

Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XXXIV<sup>1)</sup>

## Umlagerungen des *endo*-Dibenzo[*c,g*]tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-triens

*Ilie G. Dinulescu, Mircea S. Pop, Filip Chiraleu und Margarete Avram\**

Institut für Organische Chemie, Bukarest-15, Rumänien, Splaiul Independentei 202 B

Eingegangen am 18. Juli 1974

---

Umkehrbare Umlagerungen bei der Bromierung des *endo*-Dibenzo[*c,g*]tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-trien-Systems in die *endo*-Dibenzo[*c,h*]tricyclo[5.2.1.0<sup>2,5</sup>]– und –[4.3.1.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-dien-Systeme werden beschrieben. Für diese Reaktionen wird ein Mechanismus vorgeschlagen.

**Investigations in the Cyclobutane Series, XXXIV<sup>1)</sup>**

**A Rearrangement of the *endo*-Dibenzo[*c,g*]tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-triene System**

On bromination reversible rearrangements of the *endo*-dibenzo[*c,g*]tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-triene system into the *endo*-dibenzo[*c,h*]tricyclo[5.2.1.0<sup>2,5</sup>]– and –[4.3.1.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-diene system occur. A mechanism is proposed for these reactions.

---

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde über die Synthese des *endo*-Dibenzo[*c,g*]tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9-triens (**1**)<sup>1a)</sup> berichtet, welches als ein Dibenzoderivat des *Nenitzescu*-Kohlenwasserstoffs (CH)<sub>10</sub> betrachtet werden kann.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die Chemie solcher Systeme sowie auch über den Mechanismus der Elektrophilen-Anlagerung an Olefindoppelbindungen der polycyclischen Verbindungen mit ankondensiertem Cyclobutanring<sup>2,3)</sup> schien es uns interessant, das Verhalten des Kohlenwasserstoffes **1** bei der Bromaddition zu untersuchen.

Aus der Betrachtung der Dreiding-Modelle geht hervor, daß beide Angriffsrichtungen des Broms an die Doppelbindung sterisch möglich sind. In der Annahme, daß die Addition unter Umlagerung erfolgt, dürften die Reaktionsprodukte die Ausgangsgeometrie behalten („memory-effect“), so wie es bei der Solvolyse polycyclischer

<sup>1)</sup> XXXIII. Mittel.: I. G. Dinulescu, M. S. Pop, F. Chiraleu, M. Avram und C. D. Nenitzescu, Rev. Roum. Chim. 19, 1197 (1974).

<sup>1a)</sup> In l. c.<sup>1)</sup> noch als *syn*-Verbindung bezeichnet. Nach den durch H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu und G. Philippossian, Chem. Ber. 107, 1971 (1974), und zwar S. 1982, präzisierten Regeln ist die Stellung des Benzocyclobuta-Teils in **1** als *endo* zu benennen.

<sup>2)</sup> M. Avram, I. Pogany, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu und C. D. Nenitzescu, Rev. Roum. Chim. 15, 1207 (1970).

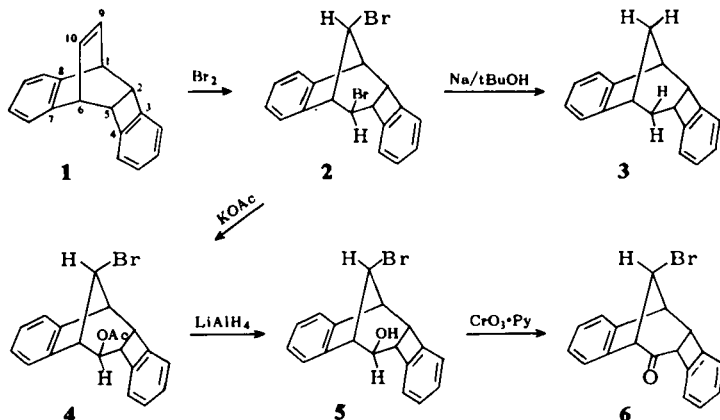
<sup>3)</sup> M. Avram, I. G. Dinulescu, F. Chiraleu und C. D. Nenitzescu, Rev. Roum. Chim. 18, 863 (1973).

Verbindungen<sup>4)</sup> schon früher gefunden wurde. Dieses könnte ein entscheidender Beweis für die Angriffsrichtung des Broms sein. Andererseits sollten unter der Annahme, daß die Anlagerung des Broms in unpolaren Medien reversibel verläuft, die Reaktionsprodukte nur aus den reaktivsten Zwischenstufen mit nachfolgender Stabilisierungsmöglichkeit, entstehen.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Bromanlagerung in Methylenechlorid und Essigsäure mitgeteilt.

### Bromanlagerung in unpolaren aprotischen Medien

Bei der Umsetzung des Kohlenwasserstoffes **1** mit Brom in Methylenechlorid wurde als einziges Reaktionsprodukt ein Dibromderivat isoliert, welchem anhand der NMR-Spektren<sup>5)</sup> und des chemischen Verhaltens die Struktur eines 6-*exo*-10-*syn*-Dibrom-*endo*-dibenzo[*c,h*]tricyclo[5.2.1.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-dien (**2**) zugeordnet wurde.



In Übereinstimmung mit dem gewöhnlich angenommenen Mechanismus der Bromanlagerung an die Olefindoppelbindung in unpolaren Medien<sup>6)</sup> setzt das Entstehen des Umlagerungsproduktes **2** das Auftreten der Ionen **7**–**9** voraus. Das nichtklassische Ion **9**, durch Konjugation mit dem Benzolring stabilisiert, weist ein ähnliches Verhalten wie das Phenonium-Ion auf. Folglich wird der Angriff des Bromid-Ions an C-6 von der entgegengesetzten *exo*-Richtung der sich öffnenden C-6/C-7-Bindung stattfinden.

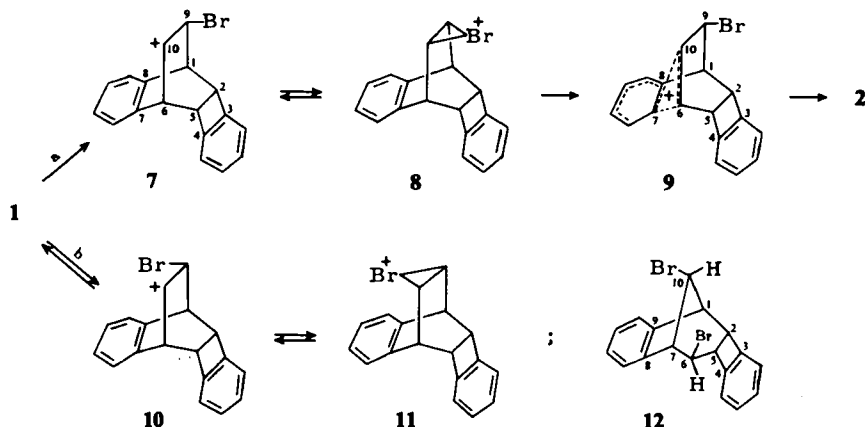
Wie erwähnt, gibt es keine sterischen Gründe, die das Auftreten der infolge des Bromangriffs von der entgegengesetzten Richtung des Benzocyclobutenrings entstandenen Ionen **10** und **11** ausschließen. Diese sollten zum 6-*exo*-10-*anti*-Isomeren

<sup>4)</sup> J. A. Berson, J. J. Gajewski und D. S. Donald, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5550 (1969); J. A. Berson, M. S. Poonian und W. J. Libbey, ebenda **91**, 5567 (1969); J. A. Berson, D. S. Donald und W. J. Libbey, ebenda **91**, 5580 (1969); J. A. Berson, D. Wege, G. M. Clarke und R. G. Bergman, ebenda **91**, 5594 (1969); J. A. Berson, R. G. Bergman, G. M. Clarke und D. Wege, ebenda **91**, 5601 (1969).

<sup>5)</sup> Für die NMR-Spektren siehe I. G. Dinulescu, F. Chiraleu, M. S. Pop und M. Avram, Rev. Roum. Chim., im Druck.

<sup>6)</sup> F. Badea, Mecanisme de reacție în chimia organică, S. 513, Editura Științifică, București 1973.

12 führen. Die Abwesenheit des Dibromids 12 im Reaktionsprodukt läßt sich durch die Umkehrbarkeit der Halogen-Addition erklären. Da die Ionen 10 und 11 nicht einer weiteren Stabilisierung fähig sind, liefern sie das Olefin 1 zurück, welches nach Weg a zum Dibromderivat 2 führt.



Umlagerungen der Dibenzobicyclo[2.2.2]octadien-Verbindungen im Laufe der Bromaddition zu Dibenzobicyclo[3.2.1]octadien-Systemen sind bekannt<sup>7-9)</sup>. In unserem Fall jedoch ist die Reversibilität der Addition<sup>10)</sup> infolge der Nichtäquivalenz der Angriffsrichtungen besonders einleuchtend erklärbar.

### Bromaddition in protischen nucleophilen Lösungsmitteln

Die Umsetzung des Olefins 1 mit *N*-Bromsuccinimid in Essigsäure lieferte ein Gemisch von zwei Bromacetoxyderivaten in ungefähr gleichem Verhältnis (52–56 bzw. 48–44%, NMR-spektroskopisch nachgewiesen). Das chemische Verhalten und die NMR-Spektren veranlaßten uns, diesen beiden Derivaten die Strukturen 4 bzw. 13 zuzuordnen. Einige Umwandlungen dieser Verbindungen, welche die vorgeschlagenen Strukturen stützen, gibt das Formelschema wieder.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß das 10ständige Bromatom in 13 sich mit Lithiumalanat leicht reduzieren läßt, was bei 4 nicht der Fall ist.

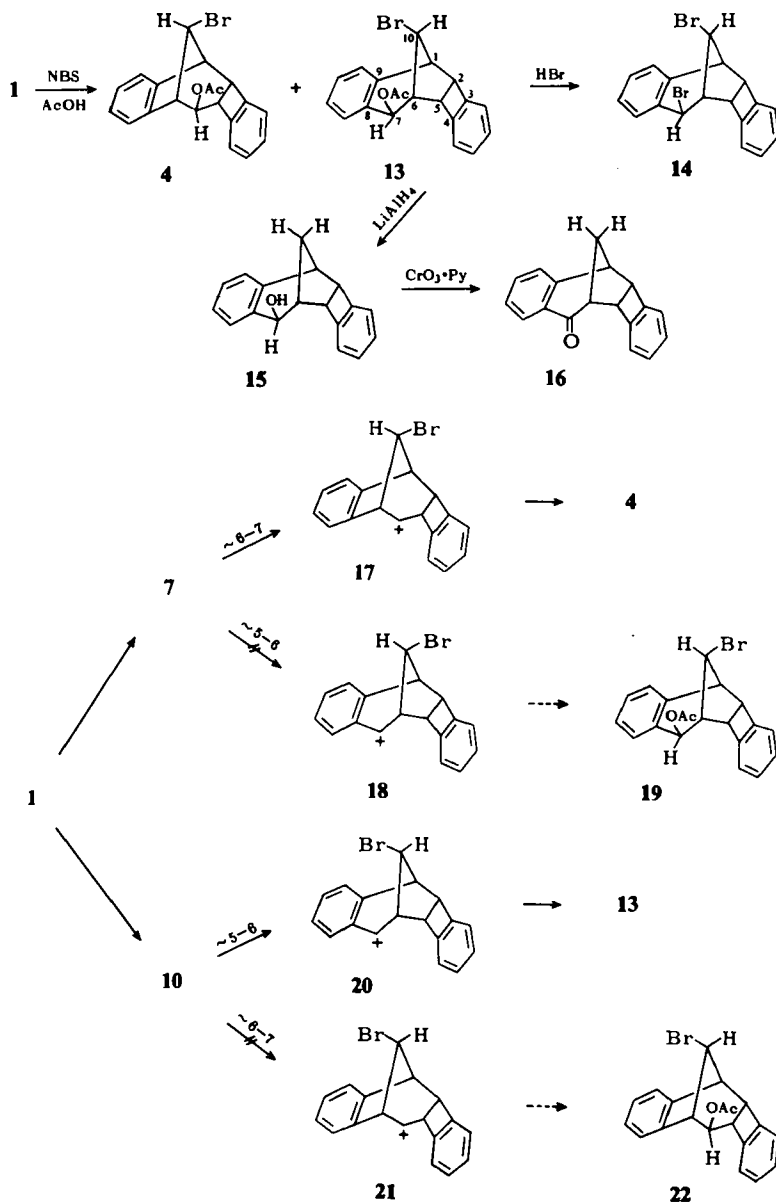
Die Bildung der zwei Bromacetoxy-Isomeren mit entgegengesetzter Lage des 10ständigen Bromatoms hebt nochmals die zwei Möglichkeiten der Angriffsrichtung des Broms an der Olefindoppelbindung in 1 hervor. Als Zwischenstufen dieser Reaktion muß man die klassischen Ionen 7 und 10 in Betracht ziehen.

<sup>7)</sup> I. G. Dinulescu, M. Avram, G. D. Mateescu und C. D. Nenitzescu, Rev. Roum. Chim. 9, 351 (1964).

<sup>8)</sup> M. Avram, I. G. Dinulescu, C. D. Nenitzescu, R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky und R. J. Wyatt, Rev. Roum. Chim. 18, 441 (1973).

<sup>9)</sup> S. J. Cristol, T. P. Parungo und D. E. Plorde, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2870 (1965); S. J. Cristol, R. P. Arganbright und D. D. Tanner, J. Org. Chem. 28, 1374 (1963).

<sup>10)</sup> F. Badea, T. Constantinescu, A. Juvara und C. D. Nenitzescu, Liebigs Ann. Chem. 706, 201 (1964).

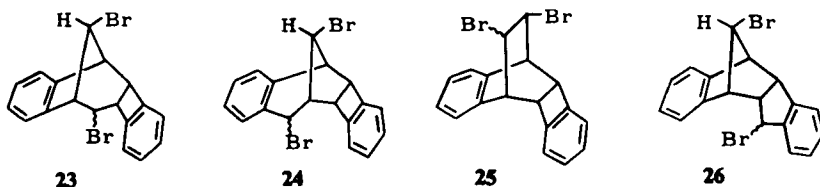


Die Umwandlung von **7** in **17** bzw. von **10** in **20** setzt die Beteiligung der zum Bromatom *trans*-orientierten Bindung (6–7 bzw. 5–6) voraus. Eine Beteiligung der *cis*-orientierten Bindung, welche zu den Ionen **18** bzw. **21** und schließlich zu den Isomeren **19** bzw. **22** führen sollte, wurde nicht beobachtet.

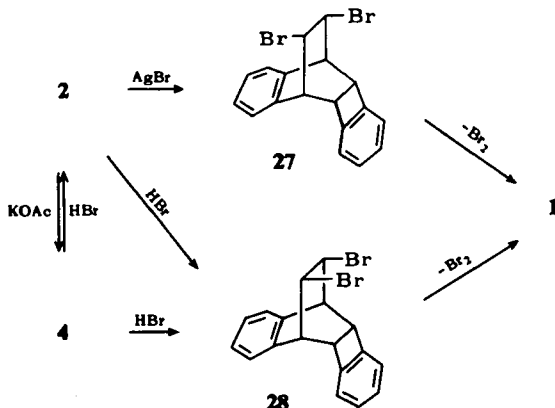
Zu betonen ist, daß infolge der durch die *endo*-Orientierung des Benzocyclobutenrings hervorgerufenen Abschirmung kein *endo*-Angriff des Nucleophils – wie auch in anderen Fällen<sup>2)</sup> – beobachtet wurde.

### Retroumlagerung des Tricyclo[5.2.1.0<sup>2,5</sup>]-Systems in das Tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]-System

Das Dibromderivat **2** besitzt nur ein reaktionsfähiges Bromatom. Das durch Ionisierung des 6ständigen Bromatoms erhaltene klassische Kation **17** sollte zu Umlagerungen neigen. Für die Isomerisierungsprodukte können die Strukturen **23–26** in Betracht kommen, wofür Analogien bekannt sind. Bei der gegenseitigen Umlagerung von Dibenzobicyclo[3.2.1]- in Dibenzobicyclo[2.2.2]-Verbindungen wurde gefunden, daß bei kinetischer Reaktionssteuerung die ersteren, bei thermodynamischer Steuerung die letzteren als Produkte auftreten<sup>11–13</sup>. Andererseits ist die Umwandlung der Cyclobutylmethyl-Kationen in Cyclopentyl-derivate allbekannt<sup>14</sup>.



Die Umsetzung der Dibromverbindung **2** mit Silberbromid in Tetrachlorkohlenstoff lieferte ein isomeres Dibromid, welches sich als *trans*-9,10-Dibromdibenzo[*c,g*]-tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7-dien (**27**) erwies. Mit HBr in Essigsäure geht **2** in das *syn-cis*-9,10-Dibrom-Derivat **28** über. Dasselbe *cis*-Dibromid wurde beim Behandeln der Bromacetoxyverbindung **4** mit HBr in Essigsäure erhalten. Das intermediäre Auftreten von **2** in dieser Reaktion scheint sehr wahrscheinlich zu sein.



Die Struktur des Kohlenwasserstoffgerüsts und die Konfiguration der Bromatome in den Verbindungen **27** und **28** wurde mit Hilfe der NMR-Spektren ermittelt. Die Enthalogenerung mit Natrium-tetraphenyläthylen, wobei das Olefin **1** entsteht, brachte einen zusätzlichen Beweis der Struktur.

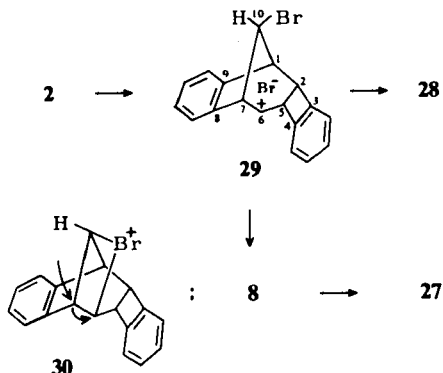
<sup>11</sup>) S. J. Cristol, R. J. Bopp und A. E. Johnson, J. Org. Chem. 34, 3574 (1969).

<sup>12</sup>) S. J. Cristol, T. P. Parungo, D. E. Plorde und K. Schwarzenbach, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2879 (1965).

<sup>13</sup>) E. Ciorănescu, A. Mihai, G. Mihai, M. Elian und C. D. Nenitzescu, Rev. Roum. Chim. 10, 163 (1965).

<sup>14</sup>) D. Seebach in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/4, S. 431, Georg Thieme, Stuttgart 1971.

Die stereospezifische Bildung des *cis*-Dibromids **28** aus **2** läßt sich durch das intermediäre Ionenpaar **29** erklären. Bei der Wanderung der C-7/C-8-Bindung greift das Bromid-Ion das Kohlenstoffatom C-7 von der Rückseite an und liefert das retro-umgewandelte *cis*-9,10-Dibromid **28**. Wird das Ionenpaar **29** als Zwischenstufe angenommen, so ist das Entstehen eines Produktes von Typ **26** ausgeschlossen.



In unpolaren Medien ist die Bildung des umgelagerten Bromonium-Ions **8** infolge der Wanderung der C-7/C-8-Bindung mit der Beteiligung des 10ständigen *syn*-Bromatoms begünstigt. Der *trans*-Angriff des Bromid-Ions an **8** führt zum *trans*-9,10-Dibromid **27**. Die stereospezifische Bildung des *trans*-Dibromids **27** läßt sich auch durch die Annahme eines viergliedrigen Bromonium-Ions **30**, dessen intermediäres Auftreten nicht ausgeschlossen ist, direkt erklären.

### Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden von Fräulein *E. Sliam* und Frau *V. Daniel* ausgeführt. IR-Spektren: UR-20 Zeiss-Jena oder Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell 21; NMR-Spektren: Varian A-60A (TMS innerer Standard).

*6-exo-10-syn-Dibrom-endo-dibenzo[*c,h*]tricyclo[5.2.1.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-dien (2)*: 1.0 g (4.3 mmol) **1**<sup>1)</sup> in 15 ml Methylchlorid wurde mit der Lösung von 0.243 ml (0.763 g, 4.8 mmol) Brom in 20 ml Methylchlorid 10 min bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der kristalline Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (82%), Schmp. 147°C.

$C_{18}H_{14}Br_2$  (390.1) Ber. C 55.42 H 3.61 Br 40.97 Gef. C 55.37 H 3.95 Br 41.23

*endo-Dibenzo[*c,h*]tricyclo[5.2.1.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-dien (3)*: Eine Lösung von 0.3 g (0.77 mmol) **2** in 6 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren bei 60°C in eine Suspension von 0.6 g (26 mmol) Natrium in 1.2 ml *tert*-Butylalkohol und 5 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 12stdg. Sieden, Abkühlen und Zusatz von 100 ml Äther wurde die äther. Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingengt. Der kristalline Rückstand lieferte nach Chromatographie an  $Al_2O_3$  (Laufmittel Petroläther) und Umkristallisieren aus Methanol 0.12 g (68%) **3**; Schmp. 116°C.

$C_{18}H_{16}$  (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 93.29 H 7.12

*6-exo-Acetoxy-10-syn-brom-endo-dibenzo[*c,h*]tricyclo[5.2.1.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-dien (4)*: Ein Gemisch von 1.0 g (2.6 mmol) **2** und 1.0 g (10.1 mmol) wasserfreiem Kaliumacetat in 20 ml

Essigsäure wurde 8 h auf 120°C erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (73%), Schmp. 146°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): νCO 1747 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>2</sub> (369.3) Ber. C 65.05 H 4.64 Br 21.64 Gef. C 64.78 H 4.86 Br 22.03

*10-syn-Brom-endo-dibenzo[c,h]tricyclo[5.2.1.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-dien-6-on (6)*: Zur Suspension von 0.55 g (145 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml absol. Äther wurde langsam die Lösung von 0.55 g (15 mmol) **4** in 20 ml absol. Äther getropft. Dann wurde 2 h bei Raumtemp. stehengelassen. Der nach der üblichen Aufarbeitung hinterbleibende, farblose, ölige Rückstand, übereinstimmend mit **5** [IR (CCl<sub>4</sub>): νOH 3580, 3625 cm<sup>-1</sup>], wurde roh oxidiert.

Eine Lösung von rohem **5** in 10 ml absol. Pyridin wurde mit 1.0 g CrO<sub>3</sub> in 10 ml Pyridin 24 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Zugabe von Wasser und Ausziehen mit Äther wurde die Ätherlösung mit Wasser und 2proz. Salzsäure gewaschen und abdestilliert. Der kristalline Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.33 g (68%), Schmp. 191°C. — IR (CCl<sub>4</sub>): νCO 1718 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>BrO (325.2) Ber. C 66.71 H 4.27 Br 24.46 Gef. C 66.48 H 4.03 Br 24.57

*2,4-Dinitrophenylhydrazon*: Gelbe Kristalle, Schmp. 225°C (aus Methanol).

C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (505.3) Ber. C 57.04 H 3.39 Br 15.81 N 11.09

Gef. C 56.81 H 3.64 Br 15.65 N 10.85

*7-exo-Acetoxy-10-anti-brom-endo-dibenzo[c,h]tricyclo[4.3.1.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-dien (13)*: Eine Lösung von 0.50 g (2.17 mmol) **1** in 7.5 ml Methylenchlorid und 25 ml Essigsäure wurde mit 0.425 g (2.38 mmol) *N*-Bromsuccinimid 24 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Zugabe von 50 ml Wasser und Ausziehen mit Methylenchlorid wurde die Lösung mehrmals mit Wasser und 2proz. Natriumhydroxid-Lösung bis zur Neutralität gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Beim Eluieren mit Petroläther/10% Äther (300 ml) erhielt man 0.25 g (31%) **4**; Schmp. 146°C. Misch.-Schmp. mit dem oben beschriebenen Präparat ohne Depression. Die IR- und NMR-Spektren stimmten überein mit denen von **4**.

Bei weiterem Eluieren mit Petroläther/20% Äther erhielt man 0.25 g (31%) **13**; Schmp. 135°C (aus Methanol). — IR (CCl<sub>4</sub>): νCO 1737 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>BrO<sub>2</sub> (369.3) Ber. C 65.05 H 4.64 Br 21.60 Gef. C 64.17 H 4.94 Br 22.05

Das Rohprodukt bestand nach dem NMR-Spektrum aus 52–56% **4** und 44–48% **13**.

*7-exo-10-anti-Dibrom-endo-dibenzo[c,h]tricyclo[4.3.1.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-dien (14)*: Ein Gemisch von 50 mg (0.13 mmol) **13** in 1.5 ml Essigsäure, 0.2 ml Wasser und 0.1 ml Bromwasserstoffsäure (63proz.) wurde 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser und Ausziehen mit Methylenchlorid wurde die Methylenchloridlösung mehrmals mit Wasser und 2proz. Natronlauge gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. Ausb. 40 mg (79%), Schmp. 208°C (aus Methanol).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub> (390.1) Ber. C 55.42 H 3.61 Br 40.97 Gef. C 55.27 H 3.72 Br 39.67

*endo-Dibenzo[c,h]tricyclo[4.3.1.0<sup>2,5</sup>]deca-3,8-dien-7-on (16)*: Zur Suspension von 0.25 g (6.6 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 10 ml absol. Äther wurden 0.25 g (0.68 mmol) **13** in 30 ml Äther getropft. Dann wurde 2 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach der Aufarbeitung erhält man 0.21 g (95%) rohen Alkohol **15**. — IR (CCl<sub>4</sub>): νOH 3490, 3605 cm<sup>-1</sup>.

Die Oxidation von 0.19 g (0.58 mmol) **15** in 7.0 ml Pyridin mit 0.5 g CrO<sub>3</sub> in 5 ml Pyridin lieferte 0.15 g (80%) **16**; Schmp. 107°C (aus Methanol). — IR (CCl<sub>4</sub>): νCO 1695 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O (246.3) Ber. C 87.77 H 5.73 Gef. C 87.95 H 5.92

**2,4-Dinitrophenylhydrazon:** Rote Kristalle, Schmp. 239°C (aus Methanol).

$C_{24}H_{18}N_4O_4$  (426.4) Ber. C 67.60 H 4.25 N 13.14 · Gef. C 67.80 H 4.51 N 12.94

**9-syn-10-anti-Dibrom-endo-dibenzo[c,g]tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7-dien (27):** Eine Suspension von Silberbromid (aus 1.0 g Silberacetat mittels Hunsdiecker-Reaktion dargestellt) und 0.2 g (0.5 mmol) **2** in 5 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff wurde 8 h zum Sieden erwärmt. Nach Abkühlen wurde die filtrierte Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Petroläther/25% Äther an  $Al_2O_3$  chromatographiert. Ausb. 0.15 g (75%), Schmp. 89°C.

$C_{18}H_{14}Br_2$  (390.1) Ber. C 55.42 H 3.61 Br 40.97 Gef. C 56.03 H 3.86 Br 40.47

**Enthalogenierung von 27 zu 1:** In eine aus 100 mg Tetraphenyläthylen in 10 ml absol. THF und 0.5 g Na erhaltene rote Lösung wurde in Inertatmosphäre unter Rühren eine Lösung von 0.15 g (0.38 mmol) **27** in 10 ml THF so getropft, daß die Lösung nicht entfärbt wurde. Man ließ noch 1 h rühren, dekantierte, versetzte mit Wasser, extrahierte mit Methylenchlorid, wusch die organische Phase mit Wasser, trocknete, dampfte ein, und chromatographierte den Rückstand an  $Al_2O_3$  mit Petroläther. Ausb. 45 mg (51%) **1**. Die IR- und NMR-Spektren stimmten mit denen eines authent. Präparates überein.

**9-syn-10-syn-Dibrom-endo-dibenzo[c,g]tricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7-dien (28)**

a) **Aus 4 mit HBr/Essigsäure:** Ein Gemisch von 0.25 g (0.67 mmol) **4** und 7.5 ml Essigsäure wurde nach Zusatz von 0.5 ml Bromwasserstoffsäure (63proz.) und 1 ml Wasser 4 h zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.17 g (64%), Schmp. 202°C.

$C_{18}H_{14}Br_2$  (390.1) Ber. C 55.42 H 3.61 Br 40.97 Gef. C 55.69 H 3.93 Br 40.06

b) **Aus 2 mit HBr/Essigsäure:** 70 mg (0.18 mmol) **2** in 2 ml Essigsäure wurden nach Zusatz von 0.14 ml Bromwasserstoffsäure (63proz.) und 0.27 ml Wasser 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser und Ausziehen mit Methylenchlorid wurde die organische Lösung mehrmals mit Wasser und 2proz. Natriumhydroxid-Lösung neutral gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wurde der kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 47 mg (71%), Schmp. 202°C. Die Spektren (IR, NMR) stimmten mit denen der unter a) beschriebenen Verbindung überein.

Das Dibromid **28** wurde nach 8 h Kochen mit Silberbromid in Tetrachlorkohlenstofflösung unverändert zurückgewonnen.

**Enthalogenierung von 28 zu 1:** Zur Lösung von Tetraphenyläthylen-Natrium [aus 0.5 g Na und 0.050 g (0.15 mmol) Tetraphenyläthylen] in 10 ml THF wurde die Lösung von 0.070 g (0.18 mmol) **28** in 10 ml THF getropft. Nach der wie oben beschriebenen Aufarbeitung erhielt man **1**, das mittels der IR- und NMR-Spektren identifiziert wurde.