

Heinz A. Staab und Hans-Adolf Kurmeier

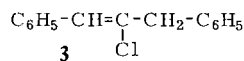
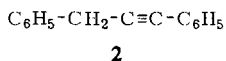
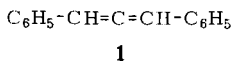
Dimere von 1.3-Diphenyl-allen und 1.3-Diphenyl-propin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 14. Februar 1968)

Für drei aus 1.3-Diphenyl-allen (**1**), 1.3-Diphenyl-propin (**2**) und 2-Chlor-1.3-diphenyl-propen (**3**) entstehende Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{24}$ (**4**, **12**, **16**) wurden chemische Umsetzungen und spektroskopische Untersuchungen zur Strukturaufklärung durchgeführt. Die Diphenyldibenzylcyclobutane **18** und **22** wurden ausgehend von δ -Truxin- bzw. ϵ -Truxillsäure dargestellt.

Wir berichten über Strukturaufklärung und Reaktionen von Kohlenwasserstoffen $C_{30}H_{24}$, die durch Baseneinwirkung auf 1.3-Diphenyl-allen (**1**), 1.3-Diphenyl-propin (**2**) und 2-Chlor-1.3-diphenyl-propen (**3**) sowie durch thermische Dimerisierung von **1** entstehen.



Unsere Befunde¹⁾ stimmen zum Teil mit den Ergebnissen überein, die kürzlich *Dehmow*²⁾ zur Struktur und Stereochemie zweier 1-Dimerer mitgeteilt hat. Wir beschreiben daher hier nur denjenigen Teil unserer Arbeit, der die Angaben *Dehmows* in wesentlichen Punkten ergänzt oder Verbindungen und Reaktionen betrifft, die bisher nicht untersucht worden sind.

Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{24}$ durch Baseneinwirkung auf **1**, **2** und **3**

Der von *Dehmow*²⁾ aus **2** durch Erhitzen mit Kalium-tert.-butanolat in siedendem Benzol dargestellte Kohlenwasserstoff vom Schmp. 125.5–126.5° ist identisch mit einer schon 1904 von *Wieland*³⁾ bei der Reaktion von **3** mit Kaliumhydroxid in Methanol erhaltenen Verbindung.

Dieser Verbindung wurde allerdings zuerst die Struktur **1** zugeschrieben, doch ermittelten wenig später *Dieckmann* und *Kämmerer*⁴⁾ die richtige Summenformel $C_{30}H_{24}$; sie erwogen das Vorliegen eines Phenyldibenzyl-naphthalins oder eines Diphenyldibenzylcyclobutadiens, ohne aber eine Entscheidung treffen zu können.

1) H. A. Kurmeier, Dissertat., Univ. Heidelberg 1967.

2) E. V. Dehmow, Chem. Ber. 100, 3260 (1967).

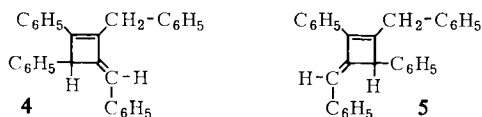
3) H. Wieland, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 1142 (1904).

4) W. Dieckmann und H. Kämmerer, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3046 (1906).

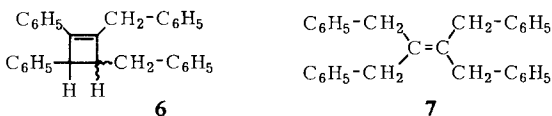
Die Nacharbeitung des von *Dieckmann* und *Kämmerer* angegebenen Verfahrens ergab ein Gemisch zweier Isomerer, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt wurden. Das Hauptprodukt (38% Ausb.) ist der von den früheren Autoren beschriebene Kohlenwasserstoff A vom Schmp. 126.5–127.5°, der mit der von *Dehmlow* aus 2 erhaltenen Verbindung identisch ist. Daneben erhielt man einen isomeren Kohlenwasserstoff B vom Schmp. 162.5–163.5° (6% Ausb.). Beide Verbindungen entstanden in etwa gleichem Mengenverhältnis auch, als die Eliminierungsreaktion mit 3 unter in weiten Grenzen variierten Bedingungen (s. Versuchsteil) durchgeführt wurde. Über die Bildung von A und B aus 1 und 2 wird unten noch berichtet.

Struktur, Eigenschaften und Reaktionen von A

Für A, dessen Summenformel $C_{30}H_{24}$ massenspektrometrisch bestätigt wird, deutet das 1H -NMR-Spektrum, mit den Angaben *Dehmlows* übereinstimmend, auf 1.4-Diphenyl-2-benzyl-3-benzyliden-cyclobuten-(1) (4) oder 1.3-Diphenyl-2-benzyl-4-benzyliden-cyclobuten-(1) (5) hin. Auch nach Vergleich mit analogen Bindungssystemen⁵⁾ kann zwischen 4 und 5 auf Grund der Protonenresonanz nicht sicher unterschieden werden. Das UV-Spektrum spricht wegen der Ähnlichkeit mit dem des *trans.trans*-1.4-Diphenyl-butadiens-(2.3) mehr für 4.



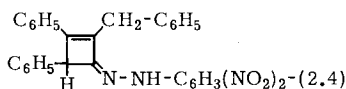
Zur eindeutigen Entscheidung zwischen den Strukturalternativen 4 und 5 wurde versucht, A unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts zu 1.2-Diphenyl-3.4-dibenzyl- oder 1.3-Diphenyl-2.4-dibenzyl-cyclobutanen (s. unten) zu hydrieren. Mit Pd/Tierkohle in Eisessig bei Normaldruck und Raumtemp. wurde jedoch nur ein Mol H_2 aufgenommen unter Bildung einer Verbindung $C_{30}H_{26}$, für die auf Grund ihrer spektroskopischen Daten die Struktur eines 1.4-Diphenyl-2.3-dibenzyl-cyclobutens-(1) (6) vorgeschlagen wird. — Trotz weitgehender Variation von Katalysatoren, Lösungsmitteln, H_2 -Drucken und Temperaturen konnte A nicht unter Erhaltung des Vierrings weiter hydriert werden. Unter verschärften Hydrierungsbedingungen entstanden neben überwiegenden polymeren Produkten nur in geringer Ausbeute Gemische von Substanzen verschiedenen Hydrierungsgrades, unter denen bei massenspektrometrischer Analyse des Rohproduktes Cyclobutan-Derivate nicht nachgewiesen werden konnten.



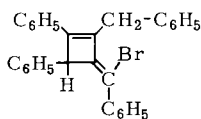
⁵⁾ Vgl. z. B. A. T. *Blomquist* und Y. C. *Meinwald*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 667 (1959).

Hydrierung von A mit Natrium/Isopropylalkohol ergab jedoch einen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{28}$ (Schmp. 119.5–120.5°), dessen 1H -NMR-Spektrum (CCl_4) außer einem nahezu unaufgespaltenen Signal für 20 aromatische Protonen (um $\tau = 2.85$) nur ein einziges scharfes Singulett bei $\tau = 6.46$ für die restlichen 8 Protonen enthält. Es handelt sich um das bisher unbekannt⁶⁾ Tetrabenzyläthylen (7); seine Ozonolyse lieferte Dibenzylketon, isoliert und identifiziert als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (83% Ausb.). Die Bildung von 7 aus A gibt ein zusätzliches Argument für die Struktur 4; denn aus 4 kann 7 durch Sprengung des Vierrings zwischen den Phenyl-Gruppen in 1- und 4-Stellung entstehen, während seine Bildung aus 5 eine weitgehende Umgruppierung des Kohlenstoffgerüsts erfordern würde.

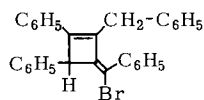
Ozonolyse von 4 (bei -76°) ergab nach Spaltung mit Zink/Eisessig und Reaktion mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin neben Benzaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (69%) in 32proz. Ausb. eine Verbindung $C_{29}H_{22}N_4O_4$, deren spektroskopische Eigenschaften die Struktur eines 1.4-Diphenyl-2-benzyl-cyclobuten-(1)-on-(3)-[2.4-dinitro-phenylhydrazons] (8) zwar nahelegen, aber nicht eindeutig beweisen. Dies gilt auch für das entsprechende Keton, das *Dehmlow*²⁾ bei der Ozonisierung von A erhalten hat.



8



9



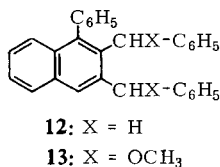
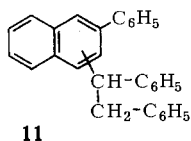
10

Umsetzung von 4 mit 1 Mol Brom bei -20° lieferte ein Substitutionsprodukt $C_{30}H_{23}Br$. Vergleich seines 1H -NMR-Spektrums ($CDCl_3$) – Multiplett der aromatischen Protonen bei $\tau = 2.4$ –3.0 und zwei schwach aufgespaltene Signale bei $\tau = 5.20$ und 5.66 im 20 : 1 : 2-Verhältnis – mit der Protonenresonanz von 4 zeigt, daß die Absorption des olefinischen Protons ($\tau = 4.05$) verschwunden ist; der Additions-Eliminierungs-Prozeß hat also erwartungsgemäß an der semicyclischen Doppelbindung stattgefunden. Von den beiden *cis-trans*-Isomeren 9 und 10 liegt nach dem 1H -NMR-Spektrum 9 vor. Unter veränderten Reaktionsbedingungen ließ sich aber ein analysenreines Brom-Substitutionsprodukt erhalten, das nach Schmelzverhalten und Protonenresonanz ein Gemisch der Isomeren 9 und 10 ist. Im 1H -NMR-Spektrum erscheint ein neues Methylen-Signal bei $\tau = 6.35$, dessen Intensität sich zu der des Methylen-Signals von 9 ($\tau = 5.66$) wie etwa 4 : 1 verhält. Für 10 ist eine Verschiebung der Methylen-Absorption nach höherer Feldstärke wegen der Abschirmung durch den Phenylrest an der semicyclischen Doppelbindung zu erwarten, da dieser aus sterischen Gründen zweifellos gegen die Vierringebene verdreht ist. – Diels-Alder-Addukte ließen sich aus 4 mit Maleinsäureanhydrid und Acetylendicarbonsäureester erwartungsgemäß nicht erhalten.

4, das sich bei $200^\circ/10^{-3}$ Torr unzersetzt destillieren ließ, gab beim Erhitzen auf 250 – 260° einen weiteren isomeren Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{24}$ (Schmp. 153 – 154° ; 28% Ausb.). Im 1H -NMR-Spektrum läßt sich neben einem ausgedehnten Multiplett für 21 aromatische Protonen

⁶⁾ Eine von *W. Manchot* und *P. Krische* [Liebigs Ann. Chem. **337**, 170 (1904)] als 7 beschriebene Verbindung wurde von *E. Bergmann* und *S. Fujise* [ebenda **483**, 65 (1930)] als 1.3-Diphenyl-propan erkannt; vgl. a. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., 3. Erg.-Werk, Bd. 5, S. 2614, Springer-Verlag Berlin–Heidelberg–New York 1965.

eine 3-Protonen-Signalgruppe als AB₂-System analysieren ($\tau_A = 4.90$, $\tau_B = 6.43$, $J_{AB} = 7.9$ Hz). Daraus und aus dem UV-Spektrum [λ_{\max} 214 m μ (log ϵ 4.63); 252 (4.72); 292 (4.03)], das dem des 2-Phenyl-naphthalins [214 (4.57); 249 (4.70); 285 (4.06)] sehr ähnlich ist, läßt sich für das Pyrolyse-Produkt von **4** die Struktur eines α,β -Diphenyl-äthyl-substituierten 2-Phenyl-naphthalins (**11**) ableiten. Damit ist auch das Massenspektrum (Basispeak $m/e = 293$ durch Abspaltung von C₇H₇ aus Molekelpeak $m/e = 384$) vereinbar. Die Stellung der α,β -Diphenyl-äthyl-Gruppe ist noch ungeklärt.



Struktur, Eigenschaften und Reaktionen von B

Für das neben **4** bei der HCl-Eliminierung aus **3** entstehende Isomere B treten im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) neben einer komplexen Signalgruppe für 20 aromatische Protonen ($\tau = 2.3 - 3.2$) zwei scharfe 2-Protonen-Singulets bei $\tau = 6.08$ und 6.16 auf. IR-, UV- und Massenspektren sprechen für ein Phenyl-dibenzyl-naphthalin. Vergleicht man das UV-Spektrum [237.5 (4.87); 286 (3.85), in Methylenchlorid] mit dem von 1- und 2-Phenyl-naphthalin und die Methylen-Signale mit denjenigen von 1- und 2-Benzyl-naphthalin, so wird für B die Struktur eines 1-Phenyl-2.3-dibenzyl-naphthalins (**12**) sehr wahrscheinlich.

Ein aus B mit *N*-Brom-succinimid erhaltenes Dibrom-Derivat reagierte bereits bei Raumtemperatur mit Methanol zu einer Verbindung, deren spektroskopische Daten mit der Struktur **13** vereinbar sind.

Versuch der Darstellung von A und B aus **1**, **2** und anderen potentiellen Vorstufen

Für die Bildung von A und B aus **3** war anzunehmen, daß **1** und/oder **2** als Zwischenstufen durchlaufen werden. HCl-Eliminierung aus **3** mit *n*-Butyllithium bei -20° ergab in der Tat 60% **2**, doch ließ sich im Rohprodukt auch **1** durch seine charakteristische IR-Bande (1940/cm) nachweisen. Obwohl die Frage nach den Zwischenstufen der Dimeren-Bildung durch die gegenseitige Umwandelbarkeit von **1** und **2** unter Basenkatalyse erschwert wird, ließen sich Hinweise erhalten, als **1** und **2** unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie **3** eingesetzt wurden: Reines **1**⁷⁾ ergab 54% A, jedoch kein B. Aus reinem **2** — aus Phenyläthynylmagnesiumbromid und Benzylbromid in verbessertem Verfahren dargestellt — wurden dagegen 62% eines Dimeren-Gemisches erhalten, in dem A und B etwa in gleichem Verhältnis wie bei der Umsetzung von **3** vorlagen. B dürfte also durch Dimerisierung von **2** entstehen, wofür Analogien bekannt sind⁸⁾. Für die Bildung von A käme der Weg über die Kopf-Kopf-Dimerisierung von **1** zu **16** (s. unten) in Frage²⁾. Da aber A unter gleichen

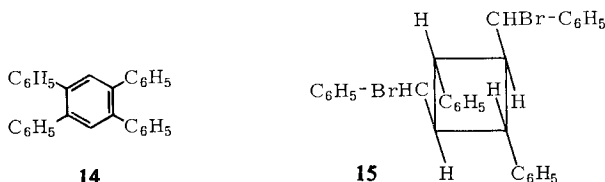
⁷⁾ T. L. Jacobs und D. Dankner, J. org. Chemistry **22**, 1424 (1957).

⁸⁾ A. Michael, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1908 (1906); vgl. a. A. D. Campbell, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3659; dort weitere Literaturangaben.

Bedingungen aus **16** in niedrigerer Ausbeute erhalten wurde als aus **1**, **2** und **3**, halten wir seine direkte Bildung durch Cocyclisierung von **1** und **2** für wahrscheinlicher. Über eine entsprechende Bildung von 1-Phenyl-3-methylen-cyclobuten-(1) aus Phenylacetylen und Allen wurde berichtet⁹⁾.

Der Versuch der Dehydrohalogenierung des 1.2-Dibrom-1.3-diphenyl-propans ergab weder A noch B, sondern nur in geringer Ausbeute 1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol (**14**); **14** entsteht offenbar durch eine zwischenmolekulare Alkylierungsreaktion mit nachfolgender HBr-Eliminierung zum 1.2.4.5-Tetraphenyl-cyclohexadien, dessen besonders leichte Aromatisierung bekannt ist¹⁰⁾.

Eine weitere potentielle Vorstufe von **1** ist *trans*-1.3-Diphenyl-propen-(2)-ol-(1)¹¹⁾, das jedoch bei dem Versuch der sauren Dehydratisierung nur polymere Produkte ergab. Mit Bromwasserstoff/Eisessig wurde dagegen eine Verbindung $C_{30}H_{26}Br_2$ (**15**) erhalten. Sie ließ sich hydrogenolytisch (Raney-Nickel) in Gegenwart von Kaliumhydroxid in eine zu **7** isomere Verbindung $C_{30}H_{28}$ überführen, die mit unabhängig dargestelltem *all-trans*-1.3-Diphenyl-2.4-dibenzyl-cyclobutan (**22**, s. unten) identifiziert wurde. Auf Grund dieses Ergebnisses und der ¹H-NMR-Spektren wird für die Dibrom-Verbindung die Struktur **15** angenommen. HBr-Eliminierung aus **15** mit Kaliumhydroxid ergab überraschenderweise 41% **14**. Mit Kaliumacetat/Eisessig setzte sich **15** nahezu quantitativ zu einem Diacetat um.



Schließlich wurde noch Benzalacetophenon-tosylhydrazon dargestellt und in Diäthylenglykol-dimethyläther mit Natriummethanolat umgesetzt¹²⁾. Falls es dabei zu einer Stickstoff-Eliminierung kommen würde, konnte eine Stabilisierung zu **1** mit anschließender Dimerisierung erwartet werden. Tatsächlich entstand aber praktisch ausschließlich 3.5-Diphenyl-pyrazol.

Versuche zur thermischen Dimerisierung von **1** und **2**

Thermische Dimerisierung von 1

Wie *Dehmlow*²⁾ unter etwas anderen Bedingungen, erhielten wir durch thermische Dimerisierung von **1** einen von A und B verschiedenen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{24}$, der mit einer von *Jacobs* und *Dankner*⁷⁾ als Nebenprodukt bei der 1-Darstellung isolierten Substanz identisch ist. Für dieses Dimere C (Schmp. 196–197°) bestätigen ¹H-NMR- und Massenspektren die auch von *Dehmlow* angenommene Struktur

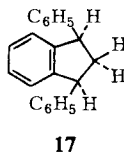
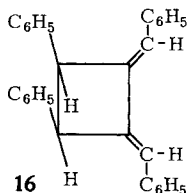
⁹⁾ D. E. Applequist und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4012 (1956).

¹⁰⁾ W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **463**, 96 (1928).

¹¹⁾ K. N. Campbell, B. K. Campbell und M. J. McGuire, Proc. Indiana Acad. Sci. **50**, 87 (1940), C. A. **35**, 5872 (1941); die *trans*-Struktur der Verbindung geht aus dem ¹H-NMR-Spektrum eindeutig hervor: ABX-System mit $\tau_A = 3.49$, $\tau_B = 3.79$, $\tau_X = 4.83$, $J_{AB} = 15.8$ Hz und $J_{BX} = 5.3$ Hz (CCl_4).

¹²⁾ Vgl. hierzu G. Closs, L. E. Closs und W. A. Böll, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3796 (1963).

des durch Kopf-Kopf-Cycloaddition aus **1** gebildeten *cis*-1.2-Diphenyl-3.4-dibenzyliden-cyclobutans (**16**). Ozonolyse in Methanol/Methylenchlorid bei -76° ergab 68% Benzaldehyd (bez. auf 2 Mol pro Mol **16**). Als weiteres Ozonisierungsprodukt war 3.4-Diphenyl-cyclobutandion-(1.2) zu erwarten, das aber nach Ozonolyse-Versuchen an ähnlichen Verbindungen¹³⁾ zum Bernsteinsäureanhydrid weiteroxydiert werden sollte. Während *Dehmlow*²⁾ in der Tat das bis dahin unbekannte *meso*-Diphenyl-bernsteinsäureanhydrid erhielt, entstand unter unseren Reaktionsbedingungen der Halbest, der mit Diazomethan zu dem bekannten *meso*-2.3-Diphenyl-bernsteinsäure-dimethylester umgesetzt wurde.



Unter den angegebenen Bedingungen der HCl-Eliminierung aus **3** wurde **16** zu **4** isomerisiert, was mit dem Vorliegen des gleichen Kohlenstoffgerüsts in **16** und **4** in Übereinstimmung ist. — **16** gab mit Maleinsäureanhydrid und Acetylendicarbonsäure-dimethylester in guten Ausbeuten 1:1-Addukte, deren spektroskopische Daten nicht für normale Diels-Alder-Produkte sprechen. Über die Struktur dieser Verbindungen wird besonders berichtet werden.

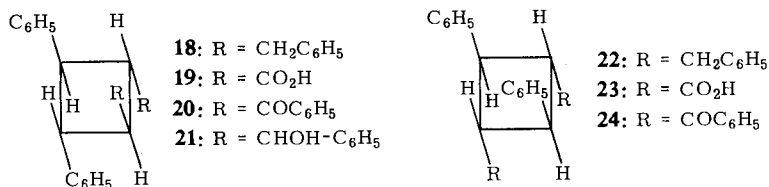
Dimerisierungsversuche mit **2**

2 ist im Gegensatz zu **1** bei Sauerstoffausschluß thermisch sehr stabil und bildet erst oberhalb 200° Polymere, neben denen keines der Dimeren, wohl aber 5% **14** isoliert wurden. — Mehrstündiges Erhitzen von **2** in Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ergab unter anderem *cis*-1.3-Diphenyl-indan (**17**), das wohl über eine Alkylierung des Benzols durch **2** (oder **1**) mit anschließender Cyclisierung entsteht. (Die *cis*-Stellung der Phenyl-Gruppen in **17** ist durch das AMX₂-System der Fünfring-Protonen bewiesen: $\tau_A = 7.79$, $\tau_M = 6.95$, $\tau_X = 5.56$, $J_{AX} = 11.4$ Hz, $J_{MX} = 7.2$ Hz, $J_{AM} = 12.5$ Hz.)

Synthese von Diphenyldibenzylcyclobutanen

Im Zusammenhang mit **4** und **16** interessierten entsprechende gesättigte Bindungssysteme. Zur Darstellung von *all-trans*-1.2-Diphenyl-3.4-dibenzyl-cyclobutan (**18**) wurde δ -Truxinsäure (**19**) mit 75% Ausb. über das Säurechlorid in *all-trans*-1.2-Diphenyl-3.4-dibenzoyl-cyclobutan (**20**) übergeführt, das mit Kupferchromit zu 66% **18** hydriert wurde. Entsprechend wurde *all-trans*-1.3-Diphenyl-2.4-dibenzyl-cyclobutan (**22**) aus ϵ -Truxillsäure (**23**) über *all-trans*-1.3-Diphenyl-2.4-dibenzoyl-cyclobutan (**24**) dargestellt. **22** war identisch mit dem durch Raney-Nickel-Hydrierung von **15** in Gegenwart von Alkali erhaltenen Produkt.

¹³⁾ Vgl. z. B. S. Lebedew, J. russ. physik.-chem. Ges. **43**, 820, 1735 (1911); C. **1911** II, 1915; **1912** I, 1695.



20 konnte mit Natriumborhydrid zum *all-trans*-1.2-Diphenyl-3.4-bis-[α -hydroxybenzyl]-cyclobutan (**21**) hydriert werden. Obwohl dieses unter den Bedingungen der Massenspektrometrie leicht 2 Moll. Wasser abspaltet, gelang bisher eine Dehydratisierung zu **16** nicht.

Erhitzen von **20** mit Hydrazinhydrat ergab in etwa gleichen molaren Mengen 3.6-Diphenyl-pyridazin und *trans*-Stilben. Über eine ähnliche thermische Fragmentierung zu dem stabilen aromatischen Pyridazin-System wurde bei der Reaktion von 1.2.3.4-Tetrabenzoyl-cyclobutan mit Hydrazin berichtet¹⁴.

Beschreibung der Versuche

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden benutzt: Atlas CH₄-Massenspektrometer; IR-Spektrometer Perkin-Elmer 21, 221 und Beckman IR 8; UV-Spektrometer Beckman DK 1 und Zeiss RPQ 20 A; Kernresonanzspektrometer Varian A 60 (angegebene τ -Werte sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen). — Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

HCl-Eliminierung aus 2-Chlor-1.3-diphenyl-propen (**3**)

a) Mit überschüss. Kaliumhydroxid/Methanol unter Rückfluß („Methode I“): 20.0 g (87 mMol) **3**³⁾ wurden mit 19.7 g (350 mMol) Kaliumhydroxid und 2.5 ccm Methanol 6 Stdn. unter Rückfluß auf 175° erhitzt. Den nach Zusatz von Wasser erhaltenen Niederschlag wusch man mit Wasser und Äther und kristallisierte aus Isopropylalkohol um: 6.4 g (38%) 1.4-Diphenyl-2-benzyl-3-benzyliden-cyclobuten-(1) (**4**), Schmp. 124–125°. Aus Isopropylalkohol durch Animpfen einer heiß gesätt. Lösung und sehr langsames Abkühlen Schmp. 126.5–127°.

C₃₀H₂₄ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.88 H 6.44

Mol.-Gew. 384 (M⁺, massenspektrometr.)

384.8 (osmometr. in Benzol)

Einengen der Isopropylalkohol-Mutterlaugen von **4** ergab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol oder Methanol/Benzol (10:1) 1-Phenyl-2.3-dibenzyl-naphthalin (**12**) in derben Rhomboedern vom Schmp. 162.5–163.5°. Ausb. 1.0 g (6%).

C₃₀H₂₄ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.94 H 6.17

Mol.-Gew. 384 (M⁺, massenspektrometr.)

b) Mit Natriummethanolat in Diäthylenglykol-diäthyläther („Methode II“): 10.0 g (44 mMol) **3** in 50 ccm Diäthylenglykol-diäthyläther wurden unter intensivem Rühren zu einer auf 180° erhitzten Suspension von 10 g (185 mMol) Natriummethanolat in 50 ccm Diäthylenglykol-diäthyläther getropft. Aufarbeitung wie oben: 3.8 g (46%) **4/12**-Gemisch, nach frakt. Kristallisation aus Methanol/Benzol (10:1) 3.2 g (38%) **4**, Schmp. 124–125°; 425 mg (5%) **12**, Schmp. 162–163°.

¹⁴) G. W. Griffin, R. B. Hager und D. F. Veber, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1008 (1962).

c) Nach Dieckmann und Kämmerer⁴⁾: 8.69 g (38 mMol) **3** erhitzte man mit 8.50 g (151 mMol) Kaliumhydroxid und 2 ccm Methanol 6 Stdn. im Bombenrohr auf 170–175°. Aufarbeitung und Isomerentrennung wie unter a): 2.2 g (30%) **4**, 220 mg (3%) **12**, beide identisch mit den nach a) erhaltenen Produkten.

d) Mit *n*-Butyllithium in Äther: 10.0 g (44 mMol) **3** wurden in Äther bei –20° mit einer Lösung überschüss. *n*-Butyllithiums (910 mMol) in Äther versetzt. Nach 2stdg. Rühren gab man auf Eis und trennte die Ätherschicht ab. Aus dem nach Trocknen und Abdampfen erhaltenen Öl, in dessen IR-Spektrum die Allen-Bande (1940/cm) auftrat, konnten durch Zusatz von *n*-Pentan geringe Mengen *cis*-1.2-Diphenyl-3.4-dibenzyliden-cyclobutan (**16**) (Schmp. 193°) abgeschieden werden. Abdampfen des Lösungsmittels und Kugelrohr-Destillation des Rückstandes i. Hochvak. gab 5.0 g (60%) 1.3-Diphenyl-propin (**2**), identisch mit dem nach folgendem Verfahren dargestellten Produkt.

1.3-Diphenyl-propin (**2**): Darst. nach l. c.⁷⁾ aus Phenyläthynylmagnesiumbromid und Benzylbromid in Gegenwart von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-chlorid, die gegenüber der Literaturvorschrift in 4facher Menge eingesetzt wurden. Ausb. 50% (Lit.⁷⁾: 35%).

Basische Dimerisierung von **2** zu **4** und **12**: 19.2 g (0.1 Mol) **2** wurden mit 11.2 g (0.2 Mol) Kaliumhydroxid und 2.5 ccm Methanol entsprechend „Methode I“ (s. o.) umgesetzt: 11.9 g (62%) **4/12**-Gemisch; 10 g (52%) **4**, Schmp. 125°; 0.96 g (5%) **12**, Schmp. 162°.

1.3-Diphenyl-allen (**1**): Darst. nach l. c.⁷⁾ aus **2** durch Umlagerung an basischem Aluminiumoxid und Eluieren des Umlagerungsproduktes mit *n*-Pentan. Abkühlen des Eluates auf –76° und Absaugen des kristallinen Niederschlags ergab unmittelbar sehr reines **1**: Schmp. 53.5–55.5° (Lit.⁷⁾: 49–51°).

1.4-Diphenyl-2-benzyl-3-benzyliden-cyclobuten-(1) (**4**) aus **1**

a) 900 mg (4.7 mMol) **1** ergaben nach „Methode I“ (s. o.) mit 4 g Kaliumhydroxid und 0.5 ccm Methanol 487 mg (54%) **4** vom Schmp. 124–125°, Misch-Schmp. mit aus **3** erhaltenem **4** ohne Depression.

b) 2.5 g (13 mMol) **1** setzte man mit 0.7 g (13 mMol) Natriummethanolat in 30 ccm Diäthylenglykol-diäthyläther nach „Methode II“ um: 930 mg (36%) **4**, Schmp. 123–124°.

Ozonisierung von **4**: 660 mg (1.72 mMol) **4** ließ man bei –76° in 60 ccm Methylenchlorid/Methanol (5 : 1) mit weniger als 1 Mol Ozon pro Mol **4** reagieren. Nach Spaltung mit Zink/Eisessig setzte man mit überschüss. 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in Methanol um und trennte durch frakt. Kristallisation 252 mg (51%) Benzaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (Schmp. 238–239°) und 204 mg (25%) 1.4-Diphenyl-2-benzyl-cyclobuten-(1)-on-(3)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (**8**) vom Schmp. 210–214° (Zers.).

C₂₉H₂₂N₄O₄ (490.5) Ber. C 71.01 H 4.52 N 11.42 Gef. C 71.17 H 4.74 N 11.43

Aus den Mutterlaugen konnten 170 mg (26%) **4** zurückgewonnen werden, wodurch sich die tatsächliche Ausb. an Benzaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] auf 69% und an **8** auf 32% erhöht.

Pyrolyse von **4**: 1.28 g (3.33 mMol) **4** wurden unter Stickstoff 1 Stde. auf 250–260° erhitzt. Chromatographie an basischem Aluminiumoxid mit Cyclohexan/Benzol (4 : 1) ergab 358 mg (28%) ξ-[1.2-Diphenyl-äthyl]-2-phenyl-naphthalin (**11**) vom Schmp. 153–154° (aus Methanol/Benzol).

C₃₀H₂₄ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.72 H 6.25

Mol.-Gew. 384 (M⁺, massenspektrometr.)

Bromierung von **4**: Zu 930 mg (2.42 mMol) **4** in 15 ccm Methylenchlorid/Methanol (2 : 1) gab man bei –20° tropfenweise eine Lösung von 386 mg (2.42 mMol) Brom in 12 ccm Tetra-

chlorkohlenstoff, wobei die Bromfarbe bis gegen Ende der Reaktion jeweils sofort verschwand. Abdampfen i. Vak. und Aufnehmen in wenig warmem Methanol ergab nach mehrstdg. Stehenlassen 1.4-Diphenyl-2-benzyl-3-[α -brom-benzyliden]-cyclobuten-(1) (**9**) als farblosen Niederschlag: aus Isopropylalkohol 790 mg (71%), Schmp. 164.5–165.5°.

$C_{30}H_{23}Br$ (463.4) Ber. C 77.75 H 5.00 Br 17.25 Gef. C 77.87 H 5.06 Br 17.01

Als 2.23 g (5.8 mMol) **4** wie oben, jedoch in Tetrachlorkohlenstoff/Methylenchlorid (3 : 1), bromiert wurden, entstand in 71proz. Ausb. ein ebenfalls analysenreines Bromierungsprodukt, das teilweise bei 94–96°, teilweise bei 144–148° schmolz. Auf Grund des 1H -NMR-Spektrums wird ein 4 : 1-Gemisch der *cis-trans*-Isomeren **10** und **9** angenommen.

1.4-Diphenyl-2.3-dibenzyl-cyclobuten-(1) (**6**): 408 mg (1.06 mMol) **4** wurden in Eisessig mit Pd/C-Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff (2 Stdn. 40 Min.) ergab die übliche Aufarbeitung nach mehrfachem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol 193 mg (47%) **6**; Schmp. 115–115.5°.

$C_{30}H_{26}$ (386.5) Ber. C 93.22 H 6.78 Gef. C 92.99 H 6.96

Mol.-Gew. 386 (M^+ , massenspektrometr.)

1.4-Diphenyl-2.3-dibenzyl-buten-(2) (Tetrabenzyläthylen, **7**): Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 1.0 g (2.6 mMol) **4** in 200 ccm Isopropylalkohol wurden in kleinen Anteilen 26 g Natrium gegeben. Nach dem Abkühlen versetzte man mit Wasser und kristallisierte die ausgeschiedene Substanz aus Methanol um: 337 mg (33%) **7**, Schmp. 119.5 bis 120.5°.

$C_{30}H_{28}$ (388.5) Ber. C 92.74 H 7.26 Gef. C 93.00 H 7.25

Mol.-Gew. 388 (M^+ , massenspektrometr.)

Ozonisierung von **7**: 167 mg (0.43 mMol) **7** wurden in 35 ccm Methylenchlorid/Methanol (6:1) bei –76° ozonisiert. Nach Spaltung mit Zink/Eisessig filtrierte man direkt in eine heiße Lösung überschüss. 2.4-Dinitro-phenylhydrazins in 300 ccm Methanol: 279 mg (83%, bez. auf 2 Mol Keton pro Mol **7**) Dibenzylketon-[2.4-dinitro-phenylhydrazon], Schmp. 98–99° (Lit.¹⁵): 98.5–99.5°.

1-Phenyl-2.3-bis-[α -methoxy-benzyl]-naphthalin (**13**) aus **12**: 224 mg (0.58 mMol) **12** wurden in 50 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff mit 220 mg (1.24 mMol) *N*-Brom-succinimid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren, Abdampfen i. Vak. und Aufnehmen des Rückstandes in Methanol fiel **13** beim Abdunsten des Methanols in farblosen Nadeln aus. Aus Methanol/Aceton 51.5 mg (20%), Schmp. 214–215.5°.

$C_{32}H_{28}O_2$ (444.5) Ber. C 86.45 H 6.35 $2OCH_3$ 13.96 Gef. C 86.53 H 6.48 OCH_3 14.00

1.2.4.5-Tetraphenyl-benzol (**14**)

a) 10.0 g (28 mMol) 1.2-Dibrom-1.3-diphenyl-propan¹⁶) wurden mit 19.5 g (166 mMol) Kaliumhydroxid und 2.5 ccm Methanol unter Stickstoff 9 Stdn. unter Rückfluß auf 170 bis 180° erhitzt. Waschen mit Wasser und wenig Äther ergab 344 mg (6.5%) **14**, Schmp. 267 bis 268°, Misch-Schmp. mit authent. Probe¹⁷) 267–269°.

b) Aus **15**: 2.0 g (3.66 mMol) **15** wurden mit 7.0 g (12.5 mMol) Kaliumhydroxid in Diäthylenglykol-diäthyläther nach „Methode II“ (s. o.) umgesetzt. Ausb. 590 mg (41%) **14** vom Schmp. 265–268°.

¹⁵) G. A. Berchtold, B. E. Edwards, E. Campaigne und M. Carmack, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3148 (1959).

¹⁶) R. Stoermer und C. Thier, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2607 (1925).

¹⁷) W. Dilthey und G. Hurtig, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 2004 (1934).

1.3-Diphenyl-propen-(2)-ol-(1): Darst. nach l. c.¹¹⁾; Ausb. 77%; aus Petroläther (40–60°) Schmp. 58–59° (Lit.¹¹⁾: 55°).

1.3-Diphenyl-2.4-bis-[α -brom-benzyl]-cyclobutan (15): 30 g (0.15 Mol) *1.3-Diphenyl-propen-(2)-ol-(1)* in 50 ccm mit *Bromwasserstoff* gesätt. Eisessig blieben in Gegenwart von 1 g wasserfr. Eisen(III)-chlorid 1 Woche bei Raumtemp. stehen. Verdünnen mit viel Wasser ergab nach Extraktion und Umkristallisieren aus Cyclohexan 10.4 g (25.5%) **15** in farblosen Nadeln vom Schmp. 182.5–183.5° (die Ausb. dieser Reaktion war aus ungeklärten Gründen sehr schwankend).

$C_{30}H_{26}Br_2$ (546.4) Ber. C 65.95 H 4.80 Br 29.25 Gef. C 65.99 H 4.75 Br 29.28

2.0 g (3.66 mMol) **15** wurden in Eisessig mit überschüss. *Kaliumacetat* auf 80–90° erhitzt. Beim Abkühlen fiel *all-trans-1.3-Diphenyl-2.4-bis-[α -acetoxy-benzyl]-cyclobutan* in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 166–167° aus. Ausb. 1.65 g (90%).

$C_{34}H_{32}O_4$ (504.6) Ber. C 80.92 H 6.39 Gef. C 81.01 H 6.49

Benzalacetophenon-p-toluolsulfonylhydrazon: 20.82 g (0.1 Mol) *Benzalacetophenon* in 200 ccm Methanol versetzte man bei Raumtemp. unter Rühren portionsweise mit 18.6 g (0.1 Mol) *p-Toluolsulfonylhydrazin*. Nach kurzem Erhitzen zum Sieden kristallisierte das *Tosylhydrazon* beim Abkühlen. Aus Äthanol 17.8 g (47%) vom Schmp. 156–157.5°.

$C_{22}H_{20}N_2O_2S$ (376.5) Ber. C 70.19 H 5.35 N 7.44 S 8.52

Gef. C 70.31 H 5.61 N 7.46 S 8.77

Die Verbindung liegt als *p*-Toluolsulfonylhydrazon und nicht als *N-p*-Toluolsulfonylpyrazolin vor: Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion¹⁸⁾ negativ; γ -CH-Deformationsschwingung (965/cm) und AB-System ($J = 16.1$ Hz) der *trans*-Doppelbindung.

3.5-Diphenyl-pyrazol: 7.0 g (18.6 mMol) *Benzalacetophenon-p-toluolsulfonylhydrazon* wurden mit 2.33 g (43.1 mMol) *Natriummethanolat* in 90 ccm Diäthylenglykol-diäthyläther entsprechend „Methode II“ (s. o.) umgesetzt: 3.5 g (86%) *3.5-Diphenyl-pyrazol* vom Schmp. (aus Benzol) 199–200° (Lit.¹⁹⁾: 199–199.5°; *Pikrat*: Schmp. 162–164° (Lit.²⁰⁾: 161–163°).

cis-1.2-Diphenyl-3.4-dibenzyliden-cyclobutan (16) durch thermische Dimerisierung von 1: Aus einer 2 Stdn. unter Stickstoff auf 130–150° erhitzten Schmelze von 970 mg (2.52 mMol) **1** konnte nach dem Abkühlen durch Zugabe von Methanol ein farbloser kristalliner Rückstand abgetrennt werden. Aus Methanol/Benzol kristallisierten 240 mg (25%) **16** vom Schmp. 195–196.5°.

$C_{30}H_{24}$ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.76 H 6.28

Mol.-Gew. 384 (M^+ , massenspektrometr.)

Zur Darstellung von **16** wurde auch unmittelbar von 5.5 g (14.3 mMol) **2** ausgegangen, die durch Chromatographieren an basischem Aluminiumoxid zu **1** isomerisiert wurden (s. oben). Das Eluat wurde i. Vak. eingengt, mit Benzin (100–140°) aufgenommen und 12 Stdn. unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 1.55 g (28.5%) **16**.

Umlagerung 16→**4**: 311 mg (0.96 mMol) **16** ergaben nach „Methode I“ (s. o.) 165 mg (44%) **4** vom Schmp. 125–126°, identisch mit dem aus **1**, **2** und **3** erhaltenen Produkt.

Ozonisierung von **16**

a) 329 mg (0.86 mMol) **16** wurden in 35 ccm Methylenchlorid/Methanol (6:1) bei –76° ozonisiert. Spaltung mit *Zink/Eisessig* und übliche Aufarbeitung ergab 330 mg (68%, ber.

¹⁸⁾ L. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 100 (1893).

¹⁹⁾ J. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. **308**, 257 (1899).

²⁰⁾ K. v. Auwers und F. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **472**, 287 (1929).

für 2 Mol Benzaldehyd pro Mol **16**) *Benzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]*, Schmp. (aus Methanol) 237–239° (Lit.²¹⁾: 237°).

b) Mit 511 mg (1.33 mMol) **16** wurden Ozonisierung und reduzierende Spaltung wie vorstehend ausgeführt. Nach Entfernen des Benzaldehyds durch Wasserdampfdestillation wurde noch heiß mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Umkristallisieren des Niederschlags aus Benzol ergab 65 mg (18%) *meso-2,3-Diphenyl-bernsteinsäure-monomethylester*, Schmp. 206–209°.

$C_{17}H_{16}O_4$ (284.3) Ber. C 71.82 H 5.67 Gef. C 71.98 H 5.65
Mol.-Gew. 284 (M^+ , massenspektrometr.)

c) In einem wie oben ausgeführten Ansatz mit 385 mg (1 mMol) **16** ließ man den *Halbester* mit überschüss. *Diazomethan* in Äther 24 Stdn. stehen. Abdampfen i. Vak. und Umkristallisieren aus Propanol ergab 67 mg (22%) *meso-2,3-Diphenyl-bernsteinsäure-dimethylester*, Schmp. 222–223°, identifiziert mit authent. Produkt (Lit.²²⁾: Schmp. 220°).

Reaktion von 16 mit Maleinsäureanhydrid: 321 mg (0.83 mMol) **16** wurden unter Stickstoff in Benzol mit überschüss. *Maleinsäureanhydrid* 24 Stdn. unter Rückfluß in Gegenwart von etwas Hydrochinon erhitzt. Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak., Waschen mit wenig Methanol und Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan (1:1) ergab 265 mg (66%) *1:1-Addukt* vom Schmp. 214–217°.

$C_{34}H_{26}O_3$ (482.6) Ber. C 84.62 H 5.43 Gef. C 84.44 H 5.42
Mol.-Gew. 482 (M^+ , massenspektrometr.)

Das gleiche 1:1-Addukt entstand aus **16** mit überschüss. *Maleinsäureanhydrid* beim Erhitzen in Benzol im Bombenrohr auf 150° sowie beim Zusammenschmelzen der Komponenten.

Reaktion von 16 mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester: 340 mg (0.88 mMol) **16** wurden in Benzol unter Stickstoff mit überschüss. *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in Gegenwart von etwas Hydrochinon 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Abdestillieren des Benzols und des Dimethylesters i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol ergab 316 mg (70%) eines *1:1-Adduktes* vom Schmp. 157–159°.

$C_{36}H_{30}O_4$ (526.6) Ber. C 82.10 H 5.74 Gef. C 81.86 H 5.88
Mol.-Gew. 526 (M^+ , massenspektrometr.)

Erhitzen von **16** in überschüss. *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* auf 180° ergab nach Abdestillieren des Esters ebenfalls nur das *1:1-Addukt*.

Versuch der thermischen Dimerisierung von 2: 2.0 g (5.2 mMol) **2** wurden 3 Stdn. unter Stickstoff auf 300° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Cyclohexan/Benzol (4:1) an basischem Aluminiumoxid chromatographiert: 95 mg (5%) **14**.

cis-1,3-Diphenyl-indan (17): 5stdg. Erhitzen von 5.4 g (14 mMol) **2** mit Aluminiumchlorid in Benzol ergab nach üblicher Aufarbeitung ein Öl, aus dem durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Lösungsmittel Cyclohexan/Benzol 2:1) 515 mg (7%) **17** vom Schmp. 155° (Methanol/Benzol) erhalten wurden (Lit.²³⁾: Schmp. 156–157°).

all-trans-1,2-Diphenyl-3,4-dibenzoyl-cyclobutan (20): Man erhitzte 5.3 g (17.8 mMol) δ -*Truxinsäure*²⁴ (**19**) mit überschüss. *Thionylchlorid* 2 Stdn. unter Rückfluß, dampfte i. Vak. ab, löste den Rückstand in 110 ccm Benzol und tropfte diese Lösung unter Rühren und Kühlung zu einer Suspension von 5.34 g (40 mMol) *Aluminiumchlorid* in 60 ccm *Benzol*. Nach 2stdg.

²¹⁾ Z. B. A. I. Vogel, Practical Organic Chemistry, 3. Aufl., S. 723, Longmans, Green and Co., London—New York—Toronto 1956.

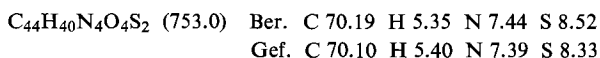
²²⁾ W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **463**, 98 (1928).

²³⁾ K. Ziegler, H. Grabbe und F. Ulrich, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1988 (1924).

²⁴⁾ R. Stoermer und F. Bachér, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1860 (1922).

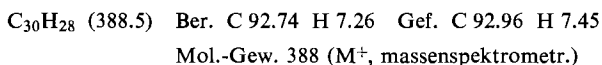
Rühren bei Raumtemp. wurde in konz. Salzsäure/Eis-Mischung gegeben. Den nach Abdampfen des Benzols erhaltenen Rückstand kristallisierte man aus Methanol um: 5.55 g (75%) **20**, Schmp. 127–127.5° (Lit.²⁵); 124°).

Bis-p-toluolsulfonylhydrazon von **20**: 4.17 g (10 mMol) **20** erhitzte man mit 3.76 g (20.2 mMol) *p*-Toluolsulfonylhydrazin in 60 ccm Äthanol in Gegenwart von etwas *Eisessig* 3 Stdn. unter Rückfluß. Beim Abkühlen kristallisierten 6.62 g (88%) des *Bis-tosylhydrazons* vom Schmp. 176.5–177.5° (aus Äthanol).



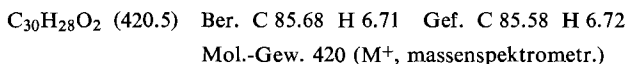
Reaktion von 20 mit Hydrazinhydrat: 5 stdg. Kochen von **20** mit *Hydrazinhydrat* ergab 110 mg (17%) *trans*-Stilben (Schmp. 123–125°) und 147 mg (13.5%) *3,6-Diphenyl-pyridazin* vom Schmp. 220° (Lit.¹⁴); 221–222°).

all-trans-1,2-Diphenyl-3,4-dibenzyl-cyclobutan (**18**): 2.0 g (4.8 mMol) **20** wurden mit 1 g *Kupferchromit* in 200 ccm Äthanol bei 150° und 170 at *Wasserstoff* 12 Stdn. hydriert. Man saugte auf einer Glasfritte ab, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographierte aus Cyclohexan/Benzol (4 : 1) an basischem Aluminiumoxid; Schmp. (aus Methanol) 86.5–87.5°; Ausb. 1.24 g (66.5%).



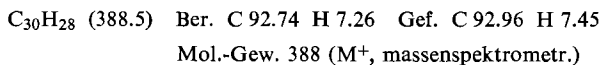
18 wurde nach diesem Verfahren auch durch Hydrieren von **21** erhalten.

all-trans-1,2-Diphenyl-3,4-bis-[\alpha-hydroxy-benzyl]-cyclobutan (**21**): 5.0 g (12 mMol) **20** in 30 ccm Tetrahydrofuran wurden durch Zutropfen einer Lösung von 1.82 g (48.1 mMol) *Natriumborhydrid* in 20 ccm Wasser unter Kühlung hydriert. Zusatz von verd. Schwefelsäure und viel Wasser ergab als Niederschlag in praktisch quantitativer Rohausb. **21**. Aus Äthanol/Wasser (3 : 1) 3.2 g (63.5%), Schmp. 164.5–165.5°.



all-trans-1,3-Diphenyl-2,4-dibenzoyl-cyclobutan (**24**): Darstellung entsprechend **20** aus 6.0 g (20.2 mMol) *\epsilon*-*Truxillsäure*²⁶ (**23**): Ausb. 5.15 g (62%), Schmp. 132.5–133°.

all-trans-1,3-Diphenyl-2,4-dibenzyl-cyclobutan (**22**): Darstellung aus 2.0 g (4.8 mMol) **24** nach dem für **18** angegebenen Verfahren: 1.19 g (64%) **22** vom Schmp. 62–62.5° (aus Methanol).



170.5 mg (48%) **22** wurden auch erhalten, als 800 mg (5.35 mMol) **15** in Gegenwart von 300 mg *Kaliumhydroxid* in Äthanol/Benzol (1 : 1) bei Normaldruck und Raumtemp. mit *Raney-Nickel* als Katalysator hydriert wurden.

²⁵ H. Stobbe und K. Bremer, J. prakt. Chem. **123**, 1 (1929).

²⁶ R. Stoermer und G. Foerster, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1255 (1919).