

Walter Ried und Dieter Freitag<sup>1)</sup>

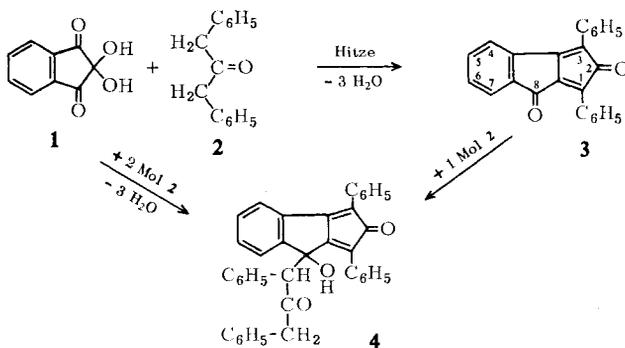
## Reaktionen am „Indanocyclon“<sup>(2)</sup>; insbesondere die Darstellung des 1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-benzo-pentalens

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 30. August 1967)

Ein Nebenprodukt (4), das bei der Synthese von „Indanocyclon“ (3) entsteht, wurde aufgeklärt. Die Untersuchung über die Reaktionsfähigkeit von 3 führte u. a. zur einfachen Synthese des 1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-benzo-pentalens (17).

Bei der Darstellung des „Indanocyclons“<sup>(3)</sup> (3) aus äquimolaren Mengen Ninhydrin (1) und Dibenzylketon (2) in siedendem Äthanol entsteht neben dem violetten Hauptprodukt 3 mit 2–4% Ausbeute die rote Verbindung 4. Die gleiche Substanz erhält man mit 85% Ausbeute bei der Umsetzung von einem Mol 1 mit zwei Mol 2 in absol. Äthanol bei Raumtemperatur sowie bei alkalischer Addition von 2 an 3.



Das IR-Spektrum von 4 zeigt eine aufgespaltene Carbonylabsorption bei 1680 und 1695/cm sowie eine Hydroxylabsorption bei 3200/cm. Das NMR-Spektrum bestätigt Anzahl und Lage der Protonen. Wie 2.3.5-Triphenyl-cyclopentadienon<sup>4)</sup> ist 4 rot.

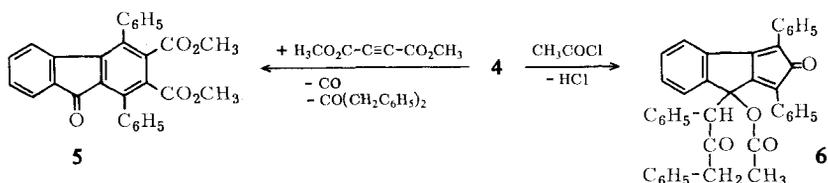
In siedendem Nitrobenzol zerfällt 4 in seine Ausgangskomponenten 3 und 2. Mit Acetyldicarbonsäure-dimethylester reagiert 4 zum 1.4-Diphenyl-fluorenon-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester<sup>3)</sup> (5), d. h. vor oder nach der Diels-Alder-Reaktion wird 2 abgespalten.

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. D. Freitag, Univ. Frankfurt a. M. 1967.

<sup>2)</sup> Die von uns vorgeschlagene Kurzbezeichnung „Indanocyclon“ wurde von B. Eistert und M. El-Chahawi, Dissertat. M. El-Chahawi, Univ. Saarbrücken 1966, übernommen.

<sup>3)</sup> W. Ried und D. Freitag, Chem. Ber. 99, 2675 (1966).

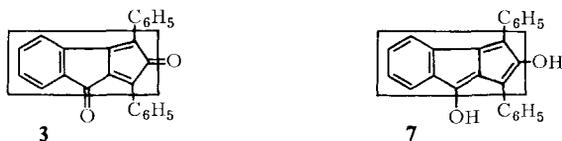
<sup>4)</sup> M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. J. Becker und P. E. Spoerri, Chem. Reviews 45, 277 (1965).



Die Acetylierung von **4** mit Acetylchlorid in Pyridin bei Raumtemperatur oder mit Acetanhydrid in der Siedehitze führt zu **6**. IR- und NMR-Spektren bestätigen die angenommene Struktur.

### Reduktionen des „Indanocyclons“ (**3**)

**3** unterscheidet sich in seinem Kerngerüst vom subst. Benzo-pentalen **7** nur durch das Fehlen einer Doppelbindung.



Die Umwandlung der Verbindung **3** in **7** war das Ziel folgender Reduktionsversuche. Die katalytische Hydrierung von **3** mit CO-aktivem Raney-Nickel in Essigester führt zu **8**. Das IR-Spektrum läßt eine aufgespaltene Carbonylabsorption bei 1720 und 1730/cm, aber keine Hydroxylbande erkennen. Die Lage der beiden aliphatischen Protonen wurde mit Hilfe des NMR-Spektrums bestimmt. **8** bildet in Acetanhydrid ein Monoacetyllderivat.



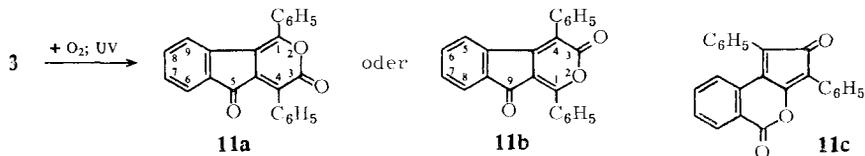
Bei der Reduktion von **3** mit Zn/Eisessig wird der Cyclopentadienonring vollständig zu **10** hydriert. Das IR-Spektrum zeigt 2 Carbonylabsorptionen, die Auswertung des NMR-Spektrums ergibt ein Verhältnis von 14 aromatischen zu 4 aliphatischen Protonen. **10** wird nicht acetyliert.

Überschüssiges Phenylhydrazin reduziert **3** zu **9**. Dessen IR-Spektrum zeigt eine NH-Absorption bei 3310/cm sowie eine Carbonylabsorption bei 1705/cm, der Stickstoffwert der Analyse weist auf ein Monophenylhydrazon; außerdem ist die Dienon-Gruppierung im Cyclopentadienonring aufgehoben, da **9** keine Diels-Alder-Reaktion eingeht. Wegen der Schwerlöslichkeit konnte keine NMR-Messung durchgeführt werden. **8** reagiert mit Phenylhydrazin zu **9**, während dies bei **10** nicht der Fall ist. Die Frage nach der Stellung des Phenylhydrazonrestes (an C-8 oder C-2) kann mit

Hilfe des IR-Spektrums nicht mit ausreichender Sicherheit beantwortet werden. Beide Formulierungen sind möglich, aus Analogiegründen zum Reduktionsverhalten des „Tetracyclon“<sup>5)</sup> geben wir der Formulierung **9** den Vorzug.

### Oxydation des „Indanocyclons“ (3)

Die Oxydation von **3** mit Luftsauerstoff in einer UV-Tauchlampe führt bei erhöhter Temperatur analog den *Diltheyschen* Versuchen<sup>6)</sup> zu **11a** oder **11b**.

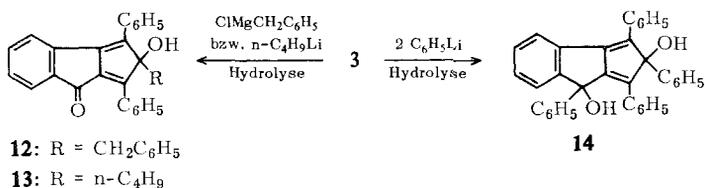


**11a** oder **11b** gehen gemäß ihrer Formulierung bis 200° mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester keine Diels-Alder-Reaktion ein. Dieses Verhalten spricht gegen eine mögliche Formulierung **11c**, in der eine Dienon-Struktur vorliegt, die bis 160° mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagieren sollte. Die  $\alpha$ -Pyrone-Struktur in **11a** oder **11b** dürfte erst oberhalb 200° eine Diels-Alder-Reaktion eingehen.

### Umsetzungen von „Indanocyclon“ (3) mit metallorganischen Verbindungen vom Typ R—Mg—X und R—Li

Die Reaktion von **3** mit Methylmagnesiumjodid in Äther verläuft exotherm und unter Aufhellung der Lösung. Nach Hydrolyse resultiert ein gelbrotes, amorphes Pulver. Die Reindarstellung sowie Aufklärung des Umsetzungsproduktes sind bisher noch nicht gelungen.

Unter vergleichbaren Bedingungen reagiert überschüssiges Benzylmagnesiumchlorid mit **3** zu **12**. Die Substanz ist schwer kristallisierbar. Sie kann nur mit einem Mol Kristall-Benzol erhalten werden.



**12**: R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

**13**: R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

**14**

Nach der Umsetzung von **3** mit überschüssigem Butyllithium<sup>7)</sup> isoliert man 4% der farblosen, kristallinen Substanz **13**; Analyse sowie IR-Spektrum (CO-Bande bei 1720, OH-Bande bei 3390/cm) bestätigen die Formel.

Dagegen lassen sich 2 Mol Phenyllithium an **3** addieren; nach Hydrolyse resultieren 55% **14**. Das IR-Spektrum zeigt eine aufgespaltene Hydroxyabsorption bei 3510 und 3542/cm, aber keine Carbonylabsorption mehr.

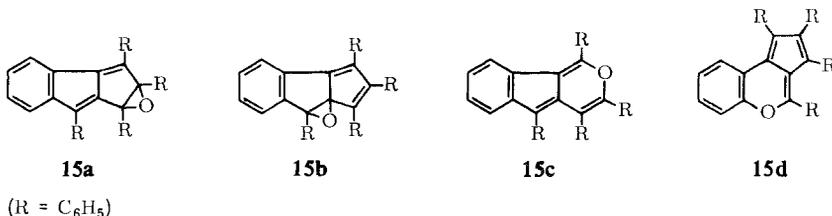
<sup>5)</sup> N. O. V. Sonntag, S. Linder, E. J. Becker und P. E. Spoerri, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2283 (1953).

<sup>6)</sup> W. Dilthey, S. Henkels und M. Leonhard, J. prakt. Chem. **151**, 97 (1938).

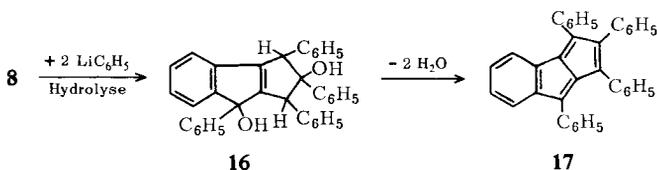
<sup>7)</sup> H. Gilman, E. A. Zoellner und W. M. Selby, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1252 (1933).

### Synthese des 1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-benzo-pentalens (17)

14 spaltet beim Erhitzen in Acetanhydrid ein Mol Wasser ab zu einem Produkt  $C_{36}H_{24}O$ . Das IR-Spektrum zeigt weder Carbonyl- noch Hydroxylabsorption; folglich kann das Sauerstoffatom nur als Ätherfunktion vorkommen. Das NMR-Spektrum ist frei von aliphatischen Protonen. Von den Strukturmöglichkeiten 15a – d wären 15c, d durch Ringerweiterung entstanden. Die Klärung steht noch aus.



Die Umsetzung von 8 mit Phenyllithium führt zu 16. Das isolierte Rohprodukt wird in siedendem Acetanhydrid mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure zu 17 dehydratisiert.



Das mit 51% Ausbeute erhaltene, grüne 17 vervollständigt die Reihe der arylierten Pentalene<sup>8)</sup>.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeiten, den *Farbwerken Hoechst AG* für die Überlassung von Chemikalien sowie der *Fritz ter Meer-Stiftung* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

### Beschreibung der Versuche

IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer, Modell 337, NMR-Spektren mit dem Varian H 60 aufgenommen. Die NMR-Daten sind in ppm ( $\delta = 0$  für TMS als inneren Standard) angegeben.

Die Schmelzpunkte wurden im Cu-Block bestimmt und sind nicht korrigiert.

*8-Hydroxy-2-oxo-1.3-diphenyl-8-[[1.3-diphenyl-acetyl]-2.8-dihydro-cyclopent[*a*]inden (4)*

a) Aus *Ninhydrin* (1) und *Dibenzylketon* (2): Zu 8.9 g 1 (50 mMol) und 21.0 g 2 (100 mMol) in 125 ccm absol. Äthanol gibt man 8 ccm 10proz. methanol. *Kalilauge* und läßt 1 Stde. stehen. Anschließend wird 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, auf 0° abgekühlt, der rote Kristallbrei abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Ausb. 23.1 g rote Nadeln (85%). Aus Acetonitril/Äthanol Zers.-P. 178–181°. In 10proz. methanol. *Kalilauge* violette Halochromie.

$C_{39}H_{28}O_3$  (544.6) Ber. C 86.00 H 5.18 O 8.82 Gef. C 86.09 H 5.32 O 8.66  
Mol.-Gew. 548; 548 (osmometr. in Benzol)

NMR ( $CDCl_3$ ): OH 10.3 (s; 1), Phenyl-H ca. 7.3 (m; 24), tert. H 5.5 (s; 1), Methylen-H 3.7 (s; 2).

<sup>8)</sup> E. Le Goff, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1505 und 3975 (1962).

b) Aus „*Indanocyclon*“ (3) und *Dibenzylketon* (2): Zu 3.34 g 3 (10 mMol) und 4.2 g 2 (20 mMol) in 25 ccm Diäthylenglykol-dibutyläther läßt man unter Rühren bei 180° 10 ccm einer gesätt. *Natriummethylat*-Lösung tropfen, rührt noch 30 Min. bei gleicher Temp. und versetzt mit 100 ccm Methanol. Bei Zugabe von 125 ccm Eisessig schlägt die violette Lösungs-farbe nach Rot um. Angespritzt mit wenig Wasser, kristallisieren alsbald rote Nadeln; Ausb. 0.71 g (13%).

*Spaltung von 4 in „Indanocyclon“ (3) und Dibenzylketon (2)*: 0.5 g 4 werden in 30 ccm Nitro-benzol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand wiederholt aus Acetonitril umkristallisiert: Violette Nadeln, Schmp. 205–206°. Der Misch-Schmp. mit 3 zeigt keine Depression, die IR-Spektren stimmen überein.

*1.4-Diphenyl-fluorenon-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (5)*: 2.1 g 4 und 4 ccm *Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester* werden 18 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach Abkühlen gibt man 30 ccm Äthanol und 30 ccm Äther zu, saugt das gelbe, kristalline Produkt ab und kristalli-siert aus Äthanol um. Die Substanz (5) (Schmp. 208–210°) erweist sich als identisch mit der in der Literatur<sup>3)</sup> beschriebenen.

*8-Acetoxy-2-oxo-1.3-diphenyl-8-[1.3-diphenyl-acetonyl]-2.8-dihydro-cyclopent[a]inden (6)*: Zu 2.18 g 4 (4.0 mMol) in 25 ccm *Pyridin* rührt man 3.14 g *Acetylchlorid* (40 mMol) in 10 Min. ein, rührt weitere 20 Stdn. bei Raumtemp., erwärmt kurz auf 60° und gießt auf Eis. Das oran-gefarbene Rohprodukt wird mit Wasser gewaschen und getrocknet: 2 g (85%). Aus Chloro-form/Benzin und Acetonitril/Äthanol orangerote Blättchen, Zers.-P. 232–234°, ab 228° erweichend.

C<sub>41</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (586.7) Ber. C 83.94 H 5.15

Gef. C 83.64 H 5.22 Mol.-Gew. 581; 583 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): C=O 1720, 1740, 1770/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): Phenyl-H ca. 7.2 (m; 24), tert. H 5.15 (s; 1), Methylen-H 3.5 (s; 2), Methyl-H 2.4 (s; 3).

*2.8-Dioxo-1.3-diphenyl-1.2.3.8-tetrahydro-cyclopent[a]inden (8)*: 6.68 g 3 (20 mMol) werden in 180 ccm Essigester suspendiert und mit ca. 3 g CO-aktivem Raney-Nickel 3–4 Stdn. unter *Wasserstoff* geschüttelt; dabei wird die ber. Menge Wasserstoff (~450 ccm) aufgenom-men. Das Reaktionsgemisch wird mit weiteren 200 ccm Essigester versetzt, vom Raney-Nickel abgesaugt, das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand in 80 ccm heißem Chloro-form aufgenommen und mit 400 ccm heißem Benzin unter Rühren versetzt. Nach mehreren Stdn. kristallisieren farblose Nadeln, die Kristall-Chloroform enthalten; die Verbindung ver-liert in 3 Stdn. bei 118°/12 Torr ihr Chloroform. Nach wiederholter Reinigung 5.1 g (76%), Schmp. 171–174° (ab 164° erweichend).

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (336.4) Ber. C 85.69 H 4.79 Gef. C 85.59 H 4.77

NMR (CDCl<sub>3</sub>): Phenyl-H ca. 7.7 (m; 14), aliphat. H 4.18 (d; 2).

Die Verbindung fluoresziert in heißer konz. Schwefelsäure orangerot; sie zeigt violette Halo-chromie in 10proz. methanol. Kalilauge, die mit 2*n* Essigsäure verschwindet.

*Acetylderivat von 8*: 0.91 g 8 (2.7 mMol) werden in 50 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit wenig Äther versetzt. Nach Absaugen und Trocknen Ausb. 0.77 g (75%), aus Dioxan/Wasser und Benzol/Ligroin rote Blättchen, Schmp. 158–159°. In konz. Schwefelsäure violette Halo-chromie.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (378.4) Ber. C 82.52 H 4.79 Gef. C 82.81 H 4.76

2.8-Dioxo-1.3-diphenyl-1.2.3.3a.8.8a-hexahydro-cyclopent[a]inden (**10**): 2.0 g **3** (6 mMol) werden in 100 ccm *Eisessig* mit 3.5 g *Zinkstaub* (53.5 mg-Atom) unter Rühren 50 Min. rückfließend erhitzt, heiß vom Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Den Rückstand nimmt man in 40 ccm heißem Benzol auf, filtriert und gibt in der Hitze unter Rühren 200 ccm Ligroin zu. Nach mehreren Stdn. wird abgesaugt und getrocknet: 1.2 g (59%). Das Rohprodukt wird mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol/Ligroin umkristallisiert: farblose Blättchen, Schmp. 184–188° (ab 166° erweichend). **10** zeigt in konz. Schwefelsäure orangefarbene Fluoreszenz und nach 2stdg. Stehenlassen in 10proz. methanol. Kalilauge eine violette Halochromie.

$C_{24}H_{18}O_2$  (338.4) Ber. C 85.18 H 5.36 Gef. C 85.54 H 5.38

IR (KBr): C=O 1720, 1750/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): Phenyl-H ca. 7.3 (m; 14), aliph. H ca. 3.8 (m; 4).

2-Oxo-8-phenylhydrazono-1.3-diphenyl-1.2.3.8-tetrahydro-cyclopent[a]inden (**9**)

a) Aus **3** und *Phenylhydrazin*: 1.67 g **3** (5 mMol) werden in 7 ccm Äthanol mit 5.4 g *Phenylhydrazin* (50 mMol) 2 Stdn. unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Zunächst geht **3** in Lösung, nach ca. 10 Min. fällt ein gelbes Produkt aus, das abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und 1 Stde. bei 100° getrocknet wird: 2.0 g (94%). Aus Benzol/Ligroin gelbe Nadeln, Schmp. 181–183° (Zers.).

$C_{30}H_{22}N_2O$  (426.5) Ber. C 84.48 H 5.20 N 6.57 Gef. C 84.60 H 5.26 N 6.26

Gelöst in Aceton, zeigt **9** mit 10proz. methanol. Kalilauge dunkelgrüne Farbreaktion, die nach Rot umschlägt. **9** löst sich in konz. Schwefelsäure zunächst rotbraun, nach Gelbgrün umschlagend.

b) Aus **8** und *Phenylhydrazin*: 2.02 g **8** (6 mMol) werden, wie unter a) beschrieben, in 40 ccm Äthanol mit 2.16 g *Phenylhydrazin* (20 mMol) umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter a). Ausb. 2.3 g (90%). Die Eigenschaften der Produkte aus a) und b) stimmen überein.

3.5-Dioxo-1.4-diphenyl-3.5-dihydro-indeno[1.2-c]pyran (**11a**) oder 3.9-Dioxo-1.4-diphenyl-3.9-dihydro-indeno[2.1-c]pyran (**11b**): Die Lösung von 7.35 g **3** (22 mMol) in 900 ccm Chlorbenzol wird mit einer UV-Tauchlampe im *Sauerstoff*-Strom 7 Stdn. auf 28° und 18 Stdn. auf 80° erhitzt. Die Lösungsfarbe schlägt von violett nach Gelbrot um. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird mit Äther digeriert, abgesaugt und 1 Stde. bei 100° getrocknet: 1 g (13%). Die wiederholte Umkristallisation aus Toluol liefert orangefarbene Nadeln, Schmp. 278–281°, nach vorherigem Sintern.

$C_{24}H_{14}O_3$  (350.4) Ber. C 82.27 H 4.03 O 13.70 Gef. C 82.30 H 4.13 O 13.65

2-Hydroxy-8-oxo-1.3-diphenyl-2-benzyl-2.8-dihydro-cyclopent[a]inden (**12**): Aus 27.8 g *Benzylchlorid* (220 mMol) und 3.75 g *Magnesium* (0.155 g-Atom) bereitet man in 200 ccm absol. Äther *Benzylmagnesiumchlorid*. In die auf 4° gekühlte Grignard-Lösung rührt man 5.01 g **3** (15 mMol) ein. Dabei steigt die Temp. auf 9°. Die dunkelgrüne Lösung wird 6 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, dann 17 Stdn. stehengelassen. Bei der Hydrolyse mit 300 ccm eiskalter Ammoniumchloridlösung wird die Temp. unter 15° gehalten. Die Ätherphase wird gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Man verdampft das Lösungsmittel i. Vak., nimmt in Benzol auf und gibt Benzin bis zur Trübung zu. **12** kristallisiert erst nach mehreren Tagen bei Raumtemp.: 1.75 g (23%). Aus Benzol/Ligroin (1 : 3) und aus Benzol hellgelbe Nadeln, die ein Mol Kristall-Benzol enthalten. Schmp. 196–198° (ab 190° erweichend). Zur Analyse wurde bei 118°/12 Torr 3 Stdn. getrocknet. In Aceton mit 10proz. methanol. Kalilauge dunkelrote Farbe.

$C_{31}H_{22}O_2 \cdot C_6H_6$  (504.6) Ber. C 88.07 H 5.59 Gef. C 88.08 H 5.84

*2-Hydroxy-8-oxo-2-butyl-1.3-diphenyl-2.8-dihydro-cyclopent[a]inden (13)*: Aus 2.5 g *Lithium* (0.36 g-Atom) und 9.25 g *Butylchlorid* (100 mMol) bereitet man in 140 ccm absol. Äther unter Stickstoff *Butyllithium*. Bei Raumtemp. werden 6.68 g **3** (20 mMol) in 400 ccm absol. Benzol unter Rühren zugeetropt. Dabei schlägt die violette Farbe von **3** nach Gelbrot um. Nach 1 Stde. Rühren bei Raumtemp. und 1 Stde. bei 70° läßt man über Nacht stehen, hydrolysiert mit ca. 200 ccm Eiswasser unterhalb von 10°, neutralisiert mit 2*n* Essigsäure, wäscht die abgetrennte org. Phase und trocknet über Natriumsulfat. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird mit Benzin aufgenommen und längere Zeit auf 2° gekühlt. Aus Benzol/Benzin 0.31 g (4%) farblose Nadeln, Schmp. 168–170° (ab 150° erweichend).

$C_{28}H_{24}O_2$  (392.5) Ber. C 85.68 H 6.16 Gef. C 85.87 H 5.82

**13** löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die sofort nach Dunkelrot umschlägt. Die Lösung fluoresziert orangefarben im UV-Licht.

*2.8-Dihydroxy-1.2.3.8-tetraphenyl-2.8-dihydro-cyclopent[a]inden (14)*: Aus 15.7 g *Brombenzol* (100 mMol) und 1.74 g *Lithium* (0.25 g-Atom) bereitet man in 100 ccm absol. Äther unter Stickstoff *Phenyllithium*. Dazu werden 6.68 g **3** (20 mMol) in 450 ccm absol. Benzol getropft, wobei die violette Lösung gelbgrün wird. Man rührt noch 2 Stdn. bei 20°, 1 Stde. bei 40° und nochmals 17 Stdn. bei Raumtemp. Das überschüss. Lithium wird entfernt und die Lösung mit 300 ccm Eiswasser unterhalb 1° hydrolysiert. Nach Neutralisieren mit 2*n* Essigsäure gibt die übliche Aufarbeitung aus je 250 ccm Benzol und Ligroin 5.2 g (55%) gelbe Blättchen, Schmp. 203–205° (ab 176° unter Grünfärbung erweichend). Blaugrüne Fluoreszenz in Substanz und Lösung.

$C_{36}H_{26}O_2$  (490.6) Ber. C 88.14 H 5.34 Gef. C 87.98 H 5.30

*C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>O (15a–d)*: Man erhitzt 0.98 g **14** (2 mMol) in 25 ccm *Acetanhydrid* 2 Stdn. unter Rückfluß. Die dunkelgrüne Lösung wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand aus Benzol/Ligroin (1:4) umkristallisiert: Nach 3 Stdn. wird abgesaugt, da sich das ausgefallene Produkt bei längerem Stehenlassen in der Mutterlauge verändert. 0.31 g (33%) schwarzgrüne Nadeln, Schmp. 185–188°. Zur Analyse wurde bei 142°/12 Torr 3 Stdn. getrocknet.

$C_{36}H_{24}O$  (472.6) Ber. C 91.50 H 5.12

Gef. C 91.71 H 4.89 Mol.-Gew. 472 (Massenspektrum)

*1.2.3.4-Tetraphenyl-5.6-benzo-pentalen (17)*: Aus 12.55 g *Brombenzol* (80 mMol) und 1.74 g *Lithium* (0.25 g-Atom) bereitet man in 100 ccm absol. Äther unter Stickstoff *Phenyllithium*. Dazu tropft man unter Rühren 4.5 g **8** (13.4 mMol) in 180 ccm absol. Benzol und rührt 1 Stde. bei 60°, dann 18 Stdn. bei Raumtemp. Man entfernt das überschüss. Lithium, hydrolysiert mit 2*n* Essigsäure und arbeitet wie üblich auf. Das rote Öl (**16**) wird mit 45 ccm *Acetanhydrid* 15 Min. unter Rückfluß erhitzt, kurz abgekühlt und mit 1–2 Tropfen konz. *Schwefelsäure* versetzt. Es fällt sofort ein grüner Kristallbrei aus, den man noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, absaugt und trocknet. Aus Benzol/Ligroin 3.1 g (51%) grüne Nadeln, Schmp. 276–279° (ab 270° erweichend).

$C_{36}H_{24}$  (456.6) Ber. C 94.70 H 5.30

Gef. C 94.42 H 5.59 Mol.-Gew. 456 (Massenspektrum)

IR (KBr): 3070, 1625, 1610, 1595, 1580, 1500, 1455, 1032, 786, 728, 715, 702/cm.