

GEORG WITTIG, JÜRGEN WEINLICH und EUGENE R. WILSON

Zur Existenz niedergliederiger Cycloalkine, VI<sup>1)</sup>

## Über das intermediäre Auftreten von Cyclopentin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 22. Juli 1964)

Bei Abwesenheit von Magnesium bildete 1.2-Dibrom-cyclopenten-(1) (I) mit Diphenylisobenzofuran (II) das Diels-Alder-Addukt III, das sich mit Magnesium zum Endoxyd IV enthalogenieren ließ. IV erwies sich als nicht identisch mit der aus I und II in Gegenwart von Magnesium entstandenen, jetzt als Bis-Addukt VI erkannten Verbindung. Wie Kontrollversuche mit Sicherheit ergaben, ist bei der Adduktbildung Cyclopentin als reales Intermediärprodukt im Spiel. — Das aus 1.2-Dibrom-cyclopenten-(1) (I) mit Butyllithium primär sich bildende 1-Brom-2-lithium-cyclopenten-(1) (VIII) eliminiert als verhältnismäßig stabile Verbindung Lithiumbromid in einer Reaktion erster Ordnung zum Cyclopentin, das sich in Anwesenheit von II unter bestimmten Bedingungen bis zu 12% d. Th. zum Bis-Addukt VI abfangen ließ. — Pyrolyse des aus VIII mit Quecksilber(II)-bromid gewonnenen Präparates IX in Mischung mit Tetracyclon lieferte als Addukt kurzlebigen Cyclopentins Tetraphenylindan (X) in 25-proz. Ausbeute.

Wie in der vorangehenden Mitteilung<sup>1)</sup> nachgewiesen wurde, vereinigen sich 1.2-Dibrom-cyclobuten-(1) bzw. 1-Chlor-2-brom-cyclobuten-(1) mit Diphenylisobenzofuran (II) unmittelbar zu Diels-Alder-Addukten, die dann erst durch anwesendes Magnesium enthalogeniert und reduziert werden. Damit erhebt sich die Frage, ob eine analoge Reaktionsweise des 1.2-Dibrom-cyclopentens-(1) (I) mit II und Magnesium das von G. WITTIG und R. POHLKE<sup>2)</sup> angenommene intermediäre Auftreten von Cyclopentin vortäuscht. Der Klärung dieser Problematik sind die im folgenden beschriebenen Untersuchungen gewidmet.

Um zu prüfen, ob sich I in einer Diels-Alder-Reaktion an II zu III anzulagern vermag, wurden äquimolare Mengen der Partner in Abwesenheit von Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran 48 Stdn. gekocht. Man isolierte III aber nur in Ausbeuten bis maximal 0.08%, die sich bei Einsatz eines fünffachen Überschusses an II auf rund 1% und erst beim Verschmelzen der beiden Komponenten (48 Stdn. auf 80°) auf 15% erhöhten<sup>3)</sup>. Da die geringe Ausbeute an III in Tetrahydrofuran die Möglichkeit nicht ausschließt, daß III im Retrodien-Zerfall über ein Gleichgewicht die Ausgangsverbindungen I und II zurückbildet<sup>4)</sup>, wurde III 24 Stdn. in Tetrahydrofuran gekocht, aber unverändert und nahezu quantitativ zurückgewonnen.

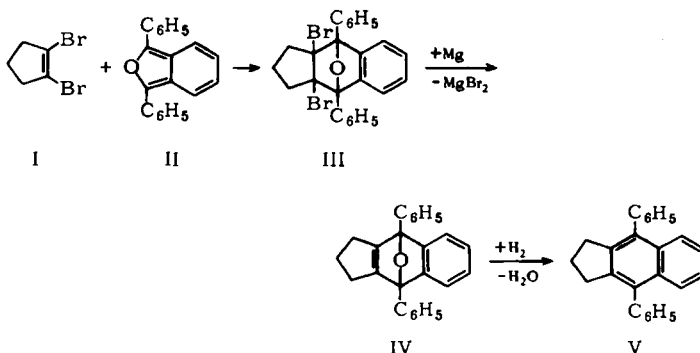
1) V. Mitteil.: G. WITTIG und E. R. WILSON, Chem. Ber. **98**, 451 [1965], vorstehend.

2) Chem. Ber. **94**, 3276 [1961].

3) 1.2-Dibrom-cyclohexen-(1) bildete erst im Schmelzfluß mit II bei 120° nach 24 stdg. Erhitzen 1.5% des entsprechenden Adduktes, das beim Kochen der Partner in Tetrahydrofuran auch nicht in Spuren nachzuweisen war.

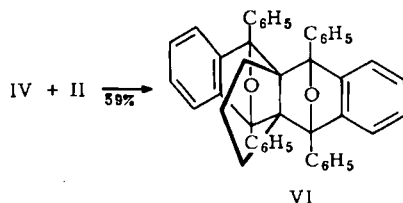
4) Vgl. E. DE BARRY BARNETT, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1326.

Hieraus dürfte mit Sicherheit zu entnehmen sein, daß – wenn überhaupt – nicht mehr als 0.1% an III unter den zum Cyclopentinaddukt führenden Bedingungen entstanden sein können.



Die anschließende 1 stdg. Behandlung von III mit überschüssigem Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran lieferte das Endoxyd IV vom Schmp. 164–168° (Zers.) zu 76%. Sein IR-Spektrum zeigte die für Endoxyde charakteristische Bande der –C–O–Valenzschwingung bei 987/cm; auch das NMR-Spektrum mit dem Protonenverhältnis  $\text{CH}_{\text{aromat.}} : \text{CH}_{\text{aliph.}}$  wie 14 : 6 entsprach der Struktur IV. Die Hydrierung und anschließende Wasserabspaltung führten in guten Ausbeuten zum 1,4-Diphenyl-2,3-cyclopenteno-naphthalin (V).

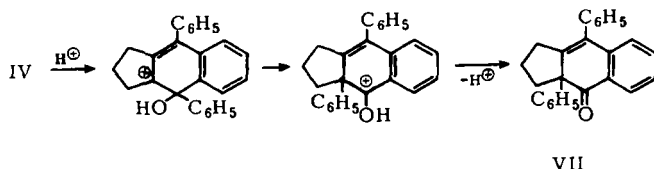
Überraschenderweise besaß IV andere Eigenschaften als das von G. WITTIG und Mitarbeitern<sup>2,5)</sup> als Cyclopentin-Addukt beschriebene Endoxyd. Das osmometrisch bestimmte Mol.-Gewicht wies darauf hin, daß die letztere Verbindung das Bis-Addukt VI ist; sein NMR-Spektrum entsprach dem für VI berechneten Protonenverhältnis  $\text{CH}_{\text{aromat.}} : \text{CH}_{\text{aliph.}}$  wie 28 : 6 mit guter Genauigkeit. Zum Strukturbeweis wurde IV mit überschüssigem II in siedendem Tetrahydrofuran umgesetzt, wobei man das Bis-Addukt VI vom Schmp. 248–250° erhielt:



Das Mono-Addukt IV zeigte nun auch eine typische Reaktion seiner höheren Ring-homologen. Beim Erhitzen in Eisessig entstand zu 64% das Isomerisationsprodukt VII vom Schmp. 142–143°. Sein IR-Spektrum wies eine starke Bande bei 1680/cm auf, charakteristisch für die C=O-Valenzschwingung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone, während die beim Endoxyd IV auftretende –C–O–Valenzschwingung bei 987/cm nicht mehr

<sup>5)</sup> G. WITTIG und A. KREBS, Chem. Ber. 94, 3260 [1961].

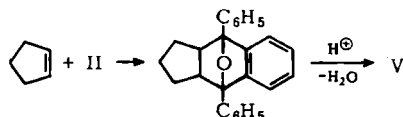
vorhanden war. Auch das NMR-Spektrum mit dem Protonenverhältnis  $CH_{\text{aromat.}} : CH_{\text{aliph.}}$  wie 14 : 6 steht mit der Konstitution VII im Einklang. Seine Bildungsweise dürfte analog der beim Cyclohexin-Addukt näher untersuchten<sup>6)</sup> zu formulieren sein:



Das Bis-Addukt VI wandelte sich erst beim Erhitzen in HCl-haltigem Eisessig in VII um — offenbar auf dem Wege des Retrodien-Zerfalls.

Daß der über das Dibromaddukt III führende und Cyclopentin umgehende Nebenprozeß für die Berechnung der Ausbeute an Cyclopentin vernachlässigt werden kann, zeigen die folgenden Versuche. Bei Einwirkung von Zink in siedendem Tetrahydrofuran wurde III — im Gegensatz zum unverändert bleibenden 1.2-Dibrom-cyclopenten (I) — glatt zu den Verbindungen VII (74%) und V (15%) enthalogeniert. Da diese Produkte nach 24stdg. Kochen von I und II mit Zinkstaub in Tetrahydrofuran auch nicht spurenweise aufzufinden waren, kann III unter diesen Bedingungen nicht als Intermediärprodukt aufgetreten sein. Damit dürfte das Bis-Addukt VI der Grignard-Reaktion ausschließlich aus dem Cyclopentin hervorgegangen sein. Allerdings verringert sich die früher angegebene Ausbeute von rund 2%<sup>2)</sup> auf rund 1%, wenn man das Mol.-Gewicht der inzwischen im Sinne von VI berichtigten Verbindung zugrundelegt.

Unsere weiteren Bemühungen, die Versuchsbedingungen zum Nachweis von Cyclopentin zu verbessern, führten anfänglich zu wenig befriedigenden Ergebnissen. Die Ausbeute an Bis-Addukt VI stieg nur unwesentlich auf 1.6%, als man I und den fünffachen Überschuß an II mit Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran 48 Stdn. lang umsetzte. Außerdem isolierte man 5% V, dessen Herkunft im Hinblick auf die abzuschätzende Gesamtausbeute an Cyclopentin zu klären war. Da nach Kontrollversuchen weder das Endoxyd IV noch das Bis-Addukt VI unter den angewandten Bedingungen der Grignard-Reaktion den Kohlenwasserstoff V lieferten, war die Möglichkeit zu prüfen, ob V aus Cyclopenten und II gemäß:



entstanden war. In der Tat konnten beim Kochen von äquimolaren Mengen an Cyclopenten und II in Tetrahydrofuran nach der Aufarbeitung unter sauren Bedingungen 10% V isoliert werden<sup>7)</sup>.

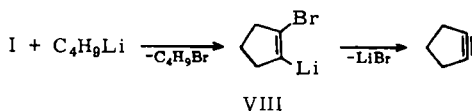
<sup>6)</sup> G. WITTIG und U. MAYER, Chem. Ber. 96, 329 [1963].

<sup>7)</sup> Nach G. WITTIG und T. F. BURGER, Liebigs Ann. Chem. 632, 85 [1960], entsteht beim Erhitzen von Cyclopenten mit II ein *exo-endo*-Gemisch des zu erwartenden Adduktes, das bei säurekatalysierter Dehydratation glatt in den einheitlichen Kohlenwasserstoff V übergeht.

Dabei war stillschweigend vorausgesetzt worden, daß bei Einwirkung von Magnesium auf I außer kurzlebigen Cyclopentin auch Cyclopenten gebildet wird. Zur Prüfung der Sachlage wurde das Verhalten von I gegenüber Magnesium in Tetrahydrofuran bei Abwesenheit des Diphenylisobenzofurans (II) studiert. Aus den im Versuchsteil (S. 467) beschriebenen näheren Angaben folgt, daß das primär entstandene *1-Brom-[2-brom-magnesium]-cyclopenten-(1)* relativ beständig ist, daß fernerhin die Magnesiumionen-Konzentration nach etwa 24stdg. Kochen bereits 100% überschritten hat, und daß schließlich die Bedingungen einer Reaktion erster Ordnung<sup>8)</sup> nicht erfüllt sind<sup>9)</sup>. Erwartungsgemäß erhielt man bei der präparativen Aufarbeitung nach 24stdg. Umsetzungszeit (Gilman-Test noch positiv) außer 11% 1-Brom-cyclopenten-(1) in geringen Mengen *Cyclopenten*, dessen Ausbeute nach 48stdg. Reaktion zu 14% ermittelt wurde<sup>10)</sup>.

Daß Cyclopenten aus Cyclopentin unter Wasserstoffentzug aus dem Solvens entstanden ist, dürfte unwahrscheinlich sein, da bei den noch zu besprechenden Umsetzungen mit Butyllithium kein Cyclopenten nachzuweisen war. Vielmehr ist anzunehmen, daß es seine Herkunft der Bildung von *1,2-Bis-[brom-magnesium]-cyclopenten-(1)* verdankt, das zum größten Anteil vom siedenden Tetrahydrofuran im Laufe der 48stdg. Reaktionszeit zum Cyclopenten entmetalliert wird. Das außerdem zu rund 2% isolierte *Tris-trimethylen-benzol* ist offenbar durch Trimerisation des Cyclopentins gebildet worden, zumal dieser Kohlenwasserstoff bei den Grignard-Umsetzungen in Gegenwart von II nicht auftrat.

Wenn auch mit diesen Befunden das intermediäre Auftreten von Cyclopentin gesichert ist, erschien es für die Beweisführung wünschenswert, durch Variation der Versuchsbedingungen die Ausbeuten an Cyclopentin-Addukt zu heben. Das Ziel wurde durch Umsetzung von I mit *Butyllithium* erreicht, wobei gemäß:



Cyclopentin entstand und nachzuweisen war.

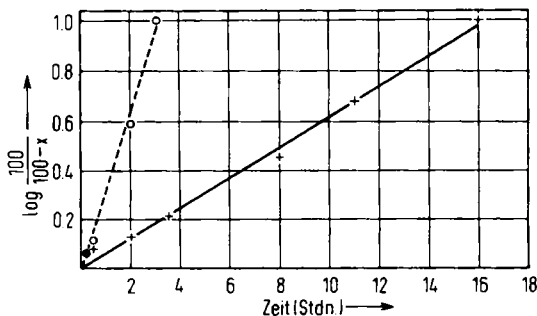
Zunächst wurde I in Abwesenheit des Abfangmittels II mit der äquimolaren Menge Butyllithium in Äther bei  $-70^\circ$  zur Reaktion gebracht. Die nach 10 Min. angeschlossene Behandlung mit Trockeneis lieferte 65% reine *1-Brom-cyclopenten-carbonsäure-(2)*. Hieraus folgt, daß das aus I über den Brom-Lithium-Austausch primär entstehende *1-Brom-2-lithium-cyclopenten-(1)* (VIII) bei tiefer Temperatur eine merkliche Stabilität besitzt.

<sup>8)</sup> Nach M. KILPATRICK und H. P. SIMONS, *J. org. Chemistry* **2**, 459 [1938], ist die Geschwindigkeit der Grignard-Reaktion nur von der Konzentration des Halogenids und von der reaktiven *Oberfläche* des Magnesiums abhängig, die hier durch überschüssiges Metall konstant gehalten wurde.

<sup>9)</sup> Wie G. WITTIG und U. MAYER<sup>6)</sup> festgestellt hatten, verläuft die Grignard-Reaktion mit *1,2-Dibrom-cyclohexen-(1)* streng nach erster Ordnung; die Magnesiumbromid-Abspaltung zum *Cyclohexin* erfolgt unmeßbar schnell, so daß die metallorganische Zwischenstufe hier nicht durch Hydroxylionen-Titration erfaßbar ist.

<sup>10)</sup> *Cyclopentadien*, nach dem gesucht wurde, war unter den Reaktionsbedingungen nicht entstanden.

Nach weiteren Carboxylierungsversuchen, die aufzeigten, daß VIII auch bei Raumtemperatur einige Zeit beständig ist, wurde der zeitliche Verlauf der LiBr-Abspaltung gemessen. Hierzu setzte man äquimolare Mengen an I und salzfreiem Butyllithium bei  $-70^{\circ}$  um, erwärmte auf  $21^{\circ}$  und entnahm in bestimmten Zeitintervallen aliquote Anteile, die nach Zugabe von Wasser auf Bromidionen titriert wurden (Abbild.).



Lithiumbromid-Abspaltung aus 1-Brom-2-lithium-cyclopenten-(1) (VIII),  $\log 100/100-x$  in Abhängigkeit von der Zeit:

— in Äther bei  $21^{\circ}$ , - - - in Äther/Tetrahydrofuran (4:1) bei  $21^{\circ}$

Man ersieht daraus, daß die Salzabspaltung in reinem Äther nach etwa 20 Stdn. quantitativ erfolgt ist, während sie in Äther/Tetrahydrofuran bereits nach 4 Stdn. beendet ist.

In den Diagrammen (— und - - -, Abbild.), die die Abhängigkeit der  $\log 100/100-x$ -Werte ( $x$  = Bromidionenkonzentration) von der Zeit (Stdn.) wiedergeben, liegen die Meßpunkte mit Ausnahme der bei  $-70^{\circ}$  gemessenen Werte auf einer Geraden. Von ihnen abgesehen läßt also der Eliminierungsverlauf von 2—16 Stdn. mit einem Endumsatz von ca. 95% deutlich erkennen, daß die Lithiumbromid-Abspaltung als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang nach der ersten Ordnung erfolgt und daß demnach VIII intramolekular Lithiumbromid zum Cyclopentin abspalte<sup>11)</sup>. Versuche, Folgeprodukte des direkt nicht nachweisbaren Cyclopentins aus präparativen Ansätzen zu isolieren, verliefen ergebnislos. Die anfallenden Öle, bei denen es sich um ein Gemisch Polymerer handelt, waren nicht in definierte Produkte zerlegbar. Die Bildung des Polymerengemisches dürfte so zu erklären sein, daß das entstandene Cyclopentin mit noch vorhandenem VIII zu einem metallorganischen Addukt reagiert, das seinerseits in einer Stufenfolge neu gebildetes Cyclopentin zu Höherpolymeren abfangen kann. Aus diesem Grunde liegen auch die Anfangsmeßpunkte der ausgezogenen Kurve oberhalb der Geraden.

Zum Nachweis des Cyclopentins wurden die Umsetzungen von I mit Butyllithium in Gegenwart von Diphenylisobenzofuran (II) wiederholt, wobei das Bis-Addukt VI in wechselnden Ausbeuten zu isolieren war. Die Ergebnisse bietet Tab. 1.

<sup>11)</sup> Es handelt sich hierbei noch um vorläufige Ergebnisse. Eingehendere kinetische Untersuchungen der Lithiumbromid-Eliminierung sind im Gange, worüber später berichtet werden soll.

Tab. 1. Umsetzung von I mit Butyllithium bei  $-70^\circ$  bei anschließender Zugabe von II in jeweils äquimolaren Mengen

Solvens	Temperatur und Zeit	% Ausb. an Bis-Addukt VI
Äther	$21^\circ$ nach 14 Stdn.	0.7
Äther	$35/36^\circ$ nach 30 Min. Carboxylierung	3.4 (+27% 1-Brom-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(2))
Äther	$35/36^\circ$ nach 4 Stdn.	6.3
Tetrahydrofuran	$39^\circ$ nach 4 Stdn.	5.5
Äther/Tetrahydrofuran (4:1)	$39^\circ$ nach 4 Stdn.	12

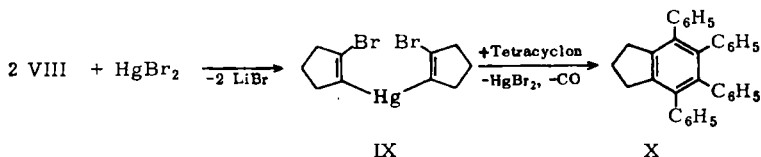
Das aus VIII durch intramolekulare LiBr-Eliminierung entstehende Cyclopentin ist also bis zu 12% in Form seines Bis-Adduktes VI nachweisbar. Die Ausbeuteverminderung in siedendem Äther ist auf die geringe Löslichkeit von II zurückzuführen. Daß die Adduktausbeuten nicht allein von der Konzentration des Diens II, sondern auch von der Wahl des Solvens abhängen, zeigen die Versuche bei  $39^\circ$  in Tetrahydrofuran allein und in Mischung mit Äther. Obwohl in den hier homogenen Lösungen die Chancen vom Abfangen des Cyclopentins gleich günstig lagen, führte die Beimischung von Äther zum Tetrahydrofuran zu einer Verdoppelung der Adduktausbeute.

Gegen die noch nicht erörterte Möglichkeit, daß sich 1-Brom-2-lithium-cyclopenten-(1) (VIII) mit II vereinigt, um anschließend unter LiBr-Abspaltung über IV in das Bis-Addukt VI überzugehen, sprechen die folgenden Kontrollversuche. Zwei Parallelansätze mit VIII in Äther — der eine ohne, der andere mit zugesetztem Dien II — wurden 30 Min. gekocht und dann carboxyliert. Die angenähert gleichen Ausbeuten an 1-Brom-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(2) (26 bzw. 27%) zeigen, daß die Anwesenheit von II die Geschwindigkeit der Salzabspaltung nicht nachweisbar beeinflußt, und daß also Cyclopentin als reale Zwischenstufe bei der im zweiten Fall zum Bis-Addukt VI (3.4% laut Tabelle) führenden Reaktion auftritt.

Bei den Umsetzungen von 1-Chlor-cycloocten-(1) bzw. 1-Chlor-2-brom-cycloocten-(1) mit Butyllithium war in keinem Falle 1-Chlor-2-lithium-cycloocten-(1) nachzuweisen<sup>2)</sup>, und bei Einwirkung von Butyllithium auf 1-Fluor-cyclohexen-(1) bzw. 1-Fluor-2-brom-cyclohexen-(1) konnte das äußerst kurzlebige 1-Fluor-2-lithium-cyclohexen-(1) ebenfalls nicht aufgefunden werden<sup>6)</sup>. Eine eingehende Untersuchung der Verhältnisse ergab, daß die greifbaren Metallierungsprodukte durch Anlagerung von Butyllithium an intermediär auftretendes Cyclooctin bzw. Cyclohexin entstanden sein müssen. Während also die Lithiumhalogenid-Eliminierung im Acht- und Sechsring unmeßbar rasch erfolgt, ist das entsprechende 1-Brom-2-lithium-cyclopenten-(1) (VIII) verhältnismäßig beständig. Die geringere Tendenz zur LiBr-Abspaltung dürfte mit der schwierigeren sp-Hybridisierung zusammenhängen, die durch die im hochgespannten Cyclopentin nur schwache Überlappung der frei werdenden sp<sup>2</sup>-Orbitale bedingt ist, und die in der hochgesteigerten Reaktivität des Cyclopentins evident wird. Sinngemäß bleibt nach Untersuchungen von G. WITTIG und H. HEYN<sup>12)</sup> das 1-Chlor-2-lithium-3,3-dimethyl-inden-(1) auch nach tagelangem Stehen völlig unverändert, da offenbar im zu erwartenden Cyclopentenin-Derivat die Ringspannung noch stärker als im Cyclopentin der Eliminierung entgegenwirkt.

<sup>12)</sup> Chem. Ber. 97, 1609 [1964].

Die Beständigkeit von VIII lud dazu ein, es mit Quecksilber(II)-bromid zum *Bis*-[2-brom-cyclopentenyl]-quecksilber (IX) umzusetzen:



und diese Verbindung als neue Cyclopentin-Quelle einzuführen. Das in Ausbeuten um 20% isolierbare IX vom Schmp. 142–144° zersetzte sich beim Erhitzen auf 200° zu undefinierbaren Produkten<sup>13)</sup>. Daß Cyclopentin hierbei intermediär auftrat, bewies die Pyrolyse in Gegenwart von *Tetracyclon*, wobei man das erwartete *Tetraphenylindan* X zu 25% erhielt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Cyclopentin aus 1.2-Dibrom-cyclopenten-(1) (I) auf Grignard-Basis

#### Addukt III aus 1.2-Dibrom-cyclopenten-(1) (I) und 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran (II)

1. In der Schmelze: Eine Mischung von je 50 mMol I vom Sdp.<sub>12</sub> 76°<sup>2)</sup> und II vom Schmp. 129–130° wurde im verschlossenen Rohr unter Stickstoff 48 Stdn. auf 80° erhitzt. Da nach Aufnahme der Produkte in Benzol die starke Fluoreszenz die Anwesenheit von noch unverbrauchtem II anzeigte, wurde zur Oxydation von II durch die Lösung 72 Stdn. Luft hindurchgeleitet. Nach Einengen der Lösung auf 10 ccm chromatographierte man an 500 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) und eluierte mit Petroläther (40–60°) 57% unverändertes I und mit Tetrachlorkohlenstoff 15% 2.3-Dibrom-1.4-epoxy-1.4-diphenyl-2.3-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (III) vom Schmp. 136–137°, der nach Umkristallisation aus Cyclohexan/n-Hexan (1:1) auf 137–140° stieg.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>O (496.3) Ber. C 60.51 H 4.06 Br 32.21

Gef. C 60.64 H 4.18 Br 31.80 Mol.-Gew. 478 (Osmometer, Benzol)

Benzol eluierte 38% *o*-Dibenzoyl-benzol (Mischprobe).

2. 10 mMol I und 55 mMol II wurden in 30 ccm absol. *Tetrahydrofuran* unter Stickstoff 48 Stdn. gekocht. Nach Abziehen des Solvens i. Wasserstrahlvak. nahm man den Rückstand in 100 ccm Benzol auf und leitete 60 Stdn. Luft hindurch. Die Lösung wurde nach Zusatz von 10 g basischem Aluminiumoxyd vom Solvens befreit und der Rückstand an 300 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) chromatographiert. Petroläther (40–60°) eluierte 62% unverändertes I und Tetrachlorkohlenstoff 1.1% Addukt III vom Schmp. 136–139° (aus Äthanol); Mischprobe. Äther eluierte 56% *o*-Dibenzoyl-benzol vom Schmp. 144–145° (Mischprobe).

#### Enthalogenierung des Adduktes III

1. Mit *Magnesium*: 1.0 mMol Addukt III wurde mit 0.1 g *Magnesium* in 10 ccm absol. *Tetrahydrofuran* unter Stickstoff gekocht, wobei nach etwa 10 Min. die Grignard-Reaktion ansprang. Nach 1 Stde. war III dünn-schichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar. Nach Zusatz von Wasser und nach dem Ausäthern (laut Titration der wäbr. Phase waren die Bromidionen zu 100% abgespalten) schied sich beim Einengen der Ätherphase 1.4-Epoxy-1.4-diphenyl-

<sup>13)</sup> IX blieb im UV-Licht unverändert.

*1.4-dihydro-2.3-cyclopenteno-naphthalin* (IV) vom Schmp. 152--160° aus. Aus Äthanol kamen 76% reines IV vom Schmp. 164--168° (Zers.).

$C_{25}H_{20}O$  (336.4) Ber. C 89.25 H 5.99

Gef. C 89.50 H 6.10 Mol.-Gew. 325 (Osmometer, Benzol)

Ein weiterer Ansatz, dem man zum Anspringen der Reaktion 0.1 g Äthylbromid zugesetzt hatte, wurde unter sonst gleichen Bedingungen 72 Stdn. gekocht. Das aus der Ätherphase resultierende braune Harz wurde in Benzol aufgenommen und an 140 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) chromatographiert. Tetrachlorkohlenstoff eluierte 14% reines *1.4-Diphenyl-2.3-cyclopenteno-naphthalin* (V) vom Schmp. 189--190° (Mischprobe mit Vergleichspräparat<sup>7)</sup>). Chloroform lieferte 0.18 g uneinheitliches Eluat, woraus man durch Umkristallisation aus Eisessig 42% d. Th. *1.3-Diphenyl-4-oxo-2.3-cyclopentano-3.4-dihydro-naphthalin* (VII) vom Schmp. 142--143° erhielt.

$C_{25}H_{20}O$  (336.4) Ber. C 89.25 H 5.99

Gef. C 89.15 H 5.93 Mol.-Gew. 330 (Osmometer, Benzol)

2. *Mit Zink*: 0.60 mMol *Addukt III* wurden in 5 ccm siedendem absol. Tetrahydrofuran mit 0.30 g *Zinkstaub* unter Stickstoff 24 Stdn. gerührt. Nach Filtration und Zugabe von Äther extrahierte man mit verd. Salpetersäure (Nachweis von 98% Bromidionen in der wäbr. Phase). Chromatographieren des Rückstandes der Ätherphase über 40 g basischem Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.-St. II) und Eluieren mit Cyclohexan lieferten 15% *V* vom Schmp. 190--190.5° (Mischprobe). Durch anschließendes Eluieren mit Tetrachlorkohlenstoff/Benzol erhielt man 74% *VII* vom Schmp. 143--144° (aus Äthanol); Mischprobe mit dem obigen Präparat ohne Schmelzpunktsdepression.

*Zur Konstitution des Mono-Adduktes IV und Bis-Adduktes VI*  
*1.4-Epoxy-1.4-diphenyl-1.4-dihydro-2.3-cyclopenteno-naphthalin* (IV)

*Hydrierung und Dehydratation*: Bei der Hydrierung von 0.50 mMol *Endoxyd IV* vom Schmp. 164--168° (Zers.) in 15 ccm Essigester mit Palladium/Tierkohle wurden im Laufe von 60 Min. 11.4 ccm (0.51 mMol) *Wasserstoff* (auf Normalbedingungen umgerechnet) bis zum Stillstand der Reaktion aufgenommen. Nach Filtrieren und Entfernen des Solvens verblieben 150 mg eines bei 85--155° schmelzenden farblosen Rückstandes, der laut Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel: 10% Petroläther (40°)/90% Benzol) eine Mischung von *V* mit zwei weiteren Verbindungen darstellte. Da eine chromatographische Auftrennung an Aluminiumoxyd nicht gelang, wurde eine Lösung des Substanzgemisches in 20 ccm Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure 10 Min. gekocht. Beim Einengen der Lösung schieden sich 64% (103 mg) *V* vom Schmp. 188--190° (aus Äthanol) aus. Die Mischprobe mit dem oben erhaltenen Kohlenwasserstoff *V* ergab keine Schmelzpunktsdepression.

*Isomerisation*: 50 mg *Endoxyd IV* wurden in 5 ccm Eisessig 10 Min. gekocht. Das sich abscheidende *VII* schmolz aus Äthanol bei 142--143° (Mischprobe mit dem oben erhaltenen Keton *VII*); Ausb. 64%.

*Bis-Addukt VI*

*Darstellung*: 0.24 mMol *Endoxyd IV* und 1.0 mMol *II* wurden unter Stickstoff in 15 ccm absol. Tetrahydrofuran 8 Stdn. gekocht. Eine Probe zeigte im Dünnschichtchromatogramm (50% Petroläther (40°)/50% Benzol) keinen Fleck mehr mit dem  $R_F$ -Wert des *Endoxyds IV*. Nach Zusatz von 50 ccm Benzol leitete man 48 Stdn. Luft durch die Lösung, die dann auf 10 ccm eingeengt und über 50 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) chromatographiert wurde. Benzol eluierte 108 mg *Bis-Addukt VI* vom Schmp. 239--245° (Zers.), das aus Äthanol bei 248--250° schmolz; Ausb. 59%. Ein Misch-Schmp. mit dem von G. WITTIG und Mitarbb.<sup>2,5)</sup>



als Monoaddukt IV formulierten Präparat vom Schmp. 248–250° (Zers.) zeigte keine Depression.

$C_{45}H_{34}O_2$  (606.8)<sup>14)</sup> Mol.-Gew. 621 (Osmometer, Aceton)

Äther eluierte 57% d. Th. *o*-Dibenzoyl-benzol vom Schmp. 144–145° (Mischprobe).

*Hydrierung*: 100 mg *Bis*-Addukt VI in Essigester nahmen bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle keinen Wasserstoff auf und konnten quantitativ zurückgewonnen werden.

*Umsetzung mit Eisessig/Salzsäure*: 130 mg *Bis*-Addukt VI wurden in 25 ccm *Eisessig* nach Zusatz von 0.5 ccm *konz. Salzsäure* 3 Stdn. gekocht, wobei sehr schnell die Fluoreszenzfarbe des Diphenylisobenzofurans (II) zu beobachten war. Nach Verjagen des Solvens i. Wasserstrahlvak. und nach Aufnahme des Rückstandes in 30 ccm Benzol leitete man durch die Lösung 5 Stdn. Luft hindurch, engte auf 10 ccm ein und chromatographierte an 40 g basischem Aluminiumoxyd (Merck). Nach Entwicklung der Säule mit Petroläther (40–60°) und Cyclohexan eluierte Tetrachlorkohlenstoff 2 mg unreines *1.4-Diphenyl-2.3-cyclopenteno-naphthalin* (V), identifiziert durch dünnschichtchromatographischen Vergleich des  $R_F$ -Wertes mit einem authent. Präparat<sup>7)</sup> (Laufmittel: Benzin (60–70°)). Mit Benzol/Chloroform (1:1) eluierte man 75% (54 mg) reines *1.3-Diphenyl-4-oxo-2.3-cyclopentano-3.4-dihydro-naphthalin* (VII) vom Schmp. 142–143° (aus *Eisessig*); Mischprobe. Mit Chloroform wurden aus der ersten und zweiten Chromatographie insgesamt 56% (35 mg) *o*-Dibenzoyl-benzol vom Schmp. 145–147° (Mischprobe) eluiert.

#### *Zur Erhöhung der Cyclopentinaddukt-Ausbeute auf Grignard-Basis*

10 mMol I und 55 mMol II wurden mit 1.0 g (41 mg-Atom) *Magnesium* in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff 48 Stdn. gekocht, nachdem die Grignard-Reaktion mit 0.23 g Äthylbromid in Gang gebracht worden war. Man zog das Solvens i. Wasserstrahlvak. ab, nahm den Rückstand in 40 ccm Benzol auf und fügte Wasser hinzu, dem zur Klärung der beiden Schichten einige Tropfen verd. Salpetersäure zugesetzt worden waren. (Die wäbr. Phase enthielt unter Abrechnung des verbrauchten Äthylbromids die einer quantitativen Umsetzung entsprechenden 20 mÄquivv. Bromidionen.) Zur Oxydation des überschüss. II wurde durch die benzolische Lösung 48 Stdn. Luft hindurchgeleitet. Die auf ca. 20 ccm eingeeengte Lösung wurde an 500 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) chromatographiert. Tetrachlorkohlenstoff eluierte 191 mg *1.4-Diphenyl-2.3-cyclopenteno-naphthalin* (V), das aus Äthanol bei 188–190° schmolz (Mischprobe); Reinausb. 5.2%. Die nachfolgenden CCl<sub>4</sub>-Fraktionen enthielten 39 mg einer Substanz vom Schmp. 304–306° (Zers.), wahrscheinlich ein Folgeprodukt von II. Im Benzol-Eluat befanden sich 160 mg *Bis*-Addukt VI, das aus Äthanol bei 248–250° (Zers.) schmolz (Mischprobe); Reinausb. 1.6%. Das abschließend mit Äther eluierte *o*-Dibenzoyl-benzol schmolz bei 145–146° (Mischprobe); Ausb. 58%.

*Umsetzung von Cyclopenten mit Diphenylisobenzofuran (II)*: 5.2 mMol frisch dest. *Cyclopenten* (Sdp. 45°) und 5.5 mMol II wurden in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff 48 Stdn. gekocht. Danach leitete man 72 Stdn. Luft durch die stark fluoreszierende Lösung und zog das Solvens ab. Wie ein dünnschichtchromatographischer Vergleich der  $R_F$ -Werte mit denen authent. Präparate<sup>7)</sup> zeigte, lag eine Mischung von *o*-Dibenzoyl-benzol und den beiden *exo-endo*-Isomeren des *1.4-Epoxy-1.4-diphenyl-2.3-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-*

<sup>14)</sup> Die von G. WITTIG und A. KREBS<sup>5)</sup> gefundenen C,H-Werte mit C 88.98 und H 5.64 stimmen innerhalb der Fehlergrenze sowohl mit den für das Mono-Addukt IV wie für das *Bis*-Addukt VI (C 89.08 und H 5.65) berechneten C,H-Werten überein. Eine im Osmometer (Benzol) durchgeführte Mol.-Gewichtsbestimmung des analogen *Cyclohexin-Adduktes* C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O (350.5) entsprach mit 340 der berichteten Struktur<sup>5)</sup>.

*naphthalins* vor (Laufmittel: 50% Petroläther (40°)/50% Benzol). Unter Verzicht auf eine chromatographische Trennung wurde das Gemisch in 15 ccm Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure 10 Min. gekocht. Nach Abziehen des Solvens i. Wasserstrahlvak. wurde der in 10 ccm Benzol aufgenommene Rückstand an 100 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) chromatographiert. Tetrachlorkohlenstoff eluierte 10% reines *V* vom Schmp. 189–190° (Mischprobe), und mit Äther wurden 46% *o*-Dibenzoyl-benzol vom Schmp. 145 bis 146° (Mischprobe) ausgewaschen.

*Zeitliche Verfolgung der Umsetzung von 1.2-Dibrom-cyclopenten-(1) (I) mit Magnesium*<sup>15)</sup>

Jeweils 5 mMol hochgereinigtes *I*<sup>16)</sup> vom Schmp. –8 bis –7° (aus Äthanol bei –70°, nach anschließender Destillation bei 74°/14 Torr) wurden in 15 ccm absol. Tetrahydrofuran mit je 0.5 g (21 mg-Atom) *Magnesium* unter Stickstoff zum Sieden erhitzt (Thermostat), nachdem die Grignard-Reaktion durch Zugabe genau bestimmter Mengen Äthylenbromid gestartet worden war.

Die einzelnen Ansätze dekantierte man nach bestimmten Zeiten vom überschüss. Magnesium, wusch das Magnesium mit etwas absol. Tetrahydrofuran nach und hydrolysierte die vereinigten Lösungen mit 100 ccm 0.09 *n* HNO<sub>3</sub>. Der Alkaligehalt wurde durch Rücktitration des Säureüberschusses mit 0.1 *n* NaOH (gegen Mischindikator M) bestimmt, die Magnesiumionen anschließend mit 0.1 *n* Komplexon-Lösung. Die Bromidionen titrierte man mit 0.1 *n* AgNO<sub>3</sub> nach VOLHARD. Tab. 2 enthält die auf die Bildung von *1-Brom-[2-brom-magnesium]-cyclopenten* bezogenen prozentualen Werte nach Abzug der aus der Reaktion mit Äthylenbromid resultierenden Größen.

Tab. 2. Zeitliche Verfolgung der Umsetzung von I mit Magnesium

Zeit	Magnesium	Mol-% an Alkali	Bromid
30 Min.	19.2	19.9	19.2
155 Min.	40.3	45.4	41.2
222 Min.	75.2	74.4	77.6
278 Min.	88.1	87.1	88.6
8 Stdn.	83.5	80.6	83.0
24 Stdn.	114.9	103.6	122.4
48 Stdn.	132.1	122.0	138.0

Aus einem Parallelansatz wurde *vor* der Hydrolyse eine Probe unter Stickstoff abdestilliert und gaschromatographisch auf *Cyclopenten* untersucht, das auch durch Vergleich der Retentionszeit mit einem authent. Präparat nachgewiesen wurde.

*Hydrolyse nach 24 Stdn.*: 15 mMol *I* wurden mit 1.5 g *Magnesium* 24 Stdn. gekocht, nachdem die Grignard-Reaktion durch Zusatz von 0.3 g Äthylenbromid in Gang gekommen war (Gilman-Test noch positiv). Nach Zugabe von Wasser ätherte man aus und titrierte in der wäBr. Phase die Bromidionen: 176% d. Th. nach Abzug des verbrauchten Äthylenbromids. Die getrocknete Ätherphase enthielt laut Gaschromatogramm (2-m-R-Säule, Polypropylen-glykol) außer Äther und Tetrahydrofuran *Cyclopenten*, das durch Vergleich der Retentions-

<sup>15)</sup> Bearbeitet von J. HEYN, Heidelberg.

<sup>16)</sup> Vgl. A. FAWORSKY und W. BOSHOWSKY, Liebigs Ann. Chem. **390**, 122 [1912].

zeit mit der eines Vergleichspräparates identifiziert wurde, und *1-Brom-cyclopenten-(1)*, zu dessen Abtrennung die Lösung an einer 30-cm-Drehbandkolonne bis auf 2.4 g eingengt und das Konzentrat fraktioniert wurde; Ausb. 11% vom Sdp.<sub>760</sub> 126°;  $n_D^{20}$  1.5029<sup>17)</sup>.

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Br (147.0) Ber. C 40.85 H 4.80 Gef. C 41.39 H 4.88

*Hydrolyse nach 48 Stdn.*: Ein wie oben durchgeführter Ansatz wurde 48 Stdn. gekocht, wobei der Kühler auf -20° gehalten und die Apparatur mit einem Gummiball verschlossen wurde, um leichtflüchtige Verbindungen nicht entweichen zu lassen (Gilman-Test negativ). Nach Hydrolyse enthielt die wäßrige Phase 196% d. Th. an Bromidionen. Das Destillat der Ätherphase (22 g), das laut Gaschromatogramm 14% *Cyclopenten* enthielt, wurde zum Nachweis eventuell gebildeten Cyclopentadiens mit 10 mMol Maleinsäureanhydrid 24 Stdn. sich selbst überlassen, dann destillierte man die flüchtigen Anteile bei 760 Torr in eine gekühlte Vorlage (wobei unverändertes Maleinsäureanhydrid verblieb) und reicherte durch Fraktionierung des Destillates über eine 30-cm-Drehbandkolonne das Cyclopenten an. Die ersten 5 ccm vom Sdp. 50–64° setzte man mit 0.48 g Quecksilber(II)-acetat in 3 ccm Methanol 12 Stdn. bei Raumtemperatur um, fügte 2 ccm 2*n* NaOH hinzu, filtrierte und behandelte das Filtrat mit 4 ccm 5-proz. Natriumchloridlösung. Das abgeschiedene *1-Chlormercuri-2-methoxycyclopentan* (259 mg) schmolz aus Äthanol bei 82–83°; Mischprobe mit einem Vergleichspräparat<sup>18)</sup>. Danach betrug die Ausb. an Cyclopenten 54 mg (8%). — Der dunkelbraune Rückstand der ersten Destillation wurde mit Wasser und Äther behandelt, die Ätherphase nach Zugabe von 5 g Aluminiumoxyd vom Solvens befreit und der Rückstand an 140 g neutralem Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.-St. I) chromatographiert. Petroläther (40–60°) eluierte 19 mg *Tris-trimethylen-benzol*, das aus Äthanol bei 96–98° schmolz; Ausb. 1.7% (Mischprobe mit authent. Präparat<sup>19)</sup>).

### B. *Cyclopentin aus 1.2-Dibrom-cyclopenten-(1) (I) und Butyllithium*

#### *Ohne Abfangmittel*

*Carboxylierungen*: 15 mMol *I* in 70 ccm absol. Äther wurden unter Stickstoff bei -70° mit 15 mMol *n-Butyllithium* in 13 ccm Äther und nach 10 Min. (Gilman-Test positiv) mit 30 g *Trockeneis* versetzt. Die Reaktionsmischung wurde mit 80 ccm 2*n* NaOH ausgeschüttelt, der Extrakt angesäuert und ausgeäthert. Man isolierte 65% reine *1-Brom-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(2)* vom Schmp. 127–128° (aus Benzin (60–70°)); Mischprobe mit Vergleichspräparat<sup>20)</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>2</sub> (191.1) Ber. C 37.72 H 3.69

Gef. C 37.72 H 3.77 Mol.-Gew. 199.6 (Osmometer, Aceton)

Einen weiteren wie oben bei -70° bereiteten Ansatz ließ man 1 Stde. bei 21° stehen, carboxylierte und arbeitete wie beschrieben auf. Ausb. an *1-Brom-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(2)* vom Schmp. 127–128° (Mischprobe) 56%.

Ein dritter Ansatz lieferte nach 30 Min. Kochen 26% der *Carbonsäure* vom Schmp. 125 bis 127° (Mischprobe), während diese nach 4stdg. Kochen (Gilman-Test negativ) nicht mehr zu isolieren war.

*Zur Reaktionskinetik der LiBr-Eliminierung*: Zu einer Lösung von 5.0 mMol *I* in 10 ccm absol. Äther tropfte man bei -70° 5 mMol einer salzfreien *n-Butyllithium-Lösung*<sup>21)</sup> in Äther

17) P. MAITTE, Bull. Soc. chim. France 1959, 499.

18) A. G. BROOK, R. DONOVAN und G. F. WRIGHT, Canad. J. Chem. 31, 536 [1953].

19) O. WALLACH, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1094 [1897].

20) E. HAWORTH und W. H. PERKIN, JR., J. chem. Soc. [London] 65, 978 [1894].

21) Hersteller: Hans-Heinrich Hütte, Langelsheim bei Goslar (Harz).

(4 ccm), erwärmt nach 15 Min. auf 21° (Thermostat) und entnahm in bestimmten Zeitabständen jeweils 1-ccm-Proben, die hydrolysiert und in der wäßr. Phase nach VOLHARD auf Bromidionen titriert wurden. — Ein Parallelansatz wurde mit je 5 mMol *I* und *n-Butyllithium* in 4 ccm Äther in einem Gemisch aus 8 ccm absol. Äther und 2 ccm absol. Tetrahydrofuran durchgeführt. Über die Resultate informiert Tab. 3.

Tab. 3. Kinetik der LiBr-Eliminierung aus VIII

Zeit	Äther	% Bromidionen in Äther/Tetrahydrofuran (4 : 1)
15 Min.	12.2 *)	12.5 *)
30 Min.	16.5	22.8
120 Min.	25.6	74
180 Min.		91
210 Min.	38.4	
4 Stdn.		ca. 95
8 Stdn.	65	
11 Stdn.	79	
16 Stdn.	91	
20.5 Stdn.	ca. 95	

\*) Diese Proben wurden bei -70° entnommen.

#### In Gegenwart von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran (II)

5.0 mMol *I* in 10 ccm absol. Äther wurden mit 5.0 mMol *n-Butyllithium* in 4 ccm Äther bei -70° vereinigt und nach 10 Min. mit 5.5 mMol *II* versetzt. In der zum Sieden erhitzten Mischung löste sich *II* nur unvollständig; nach 4stdg. Kochen war der Gilman-Test negativ. Nach Hydrolyse und Ausäthern wurde die getrocknete Ätherphase 12 Stdn. gekocht, um das Endoxyd IV quantitativ in das Bis-Addukt VI überzuführen, das sich im Gegensatz zu IV beim nachfolgenden Chromatographieren nicht zum Keton VII isomerisierte; danach wurde überschüss. II durch 62stdg. Durchblasen von Luft zu *o*-Dibenzoyl-benzol oxydiert. Die eingengte Lösung wurde nach Zusatz von 5 g Aluminiumoxyd (Merck) vom Solvens befreit und der Rückstand an 100 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) chromatographiert. Aus den Benzolfraktionen isolierte man nach Umkristallisation aus Äthanol 6.3% *Bis-Addukt VI* vom Schmp. 247–249° (Zers.); Mischprobe. — Äther eluierte 40% *o*-Dibenzoyl-benzol vom Schmp. 144–146° (Mischprobe).

Einen weiteren analog bereiteten Ansatz carboxylierte man nach 30 Min. langem Kochen. Die übliche Aufarbeitung lieferte 27% *1-Brom-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(2)* vom Schmp. 126–127° (aus Benzin (60/70°)) aus der wäßr.-alkalischen Phase und 3.4% *Bis-Addukt VI* vom Schmp. 249–250° (Zers.) (aus Äthanol) aus der Ätherphase, die außerdem 52% *o*-Dibenzoyl-benzol vom Schmp. 144–146° (Mischprobe) enthielt.

10 mMol *I* in 16 ccm absol. Äther und 4 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden mit 10 mMol *n-Butyllithium* in 8 ccm Äther bei -70° vereinigt. Die anschließend zugefügten 11 mMol *II* lösten sich beim Erwärmen der Mischung vollständig. Nach 4stdg. Kochen (Gilman-Test negativ) gab man Wasser hinzu, ätherte aus und kochte die getrocknete Ätherphase 12 Stdn. lang. Die übliche Aufarbeitung lieferte 12% *Bis-Addukt VI* vom Schmp. 248–250° (Zers.) und 47% *o*-Dibenzoyl-benzol vom Schmp. 144–145° (Mischprobe).

### C. Pyrolyseversuch zum Nachweis von Cyclopentin

#### Darstellung von Bis-[2-brom-cyclopentenyl]-quecksilber (IX)

Nach Vereinigung von 10 mMol *I* in 10 ccm absol. Äther mit 10 mMol *n*-Butyllithium in 8 ccm Äther bei  $-70^{\circ}$  ließ man eine Suspension von 10 mMol Quecksilber(II)-bromid in 40 ccm absol. Äther innerhalb von 30 Min. zutropfen. Nach dem Auftauen über 30 Min. auf Raumtemperatur hydrolysierte man die Mischung und trennte die wäbr. Phase nach Zusatz von 100 ccm Äther ab. Die getrocknete Ätherphase lieferte nach Verjagen des Solvens 3.8 g eines Kristallisates vom Schmp.  $110-120^{\circ}$ , das laut Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel: 50% Benzol/50% Petroläther ( $40^{\circ}$ )) ein Gemisch zweier Verbindungen war. Deshalb wurde die Lösung des Rohproduktes in 20 ccm Benzol an 250 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) chromatographiert und nach Entwicklung mit Petroläther ( $40^{\circ}$ ) und Cyclohexan mit Benzol eluiert. Man erhielt reines IX vom Schmp.  $142-144^{\circ}$ ; Ausb. 20%.

$C_{10}H_{12}Br_2Hg$  (492.6) Ber. C 24.38 H 2.46

Gef. C 24.38 H 2.62 Mol.-Gew. 469 (Osmometer, Benzol)

#### Pyrolyse von IX in Gegenwart von Tetracyclon

Eine Mischung von 0.55 mMol IX und 0.55 mMol Tetraphenyl-cyclopentadienon vom Schmp.  $217-218^{\circ}$  wurde unter Stickstoff im verschmolzenen Rohr 2 Std. auf  $210^{\circ}$  erhitzt. Anschließend löste man den dunklen Schmelzkuchen in 30 ccm Benzol, filtrierte von anorganischen Anteilen (die kein elementares Quecksilber enthielten) und chromatographierte die auf 15 ccm eingeeengte Lösung an 120 g basischem Aluminiumoxyd (Merck). Petroläther/Benzol (9 : 1) eluierten 25% 4.5.6.7-Tetraphenyl-indan (X) vom Schmp.  $228-230^{\circ}$  (aus Äthanol), das in Mischung mit einem Vergleichspräparat<sup>22)</sup> ohne Depression schmolz.

$C_{33}H_{26}$  (422.6) Ber. C 93.80 H 6.20

Gef. C 93.86 H 6.49 Mol.-Gew. 403 (Osmometer, Benzol)

<sup>22)</sup> O. GRUMMITT, R. S. KLOPPER und C. W. BLENKHORN, J. Amer. chem. Soc. **64**, 604 [1942].