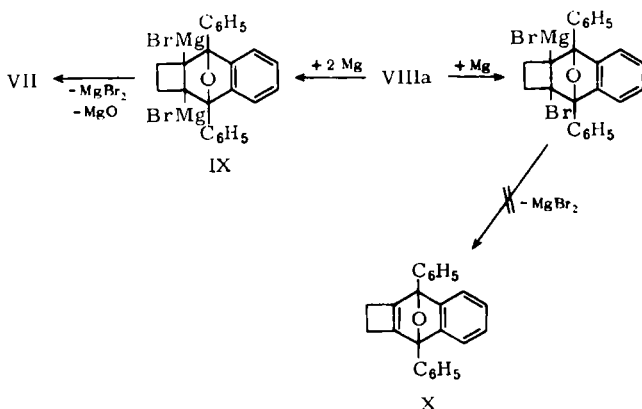
In der Tat bildete V mit I zu 91% VIIIa, das dünn-schichtchromatographisch einheitlich war und dessen Struktur im Einklang mit den IR- und NMR-Spektren stand¹⁰⁾. Auf demselben Wege erhielt man bei Vereinigung von VI mit I das zu VIIIa analoge Addukt VIIIb in einer Ausbeute von 59%. Beide Verbindungen nun ließen sich mit Magnesium in Tetrahydrofuran im Laufe einer Stunde zum Kohlenwasserstoff VII reduzieren (Ausbeuten 17 bzw. 36%); mit *Zinkstaub* in Äthanol konnte VIIIa in 72-proz. Ausbeute zu VII abgewandelt werden.

Der auffallende Befund, daß bei Einwirkung von Magnesium unmittelbar VII und nicht das erwartete Endoxyd X zu isolieren war, läßt sich noch nicht eindeutig erklären. Die weitere Beobachtung, daß sich während der Reduktion angenähert 2 Äquiv. titrierbarer Base bilden, macht es wahrscheinlich, daß zunächst das bis-magnesiumorganische Derivat IX entsteht, das unter $MgBr_2$ - und MgO -Eliminierung und damit unter Aromatisierung des Endoxydringes in VII übergeht.

⁸⁾ Zum Konstitutionsbeweis wurden die gaschromatographisch schwierig trennbaren Cyclen V und VI mit Kaliumpermanganat zu *Bernsteinsäure* oxydiert. Außerdem konnten ihre Strukturen durch die NMR-Spektren gesichert werden.

⁹⁾ G. WITTIG und T. F. BURGER, *Liebigs Ann. Chem.* **632**, 85 [1960]; vgl. C. D. NENITZESCU, M. AVRAM, I. G. DINULESCU und G. MATEESCU, *Liebigs Ann. Chem.* **653**, 79 [1962].

¹⁰⁾ Vgl. M. P. CAVA und R. POHLKE, *J. org. Chemistry* **27**, 1564 [1962].



Die vorliegenden Resultate lassen also die eingangs gestellte Frage unbeantwortet, ob Cyclobutin als Intermediärprodukt existenzfähig ist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.1-Dichlor-cyclobutan: 25 g (0.36 Mol) *Cyclobutanon*¹¹⁾ wurden zu einer Suspension von 85 g (0.41 Mol) *Phosphorpentachlorid* in 150 ccm siedendem Äther langsam zugetropft¹²⁾, die Mischung wurde 1 Stde. gekocht und auf Eis getropft. Nach dem Trocknen der Ätherextrakte über Natriumsulfat und etwas Kaliumcarbonat destillierte man sie unter Stickstoff an einer 1-m-Glaskolonne mit durchgehender Glasspirale (3 Windungen pro cm). Schnelle Destillation bei 12 Torr zur Vermeidung einer stärkeren Zersetzung in eine Kühlfalle (Trockeneis/Methanol) lieferte 4.60 g *1-Chlor-cyclobuten-(1)* (III) (93-proz. laut Gaschromatogramm) vom Sdp. 64–66.5° und eine bei 109–112.5° siedende Flüssigkeit, deren mittlere Fraktion vom Sdp. 111.5° (8.40 g) reines *1.1-Dichlor-cyclobutan* (99-proz. laut Gaschromatogramm) war; n_D^{20} 1.4588.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ (125.0) Ber. C 38.43 H 4.84 Cl 56.73 Gef. C 38.66 H 5.06 Cl 56.65

1.1-Dichlor-cyclobutan bildete zum Unterschied von *1.1-Dibrom-cyclobutan* mit Semicarbazid kein Semicarbazon.

1-Chlor-cyclobuten-(1) (III): Nach der oben beschriebenen Umsetzung von 30 g *Cyclobutanon* mit 107 g *Phosphorpentachlorid* in Äther wurden zu dem Destillat, das 0.13 Mol *1-Chlor-cyclobuten-(1)* (III) (30%), 0.11 Mol *1.1-Dichlor-cyclobutan* (25%) und 0.02 Mol unverbrauchtes *Cyclobutanon* (5%) enthielt, 0.16 Mol *Kalium-tert.-butylat* (aus 6.25 g Kalium und 158 ccm *tert.-Butylalkohol*) zugetropft. Destillation des Gemisches unter Stickstoff und Rühren an der Glaskolonne lieferten eine azeotrop bei 64.5° siedende Fraktion, die laut Gaschromatogramm aus 80% *1-Chlor-cyclobuten-(1)* (III), 19% *tert.-Butylalkohol* und 1% Äther bestand. Die Volhard-Titration des Rückstandes ergab 0.11 Grammionen Chlor, entsprechend einer 100-proz. Umsetzung des *1.1-Dichlor-cyclobutans*.

Alle bei 57–80° siedenden Fraktionen wurden mit Wasser behandelt und mit Methylencchlorid extrahiert. Die nachfolgende Destillation an der Glaskolonne (unter Stickstoff) lieferte 9.5 g (25%) *1-Chlor-cyclobuten-(1)* (III) vom Sdp. 65.5–66.5° (99-proz. laut Gaschromatogramm). Aufbewahrung unter Stickstoff bei –30°.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ (88.5) Ber. C 54.26 H 5.69 Cl 40.05 Gef. C 54.44 H 5.72 Cl 39.52

¹¹⁾ Cyclobutanon der Firma CARL ROTH, Karlsruhe; 99-proz. laut Gaschromatogramm.

¹²⁾ Vgl. M. MOUSSERON und R. JACQUIER, Bull. Soc. chim. France 1950, 648.

1-Chlor-1.2-dibrom-cyclobutan (IV)

1. Zu einer Lösung von 90 mMol *III* in 15 ccm Chloroform ließ man unter Rühren bei -5° 90 mMol *Brom* in 10 ccm Chloroform langsam zutropfen und entfernte nach 2 Stdn. das Solvens i. Vak. bei Raumtemperatur. Fraktionierte Destillation an der Glaskolonne lieferte 19.6 g (84%) *IV* vom Sdp.₁₂ 82.5–83.5°; n_D^{20} 1.5532.

$C_4H_5Br_2Cl$ (248.4) Ber. C 19.34 H 2.02 Gef. C 19.32 H 2.30

2. 25 g *Cyclobutanon* (0.36 Mol) wurden mit 86 g (0.41 Mol) *Phosphorpentachlorid* in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Zu der mit Wasser behandelten und dann getrockneten CCl_4 -Lösung tropfte man ohne vorherige Trennung 34 g (0.21 Mol) *Brom*. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation erhielt man 48 g rohes *IV* vom Sdp.₁₂ 80–86°, das laut Gaschromatogramm 91-proz. rein war; Reinausb. 49%. Die tiefer siedenden Fraktionen enthielten 13 g (29%) *1.1-Dichlor-cyclobutan* (gaschromatographisch), das nicht weiter gereinigt wurde.

1.2-Dibrom-cyclobuten (V) und 1-Chlor-2-brom-cyclobuten (VI)

8.5 g (34 mMol) *IV* wurden in Anlehnung an R. WILLSTÄTTER und J. BRUCE⁷⁾ in 22 ccm 3.2*n* *methanol*. *KOH* unter Stickstoff gekocht, mit 70 ccm Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Analyse der wäßr. Schicht ergab, daß 35 mg-Ionen Halogen abgespalten und 38 mg-Ionen Hydroxyl verschwunden waren; das molare Verhältnis Cl:Br betrug 6.8:3.2. — Die Ätherschicht wurde unter Stickstoff bei 50° (Wasserbadtemperatur) und erst während der letzten 5 Min. auf 95° ansteigend schnell eingeengt¹³⁾. Die gaschromatographische Analyse des Rückstandes ergab neben 20% Äther 3.8 g (52%) *1.2-Dibrom-cyclobuten* (V) und 1.3 g (23%) *1-Chlor-2-brom-cyclobuten* (VI).

Die beiden Cyclobutene V und VI wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt. Um ihre Polymerisation, die auch in Gegenwart von Hydrochinon erfolgte, hintanzuhalten, wurden die die gaschromatographische Kolonne passierenden Fraktionen in einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung aufgefangen, wobei man zur Vermeidung von Kristallisationen die Temperaturen über -50° für VI und über -20° für V hielt. Verdünnen der Lösungen mit Wasser und Extrahieren mit Äther führten zu den reinen Monomeren. Die Ausbeuten schwankten zwischen 52 und 76% an V sowie zwischen 43 und 58% an VI. Konzentrierung der Ätherlösungen i. Vak. über 40° (Badtemperatur) verursachte stets eine Polymerisation. Analyse des *1.2-Dibrom-cyclobutens* (V):

$C_4H_4Br_2$ (211.9) Ber. C 22.67 H 1.90 Br 75.43 Gef. C 22.82 H 2.10 Br 75.25

Zum Konstitutionsbeweis von V wurde 1.0 g davon in wenig Äther mit 0.9 g *Kaliumpermanganat* in 100 ccm Wasser bis zum Verschwinden der violetten Farbe gekocht (1–1.5 Stdn.) und nach dem Ansäuern das Mangandioxyd mit Natriumsulfit in Lösung gebracht. Nach mehrstdg. Ätherextraktion und Verjagen des Solvens wurde der acetonlösliche Anteil des Rückstandes aus Aceton/Petroläther (40–60°) umkristallisiert. Ausb. an *Bernsteinsäure* vom Schmp. 184–186° (Mischprobe) 29%. — Eine analoge Oxydation von VI lieferte 37% *Bernsteinsäure*.

Enthalogenierung mit Magnesium in Anwesenheit von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran (I)

Eine konzentrierte Ätherlösung von 7.9 mMol V und 3.4 mMol VI wurde mit 15 mMol I und 1.0 g (41 mg-Atom) *Magnesium* in 15 ccm siedendem absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff 48 Stdn. gerührt. Da die Mischung nach Anspringen der Grignard-Reaktion bei Zusatz von 0.1 g Äthylbromid zähflüssiger wurde, fügte man nach etwa 6 Stdn. noch 42 ccm Tetrahydrofuran hinzu (nach insgesamt 36 Stdn. ergab eine hydrolysierte Probe die quantita-

¹³⁾ Trotz der kurzen Destillationszeit polymerisierte ein kleiner Anteil; später wurde gefunden, daß man vorteilhafter die Ätherverdampfung i. Vak. unterhalb von 60° ausführt.

tive Abspaltung des Broms). Nach Zersetzung des Reaktionsgutes mit Ammoniumchlorid-Lösung zog man die Solventien ab und nahm den Rückstand in Benzol auf. Zur Oxydation des noch unverbrauchten I wurde durch die Lösung 60 Stdn. Luft geleitet. Die eingeeigte Lösung wurde über 200 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) chromatographiert, und nach Entwicklung der Säule mit Petroläther und Cyclohexan eluierte man mit Tetrachlorkohlenstoff 8.4% *1.4-Diphenyl-2.3-cyclobuteno-naphthalin* (VII) vom Schmp. 203–204° (aus Äthanol), der bei weiterem Umkristallisieren auf 205–206° anstieg.

$C_{24}H_{18}$ (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92

Gef. C 94.30 H 5.81 Mol.-Gew. 323 (Osmometer, Benzol)

Zur Synthese des Vergleichspräparates wurden 8.85 mMol *Cyclobuten* mit 8.84 mMol I im verschlossenen Rohr 12 Stdn. auf 85° erhitzt. Man chromatographierte das in Benzol aufgenommene Produkt über 360 g neutralem Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.-St. III), entwickelte mit Petroläther und eluierte mit Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff 46% *exo-1.4-Epoxy-1.4-diphenyl-2.3-cyclobutano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin* vom Schmp. 156.5–157.5° (aus Aceton/Hexan)¹⁴⁾.

$C_{24}H_{20}O$ (324.4) Ber. C 88.85 H 6.21 Gef. C 88.92 H 6.38

Die beim Eluieren gut abgesetzte *endo-Form* vom Schmp. 136–140° (20%) schmolz nach Umkristallisation aus Aceton/Hexan und anschließend aus Äthanol bei 139–141°; Reinausb. 11%¹⁴⁾.

$C_{24}H_{20}O$ (324.4) Ber. C 88.85 H 6.21 Gef. C 88.93 H 6.22

Das *exo-* (0.60 mMol) und analog das *endo-Addukt* (0.40 mMol) wurden in getrennten Ansätzen in Eisessig unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure 25 Min. gekocht. Das nach Stehenlassen über Nacht auskristallisierte *1.4-Diphenyl-2.3-cyclobuteno-naphthalin* (VII) schmolz aus Äthanol bei 205–207°; Ausb. 76% bzw. 91% (Mischprobe mit dem oben erhaltenen VII ohne Schmelzpunktsdepression).

2.3-Dibrom-1.4-epoxy-1.4-diphenyl-2.3-cyclobutano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (VIIIa)

Darstellung: Eine Ätherlösung von 11 mMol V wurde 48 Stdn. mit 22 mMol I in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff gekocht. Nach Entfernen der Solventien i. Vak. nahm man den Rückstand in Benzol auf und leitete durch die Lösung 48 Stdn. Luft. Chromatographieren über 600 g basischem Aluminiumoxyd (Merck), Entwickeln mit Petroläther und Cyclohexan und Eluieren mit Tetrachlorkohlenstoff lieferten 85% *Addukt VIIIa* vom Schmp. 141.5–142.5° (aus Cyclohexan/Benzin (60–70°)). Aus der Mutterlauge wurden weitere 6.5% VIIIa vom Schmp. 140.5–141° isoliert.

$C_{24}H_{18}Br_2O$ (482.2) Ber. C 59.77 H 3.76 Br 33.14

Gef. C 59.85 H 3.78 Br 33.12 Mol.-Gew. 481 (Osmometer, Benzol)

Weiteres Eluieren mit Äther ergab 1.6 g *o-Dibenzoyl-benzol* vom Schmp. 146–147° (aus Aceton/Petroläther (40–60°)); Mischprobe.

Enthalogenierung: 1. 4.7 mMol VIIIa und 20 mg-Atom (0.50 g) *Magnesium* in 25 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoff und unter Rühren 4 Stdn. gekocht. Die sofort einsetzende Reaktion erschien bereits nach 15 Min. beendet (Gilman-Test negativ, Titration einer hydrolysierten Probe zeigte, daß 9.6 mÄquiv. Bromidionen gebildet worden waren). Das Tetrahydrofuran wurde i. Vak. abgezogen und durch Äther ersetzt. Nach Hydrolyse und Verjagen des Äthers wurde der in Benzol aufgenommene Rückstand über 150 g basischem

¹⁴⁾ Dr. T. J. FLAULT, The Procter & Gamble Company, Miami Valley Laboratories, Cincinnati, Ohio, USA, wird über die Konfigurationsbestimmungen mit Hilfe der NMR-Spektren gesondert berichten.

Aluminiumoxyd (Merck) chromatographiert und mit Petroläther und Cyclohexan entwickelt; mit Tetrachlorkohlenstoff wurden 17% *1,4-Diphenyl-2,3-cyclobuteno-naphthalin* (VII) vom Schmp. 205–206° eluiert; Schmp. 206–206.5° (aus Äthanol); Mischprobe.

2. 0.36 g *VIIIa* wurden mit 0.4 g *Zinkstaub* in 25 ccm Äthanol 24 Stdn. unter Stickstoff gekocht. Nach Zusatz von 75 ccm Wasser und einigen Tropfen verd. Salpetersäure zur Klärung der Schichten ätherte man aus. Man erhielt 72% *VII* vom Schmp. 204–205.5° (aus Äthanol); Mischprobe.

2-Chlor-3-brom-1,4-epoxy-1,4-diphenyl-2,3-cyclobutano-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin

Darstellung: Eine konzentrierte Ätherlösung von 4.4 mMol *VI* wurde mit 8.7 mMol *I* wie oben behandelt und aufgearbeitet. Man erhielt nach Chromatographieren und Eluieren über 300 g Aluminiumoxyd 59% des zu *VIIIa* analogen *2-Chlor-3-brom-Derivates* vom Schmp. 140–141.5° (aus Cyclohexan/Petroläther (50–60°)).

$C_{24}H_{18}BrClO$ (437.8) Ber. C 65.85 H 4.14 Halogen 26.35

Gef. C 66.03 H 4.15 Halogen 26.25

Mol.-Gew. 440 (Osmometer, Benzol)

Außerdem isolierte man 0.7 g *o-Dibenzoyl-benzol* vom Schmp. 145.5–146.5°; Mischprobe.

Enthalogenierung: Umsetzung von 0.70 g des *2-Chlor-3-brom-Derivates* mit 0.20 g *Magnesium* in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran lieferte nach 5 stdg. Kochen 36% *VII* vom Schmp. 205 bis 206° (Mischprobe); Schmp. 206–207° (aus Cyclohexan/Petroläther (50–60°)).