

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

**Hocharylierte Fulvene****Hocharylierte, IX<sup>1)</sup>**Von **W. Dilthey** und **P. Huchtemann**

(Eingegangen am 21. November 1939)

Zur Herstellung von Fulvenen hat man zwei Methoden, nämlich einmal die zuerst von J. Thiele und H. Balhorn<sup>2)</sup> angewandte Kondensation von Cyclopentadien, Inden oder Fluoren mit Aldehyden und Ketonen unter dem Einfluß von Na in Alkohol, und dann die von V. Grignard und Ch. Courtot<sup>3)</sup> aufgefundene Umsetzung des Cyclopentadiens, des Indens und auch Fluorens mittels Methylmagnesiumbromids zu den entsprechenden Magnesiumbromidderivaten<sup>4)</sup> dieser Kohlenwasserstoffe, die unter Einwirkung von Aldehyden und Ketonen in die entsprechenden Fulvanole<sup>5)</sup> und nach Wasserentzug in die Fulvene übergehen.

Ein neuer bequemer Weg zur Darstellung sehr hocharylierter Fulvene eröffnete sich, ausgehend von den tiefgefärbigen arylierten Cyclopentadienonen, wie z. B. Tetraphenylcyclopentadienon (A) (Tetracyclon), 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon(B)(Phencyclon) und 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphtylen)-cyclopentadienon (C) (Accecyclon) u. a.

Nach einer Beobachtung von K. Ziegler und B. Schnell<sup>6)</sup> ist Tetracyclon (A) mit Phenylmagnesiumbromid wenn auch

<sup>1)</sup> VIII. Mitteilung: J. prakt. Chem. [2] 151, 257 (1938).

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 348, 1 (1906).

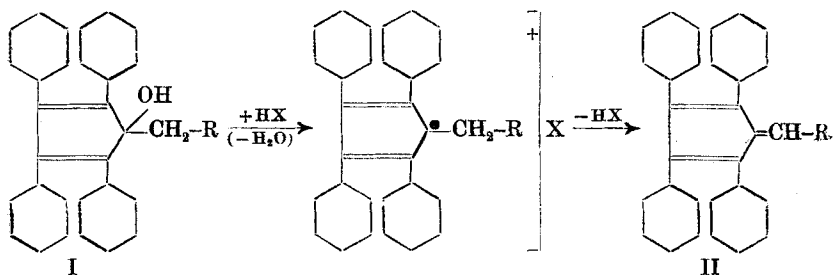
<sup>3)</sup> Compt. rend. 160, 500 (1915).

<sup>4)</sup> W. Dilthey u. F. Quint, J. prakt. Chem. [2] 128, 139 (1930).

<sup>5)</sup> W. Dilthey, J. ter Horst u. W. Schommer, J. prakt. Chem. [2] 143, 189 (1935).

<sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. 445, 266 (1925).

schwierig in Reaktion zu bringen unter Bildung des Penta-phenyl-cyclopentadienols. Zur Herstellung von Fulvenen jedoch war die Darstellung solcher Cyclopentadienole notwendig, die zur carbinolischen OH-Gruppe benachbart eine an demselben C-Atom 1 sitzende Methylene- bzw. Methylgruppe besaßen. Solche Carbinole wurden durch die Einwirkung von Methylmagnesiumbromid und Abkömmlingen wie Äthylmagnesiumbromid und Benzylmagnesiumchlorid erhalten. Die Einwirkung von Grignardreagens verlief hier, wie die Versuche zeigten, in normaler Weise, ergab also zunächst die entsprechenden Carbinole, die durch wasserentziehende Mittel in die zugehörigen Fulvene überführt werden konnten. Die Wasserabspaltung gelang z. B. mit trockenem Chlorwasserstoff in Eisessig, oder auch mit konz. Schwefelsäure in kaltem Eisessig, bzw. mit Phosphorpentoxyd in abs Benzol, auch mittels Kaliumbisulfats in Lösung und in der Schmelze, also vorwiegend mit sauren Mitteln. Dies läßt darauf schließen, daß sich zunächst durch Austausch der carbinolischen Hydroxylgruppe im Cyclopentadienol gegen den Säurerest das entsprechende Salz bildet, das dann eine Molekel Säure abgespalten und in das Fulven übergeht:

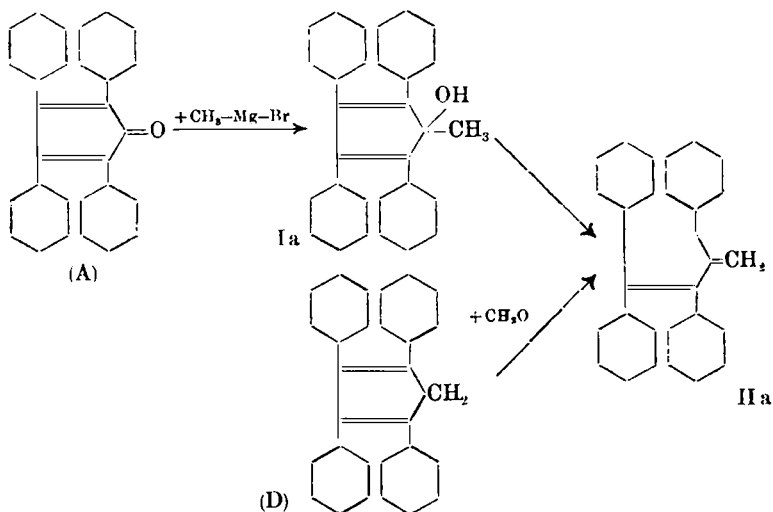


Für die angenommene Konstitution dieser Fulvenkörper spricht die Tatsache, daß sie auch nach dem Thieleschen Verfahren aus den entsprechenden Cyclopentadienen, wie z. B. 2,4,5-Triphenylcyclopentadien<sup>1)</sup> und 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadien (D)<sup>2)</sup>, durch alkalische Kondensation mit reaktionsfähigen Carbonylverbindungen darstellbar sind. Als bestgeeignete Carbonylkomponenten sind vornehmlich Aldehyde geeignet,

<sup>1)</sup> J. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. 302, 236 (1898).

<sup>2)</sup> K. Ziegler u. B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. 445, 266 (1925).

während sich Ketone nach dieser Methode nicht mit den Cyclopentadienen kondensieren ließen. So kann z. B. das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (IIa) ebenso leicht aus dem Tetracyclon und Methylmagnesiumbromid über das erhaltene Cyclopentadienol (Ia) und nachfolgender Wasserabspaltung, wie auch durch alkalische Kondensation von Tetraphenylcyclopentadien (D) und wäßriger Formaldehydlösung erhalten werden:



Das letztgenannte Verfahren gestattete, einige Fulvene aus den Cyclopentadienen herzustellen, deren Ketone schwierig oder gar nicht zu erhalten sind. So konnten vor allem aus dem Triphenylcyclopentadien das rotgelbe Triphenylfulven (III), sowie zwei isomere Tetra- bzw. Pentaphenylfulvene (IIa und III bzw. V und VI; vgl. nachstehende Formeln auf S. 244) gewonnen werden.

Das 2,4,5,6,6-Pentaphenylfulven (V) wie auch das Hexaphenylfulven (VII) werden nur durch Schmelzkondensation aus Cyclopentadienen und Benzophenondichlorid unter HCl-Abspaltung erhalten, eine Reaktion, die wohl auf alle Ketodichloride übertragen werden kann (vgl. Formeln S. 241).

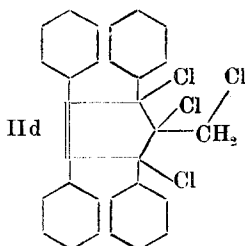
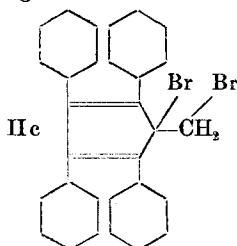
Die chemischen Eigenschaften der arylierten Fulvene entsprechen ganz den Erwartungen. Sie polymerisieren sich nicht mehr wie die einfachen Fulvene es tun, was auch schon von



2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven (VI) und das schwarzbraune Hexaphenylfulven (VII) nehmen unter fast völliger Entfärbung der tiefroten Lösung Sauerstoff auf unter Bildung schwach gelblicher Oxidkörper.

Die Fulvene mit 3 oder 4 Phenylkernen sind noch sehr empfindlich gegen Wasser- oder Chlorwasserstoff, die sie addieren, während die beiden isomeren Pentaphenylfulvene und das Hexaphenylfulven völlig indifferent dagegen sind.

Ebenso leicht wie der Sauerstoff wirken nun auch die Halogene mit Ausnahme des Jods auf die Fulvene ein. Es addieren sich zunächst 2 Halogenatome an der herausstehenden Äthylenlücke, die beiden nächsten Halogenatome gehen dann in den Kern. Bei der Aufnahme von mehr als einer Molekel Halogen — dies trifft nur für das Chlor zu — geht also die zweite Molekel in den Kern, und zwar wahrscheinlich unter Addition in 2,5-Stellung (II<sub>d</sub>). Die für alle Fulvene gleichermaßen eintretende Addition von Halogen wird durch das völlige Verschwinden der roten Lösungsfarbe verdeutlicht. Während die Fulvene nun allgemein 2 Molekeln Chlor, jedoch nur 1 Molekel Brom addieren, treten sie mit dem reaktions-trägeren Jod scheinbar überhaupt nicht in Reaktion oder die entstandenen Addukte zerfallen wieder beim Versuch ihrer Isolierung.

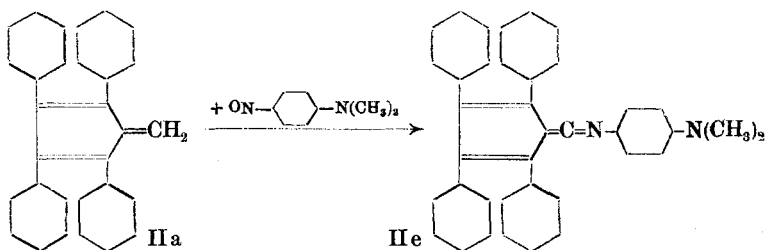


Die Aufnahme von Brom geschieht bedeutend langsamer als die von Chlor (etwa im Verhältnis mehrerer Stunden zu etwa 20–30 Sekunden), was dafür spricht, daß die Affinität der herausstehenden Äthylenlücke gegenüber den Halogenen in der Reihenfolge Cl, Br, J wie üblich abnimmt.

Beim Tetraphenylfulven (IIa) beobachtet man also eine der O-Aufnahme äquivalente Addition von 2 Bromatomen, die ebenfalls entsprechend der Oxidofornel (IIc) an der herausstehenden

Äthylenlücke haftend angenommen werden müssen (vgl. IIb), während die beiden anderen Äthylenlücken im Fünfring auch hier unberührt bleiben. Das gegenüber dem Brom bedeutend reaktionsfähigere Chlor greift noch mit einer 2. Molekel ein, die wahrscheinlich an das konjugierte System des Kerns herantritt (II d). Bemerkenswert ist auch hier, daß alle Halogen-derivate, meist farblose bis hellgelbe Körper, durch Schmelze unter Abgabe der Halogenatome wieder in die roten Fulvenkörper übergehen.

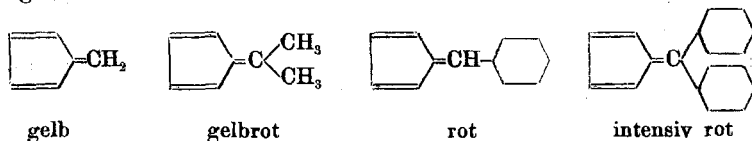
Die Fulvene mit freier herausstehender Methylengruppe (wie II, X, XVIII usw.) lassen sich unter dem Einfluß von Piperidin auch leicht mit reaktionsfähigen sauerstoffhaltigen Gruppen kondensieren, so vor allem mit Nitrosokörpern nach dem allgemeinen Schema:



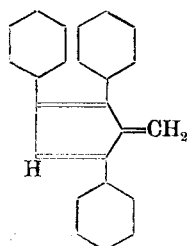
Das solcherart aus dem roten 2,3,4,5-Tetraphenylfulven erhaltene Anil IIe ist intensiv schwarzviolett und sehr stabil. Aldehyde und Säurechloride konnten bisher nicht in Reaktion gebracht werden.

### Farbe und Salzfarbe der arylierten Fulvene

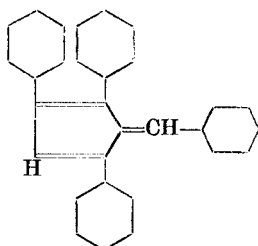
Thiele nannte die von ihm erhaltenen gelben Kohlenwasserstoffe wegen ihrer leuchtend gelben Farbe Fulvene, weil die Farbe nicht auf dem Vorkommen etwaiger Substituenten beruht, sondern schon dem gelben Grundkörper eigentümlich ist:



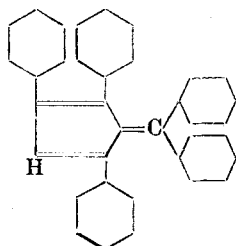
Wie schon aus der vorstehenden Reihe ersichtlich wird, bewirkt das Eintreten eines Substituenten, zumal eines Phenylkerns, in die Methylengruppe einen bathochromen Effekt. So ist bereits das Phenylfulven rot und das zweifach phenylierte 6,6-Diphenylfulven schon intensiv rot. Es war daher auch von vornherein wahrscheinlich, daß Phenylierung im Fünfring selbst unter Einhaltung der gelben Grundfarbe tiefer rote Vertreter liefern würde. Die folgende Übersicht läßt dies deutlich erkennen, vor allem aber auch den besonders stark bathochromen Effekt, der durch die Phenylierung in der Methylengruppe hervorgerufen wird:



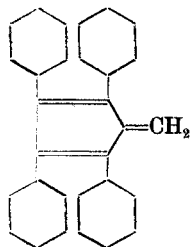
III rotgelb



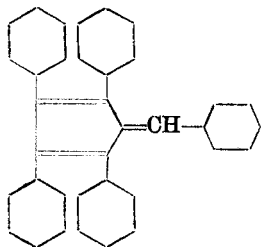
IV braunrot



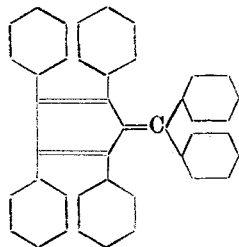
V braunviolett



IIa orangerot



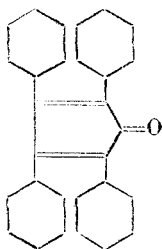
VI rostrot



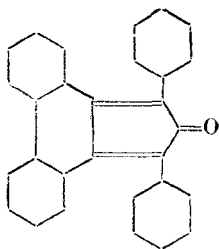
VII schwarzbraun

Ein Vergleich der isomeren Tetraphenylfulvene und auch Pentaphenylfulvene zeigt, daß Phenylkerne in der 6-Stellung einen wesentlich stärkeren bathochromen Effekt ausüben als solche in irgendeiner anderen Stellung des Kernes (vgl. II, XI, bzw. VI, XII).

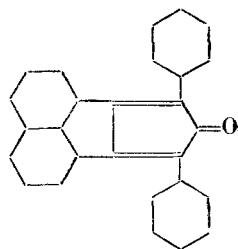
Ein Farbvergleich der Fulvene mit den zugehörigen Ketonen (Cyclopentadienonen) zeigt nun den nicht ungewöhnlichen hypsochromen Effekt, der stets dann auftritt, wenn ein doppelt gebundenes O-Atom durch ein doppelt gebundenes C-Atom, z. B. durch eine Methylengruppe ersetzt wird:



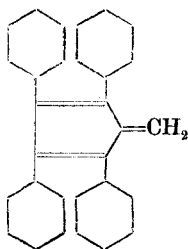
(A) schwarzrot



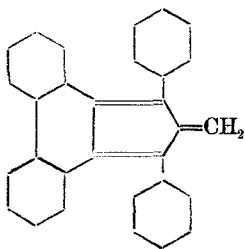
(B) schwarzgrün



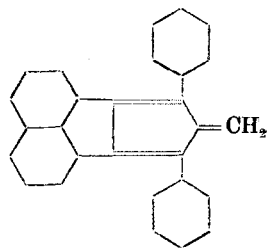
(C) schwarzblau



IIa orangerot

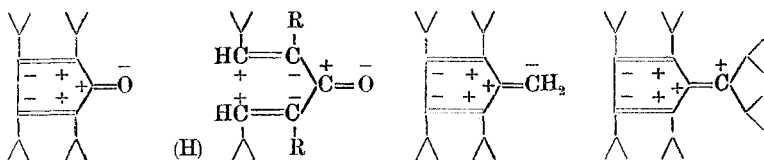


VIII braunrot



IX rotviolett

Die tiefe Farbe der Ketone wird zurückgeführt auf einen starken polaren Gegensatz zwischen dem positivierten C-Atom der Carbonylgruppe einerseits und dem negativierten O-Atom andererseits:



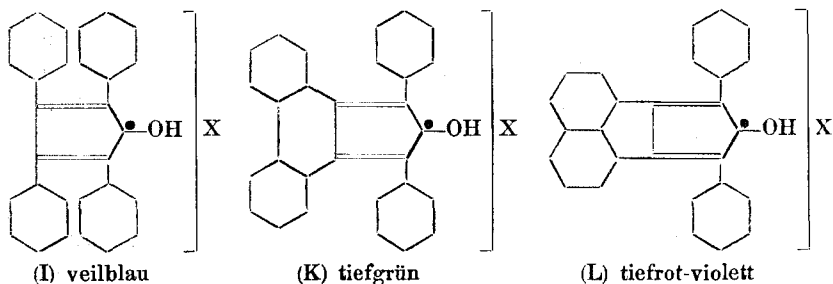
Im Fünfring ist nun bei ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen ein regelmäßiges Abwechseln von C<sup>-</sup>-C<sup>+</sup>-Atomen nicht möglich; es werden hier somit durch die polare CO-Gruppe mindestens 3 Kohlenstoffatome positiviert. Ihre Lage ist vermutlich benachbart, wie obiges Schema zeigt, und hiermit, d.h. mit einer derartigen Gruppierung positiverter C-Atome scheint auch die tiefe Farbe dieser Ringketone verbunden zu sein. Ringoffene Dibenzalacetone (H), bei denen nicht nur ein Alternieren möglich, sondern durch die nachgewiesene Positivierung der C-Atome in 1-, 3- und 5-Stellung sicher ist, sind nur schwach gelb. Auch substituierte bzw. phenylierte Dibenzal-



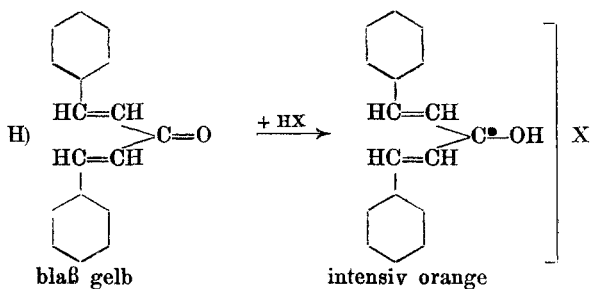
acetone kommen bekanntlich über eine gelbe Grundfarbe nicht hinaus.

Im Rahmen dieser Vorstellung kann nun auch der bathochrome Effekt gedeutet werden, der entsteht, wenn in die Methylengruppe der Fulvene positivierende Substituenten eintreten. Da diese Substituenten aber das C-Atom 6 der Methylengruppe, welches an sich ja negativiert ist, umgekehrt induzieren, schwächen sie zwar den polaren Gegensatz zwischen dem C-Atom 1 und C-Atom 6 in der Äthylenlücke ab. Dafür bringen sie aber an das zentral gelegene C-Atom 1 ein drittes positiviertes C-Atom heran, mit einem so starken bathochromen Effekt, daß er an Stärke den hypsochromen Einfluß des erstgenannten Vorgangs bei weitem überwiegt.

Die Vorstellung von der Dipolnatur der Carbonylgruppe im Tetracyclon und verwandten Fünfringketonen beruht im wesentlichen auf der Salzfarbe, die diese Ketone mit starken Säuren liefern:

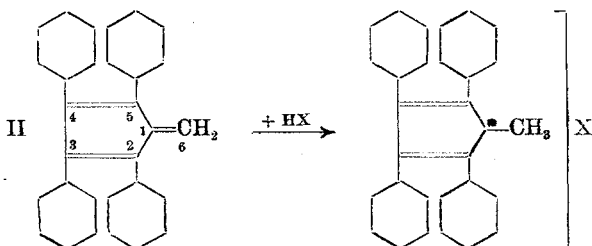


Der Farbsprung vom Keton zum Salz ist also relativ gering und keineswegs immer bathochrom. Dies wird darauf zurückgeführt, daß im Keton selbst bereits ein ausgesprochen ionoider Typus mit stark positiviertem C-Atom 1 des Carbonyls vorliegt. Durch den Übergang in ein echtes Salz z. B. mit konz. Schwefelsäure kann dieser polare Gegensatz zwischen dem C-Atom 1 und dem O-Atom in der Carbonylgruppe nicht mehr wesentlich verstärkt werden, d. h. die Farbe des entstandenen Farbsalzes kann auch nicht mehr sehr vertieft werden. Im Gegensatz hierzu steht beispielsweise das Dibenzalacetone (H), das sich vom blauen Gelb des Grundketons bei der Salzbildung mit konz. Schwefelsäure bis zum intensiven Orange vertieft:



Es wird hier also ein wesentlich stärkerer bathochromer Effekt bei der Salzbildung hervorgerufen, weil der im Dibenzalacetone (H) nur sehr schwach ausgebildete Dipol der Carbonylgruppe bei der Salzbildung erheblich verstärkt wird.

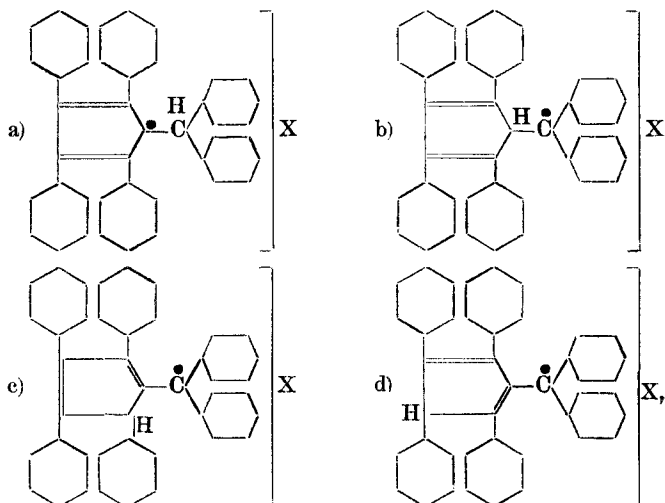
Bei den Fulvenen liegen nun die Verhältnisse keineswegs so klar und eindeutig wie bei den zugrunde liegenden Ringketonen. Während ja bei diesen letzteren die Salzbildung wahrscheinlich immer so vor sich geht, daß der Wasserstoff der Säure vom Sauerstoff des Carbonyls aufgenommen wird (vgl. Formeln J, K, L), hat man es bei den Fulvenen mit Stoffen zu tun, die durch die Anwesenheit von drei Äthylenlücken eine Reihe von Salzisomeren geben können. Es kann nämlich von jeder Äthylenlücke ein Paar Salzisomere gebildet werden, je nachdem, an welches C-Atom das Säurewasserstoffatom geht. Außerdem gibt es aber auch eine Säureaddition an das konjugierte Lückensystem, wodurch so viele mögliche Salzisomere entstehen, daß sie hier nicht alle aufgezählt werden können. Sicher ist, daß diese Verhältnisse die Deutung der Halochromie erschweren, wenn auch in einzelnen Fällen eine logische Deutung durchaus möglich ist.



So kann es kaum zweifelhaft sein, daß die Salze des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens (II) so zustande kommen, daß das

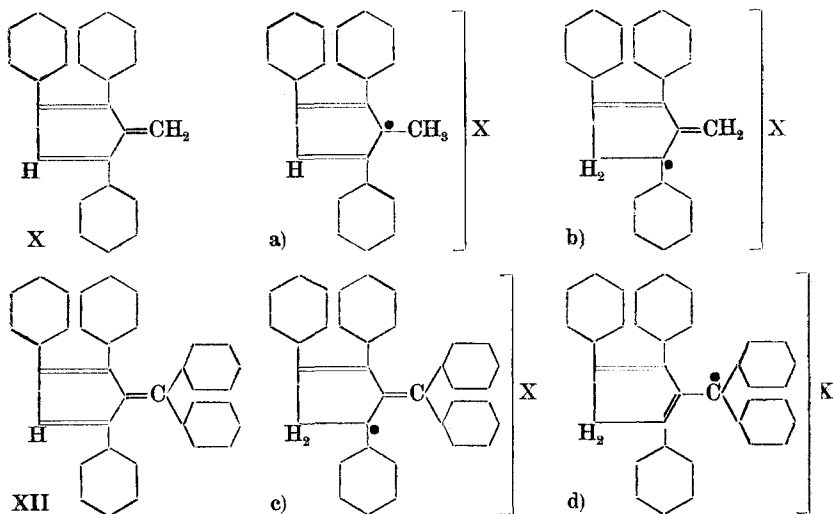
H-Atom der Säure sich an das negativierte C-Atom 6 anlagert, und dadurch dem an sich genügend positivierten C-Atom 1 heteropolare Natur zukommt. Die C-Atome 2, 3, 4 und 5 im Ring sind nämlich so stark behindert, daß hier eine Protonenaddition unwahrscheinlicher ist als eine solche an dem Kohlenstoffatom 6.

Wird dieses C-Atom 6 nun aber aryliert, so wird aus dem elektro-negativen C-Atom 6 ein Elektronendrucker, und die zunehmende Positivierung ermöglicht es nachher, daß dieses C-Atom 6 positiv heteropolar wird. Zwischen den Formeln a) und b) kann daher nicht so ohne weiteres entschieden werden:



ja es müssen sogar Formeln wie c) und besonders d) mit in Erwägung gezogen werden. Diese theoretisch abzuleitende Polkonkurrenz in allen diesen in C-Atom 6 substituierten Fulvenen scheint sich auch praktisch auszuwirken, denn die Halochromien derartiger in C-Atom 6 positiverter Fulvene sind wenig eindeutig. Sie wechseln sehr leicht oft schon nach kurzer Zeit, wobei Übergänge von Grün-blau über Rot nach Gelb hin beobachtet werden können.

In ähnlicher Weise kompliziert sich auch die Deutung der Halochromie des Triphenylfulvens (X), denn hier kann ja nicht nur das C-Atom 6, sondern auch noch das C-Atom 3 den Säurewasserstoff aufnehmen, wie die Formelbilder a) u. b) zeigen:



Bei Phenylierung in C-Atom 6 wäre somit eine Polverschiebung, wie sie in den Formeln c) und d) zum Ausdruck kommt, nicht von der Hand zu weisen. Bei Wasserstoffaufnahme am C-Atom 3 (Formeln b, c, d) sind also Salzformeln denkbar, die den Pol des positivierten Ions nicht an das C-Atom 1 heranlassen, an welchem er bei dem 2,3,4,5-Tetraphenylfulven als wahrscheinlich angenommen werden muß! Praktisch zeigen auch hier die beobachteten Halochromien unbeständige Farbtöne und damit erschwerte Vergleichsmöglichkeit.

Nachdem sich bei den chemisch ganz indifferenten Polyphenylbenzolen vom Triphenylbenzol ab krebserregende Wirkung ergeben hat, war es von Interesse, die weit reaktionsfähigeren Polyphenylfulvene in dieser Hinsicht zu untersuchen. Durch Vermittlung von Herrn Dir. Dr. Georg Kränzlein ist diese Untersuchung im Zentrallaboratorium der I.G. Farbenind. A.G. Werk Höchst (Büro Dr. Boehmühl) in Angriff genommen worden. Die Untersuchung ist zwar noch nicht ganz abgeschlossen, doch kann man schon sagen, daß dem Tetraphenylfulven carcinogene Wirkung nicht oder kaum zukommt. Allen beteiligten Herren danken wir verbindlichst für ihre Unterstützung.

### Versuchsergebnisse

#### 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-methyl-cyclopentadien-1-ol (Formel I, R = H)

Zu einer Methylmagnesiumbromidlösung, hergestellt durch Einleiten von 30 g Brommethyl in 200 ccm 5 g Magnesiumspäne enthaltenden abs. Äther, gibt man 7 g Tetracyclon. Nach 4-stündigem Kochen wird das Reaktionsgemisch über Nacht aufbewahrt und dann mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure zersetzt. Aus dem eingeengten Ätherauszug wird mit Petroläther das Rohcarbinol als fast farbloser Krystallbrei ausgefällt. Aus hochsiedendem Ligroin umgelöst, krystallisiert reines Carbinol in Form feiner, fast farbloser Nadelchen, die bei 195° unter Rotfärbung schmelzen und die sich mit intensiv orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Ausbeute: 5,2 g.

0,01789 g Subst.: 0,05905 g CO<sub>2</sub>, 0,00956 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> O	Ber. C 90,0	H 6,0
	Gef. „ 90,0	„ 5,98

Dieses Tetraphenyl-methyl-cyclopentadienol löst sich gut in Äther, hochsiedendem Ligroin, Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan und Pyridin, weniger gut in Methylalkohol und mittelsiedendem Ligroin; es ist praktisch unlöslich in Petroläther und in Wasser.

#### 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (Formel IIa)

1. *Durch Wasserabspaltung aus 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-methyl-cyclopentadienol (Ia) vom Schmp. 195°*

a) Mit Chlorwasserstoff in Eisessig: 30 g 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-methyl-cyclopentadien-1-ol vom Schmp. 195° werden in 300 ccm siedender Eisessiglösung während einer Stunde mit einem lebhaften Chlorwasserstoffstrom beschickt. Die Lösung färbt sich zunehmend tieforangerot, und läßt bereits in der Hitze die rubinroten Nadeln des Fulvens auskrystallisieren.

Die leuchtend orangeroten Nadelchen sind meist schon sofort analysenrein und schmelzen bei 211—212°. Als bestes Lösungs-

mittel zum Umkrystallisieren dient trockner Äther oder Ligroin. Die Krystalle lösen sich mit intensiv orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 26,4 g.

0,02539 g Subst.: 0,08771 g CO<sub>2</sub>, 0,01328 g H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>. — 0,0211 g Subst. in 0,1774 g Campher (Rast) Depr. 12,6°.

C <sub>30</sub> H <sub>22</sub>	Ber. C 94,24	H 5,76	Mol.-Gew. 382
	Gef. „ 94,22	„ 5,85	„ 378

Das Tetraphenylfulven ist sehr beständig, es läßt sich in konz. Schwefelsäure lösen und durch Filtrieren der schwefelsauren Lösung auf Eis wieder ausfällen. Die so erhaltenen roten Flocken schmelzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 211° und erweisen sich durch Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Ausgangsprodukt.

Wenn man die tiefrote Schmelze des Fulvens bis über 400° erhitzt, so tritt noch keine Veränderung oder Zersetzung ein. Ein Versuch, durch Vakuumdestillation eine Umlagerung in das mit diesem Tetraphenylfulven isomere 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol vom Schmp. 191° zu erreichen, gelang nicht.

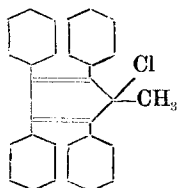
Die Wasserabspaltung aus dem Tetraphenyl-methyl-cyclopentadienol (I) zum Tetraphenylfulven (II) gelingt auch bei Anwendung anderer wasserentziehender Mittel, wie z. B. mit konz. Schwefelsäure in kaltem Eisessig, mit Kaliumbisulfat in der Schmelze und in Eisessiglösung, mit Phosphorpentoxyd in abs. Benzol u. a. m.

2. *Durch Kondensation von Tetraphenylcyclopentadien mit wäßriger Formaldehydlösung*

1 g Tetraphenylcyclopentadien vom Schmp. 177—178° und 25 ccm 40 $\frac{0}{10}$ -ige Formalinlösung werden in 25 ccm Methylalkohol mit 50 ccm 4 $\frac{0}{10}$ -iger Kaliummethylatlösung 2 Stunden lang am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der sich schnell tiefrot färbenden Reaktionslösung fällt das Fulven beim Erkalten quantitativ aus. Nach dem Trocknen schmelzen die orangeroten Nadeln bei 211—212° und zeigen mit einem durch Wasserabspaltung aus dem Cyclopentadienol (I) erhaltenen Produkt keine Mischschmelzpunkterniedrigung. Ausbeute: 0,9 g.

<sup>1)</sup> Analyse von cand. chem. H. Wuppermann.

## 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-chlor-1-methyl-cyclopentadien



Man löst 1 g des 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-methyl-cyclopentadien-1-ols vom Schmp. 195° (Ia) in 20 ccm Eisessig und leitet dann eine halbe Stunde lang einen lebhaften Chlorwasserstoffstrom durch die kalte Lösung. Diese erwärmt sich nach einiger Zeit. Schon nach kurzer Einwirkungsdauer fallen gelbliche Flocken aus, deren Ausscheidung nach Wiedererkalten der Lösung vollständig ist. Die nach Trocknen amorphe, gelblich-orange Masse schmilzt unsharp bei 166—167° unter Rotfärbung und löst sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure.

Alle Versuche, diesen chlorhaltigen Körper durch Umkrystallisation zu reinigen, mißlingen, weil beim Erwärmen HCl abgespalten und Tetraphenylfulven zurückgebildet wird.

0,03526 g Subst.: 0,11168 g CO<sub>2</sub>, 0,01805 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>Cl Ber. C 86,02 H 5,5 Gef. C 86,38 H 5,7

Dibromaddukt des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens  
(Formel IIc)

2 g 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (IIa) werden in 100 ccm Chloroformlösung in der Kälte mit 5 g Brom in 20 ccm Chloroform langsam tropfenweise versetzt. Die blutrote Lösungsfarbe macht dann einer mehr braungelben Farbe Platz. Nach Einengen auf ein Drittel des Volumens fällt auf Zusatz von Petroläther ein gelber Krystallbrei aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt der derben, citronengelben, später bräunlich werdenden Nadeln konstant bei 147 bis 148°. Sie lösen sich mit violetter Farbe in konz. Schwefelsäure. Beim Schmelzen des Produktes tritt unter Gasentwicklung Rotfärbung ein. Ausbeute: 1,8 g.

0,2152, 0,1210 g Subst.: 0,1152, 0,0844 g AgBr.

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub> Ber. Br 29,53 Gef. Br 29,80, 29,68

Tetrachloraddukt des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens  
(Formel II d)

1 g Tetraphenylfulven (IIa) wird in wenig trockenem Äther und nur wenige Sekunden lang mit trockenem Chlorgas behandelt, worauf die tiefblutrote Lösung sofort hellgelb und durchsichtig wird. Aus der eingeengten Lösung fällt nach Zusatz von Petroläther ein fast farbloser Krystallbrei aus, der nochmals aus Äther umkrystallisiert farblose, glänzende Blättchen liefert, die bei 149° schmelzen. Das chlorhaltige Produkt löst sich mit blauer Farbe in konz. Schwefelsäure. Die schwefelsaure Lösung färbt sich jedoch nach kurzem Stehen rotviolett. Die Chloraddition kann auch in Dioxan vorgenommen werden. Ausbeute: 1,3 g.

0,2107 g Subst.: 0,2291 g AgCl<sup>1)</sup>.

$C_{30}H_{22}Cl_4$  Ber. Cl 27,09 Gef. Cl 26,9

Die Addition von Jod an Tetraphenylfulven gelang nicht.

Dimethylaminophenylimin des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens  
(Formel II e)

Die kalten Lösungen von je 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (IIa) und p-Nitrosodimethylanilin in Pyridin bzw. Pyridin-Äthylalkohol werden vereinigt und mit 5 ccm Piperidin versetzt. Das Reaktionsgefäß wird gut verschlossen einen Tag aufbewahrt, worauf die erst dunkelgrüne Lösungsfarbe einer mehr dunkelrotbraunen gewichen ist. Das gebildete Anil ist schon zum Teil ausgefallen, der Rest kann mit Wasser ausgefällt werden. Das schwarze Rohprodukt wird aus Ligroin umkrystallisiert in Form dünner, tiefschwarzvioletter Nadeln erhalten. Diese schmelzen bei 217—218° und lösen sich mit tiefvioletter Farbe in konz. Schwefelsäure; diese Farbe macht aber bald einer grünlichgelben Platz. Nach einem Tag, bei unreineren Präparaten schon nach wenigen Stunden, ist die schwefelsaure Lösung völlig hellgelb und durchsichtig.

Das Anil löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger gut in der Siedehitze, und zwar mit violetter

<sup>1)</sup> Analyse von cand. chem. J. Rösseler.



bis violetterer Farbe. Die ätherische Lösung des Anils wird durch Einleiten von Chlor völlig entfärbt. Ausbeute: 1 g.

0,2914g Subst.: 1,39 ccm Stickstoff (768 mm 23°)<sup>1)</sup>.

$C_{38}H_{30}N_2$  Ber. N 5,46 Gef. N 5,53

### Oxidotetraphenylfulven (Formel IIb)

Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die Oxydation des 2,3,4,5-Tetraphenylfulvens in Dioxan mit 30%-igem Perhydrol vorzunehmen, obwohl auch mit 3%-igem Wasserstoffsuperoxyd in Dioxan bzw. Alkohol und Aceton dasselbe Produkt erhalten wird; die Reaktionsdauer ist jedoch im ersten Falle bedeutend kürzer.

10 g Tetraphenylfulven(IIa) werden in 100 ccm Dioxan heiß gelöst und nach Zusatz von 1 g KOH und 50 ccm 30%-igem Perhydrol zwei Stunden lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Die erst tiefrote Lösung entfärbt sich allmählich, und ein gelblicher Stoff fällt aus. Der gelbliche Krystallbrei wird mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert. Das reine Oxidoprodukt krystallisiert in kleinen, fast farblosen Nadelchen, die büschelförmig zusammengewachsen sind; es schmilzt unter Rotfärbung bei 227° und löst sich mit erst violetter, später braunroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 9,5 g.

0,02380 g Subst.: 0,07900 g  $CO_2$ , 0,01227 g  $H_2O$ .

$C_{30}H_{22}O$  Ber. C 90,5 H 5,5 Gef. C 90,53 H 5,77

Das Oxydationsprodukt ging mit Hydroxylaminchlorhydrat und mit Semicarbazid keine Reaktion ein. Dagegen entstand aus ihm bei Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid das 2,3,4,5-Tetraphenylfulven wieder zurück.

### 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol (Formel I, R = $CH_3$ )

Zu einem Grignardgemisch, bereitet aus 14,5 g Bromäthyl und 3,5 g Magnesium in 150 ccm abs. Äther, gibt man 5 g Tetracyclon auf einmal hinzu. Die Reaktionslösung färbt sich unter Aufschäumen grüngelb, später braungelb. Dann wird 4 Stunden zum Sieden erhitzt und nach 24 Stunden mit Eis-

<sup>1)</sup> Analyse von Dr. Renckhoff.

wasser und verd. Säure oder Ammonchlorid zersetzt. Das Rohcarbinol wird nun aus der Ätherlösung mittels Petroläther ausgefällt und aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Feine glänzende, fast farblose Nadeln, die bei  $188^{\circ}$  unter Orangerotfärbung schmelzen und sich mit gelbroter Farbe und orangefarbener Fluorescenz in konz. Schwefelsäure lösen. Es hat dieses Carbinol die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das bereits beschriebene Tetraphenylmethylcyclopentadienol (I). Es ist schwach lichtempfindlich; die abgesaugten Nadeln sind zuerst fast farblos, werden jedoch schon nach kurzer Zeit gelblich. Ausbeute: 3,6 g.

0,03529 g Subst.: 0,11637 g  $\text{CO}_2$ , 0,02004 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}$  Ber. C 89,9 H 6,28 Gef. C 89,94 H 6,35

Bei der Oxydation dieses Carbinols in Eisessig mit Bleidioxid wurde ein gelber Körper erhalten, der sich nach Schmelzpunkt und Analysenwerten als Benzil erwies.

### 2,3,4,5-Tetraphenyl-6-methyl-fulven (Formel II, $\text{R} = \text{CH}_3$ )

In die heiße Suspension von 10 g 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol (I,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ) vom Schmp.  $188^{\circ}$  in wenig Eisessig wird unter Rückflußkühlung 1 Stunde lang ein lebhafter Strom von trockenem Chlorwasserstoff hindurchgeleitet. Aus der sich allmählich orangerot färbenden Lösung fällt nach Erkalten das Rohfulven aus. Der braungelbe Krystallbrei wird mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert, das reine Tetraphenylmethyl-fulven krystallisiert in Form kleiner, orangebrauner Nadelchen, die bei  $194$ — $195^{\circ}$  schmelzen. Sie lösen sich mit intensiv gelbroter Farbe und oranger Fluorescenz in konz. Schwefelsäure. Dieses Fulven ist besonders empfindlich gegen Wasser, das es addiert. Ausbeute: 8,5 g.

0,02679 g Subst.: 0,09202 g  $\text{CO}_2$ , 0,01463 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}$  Ber. C 93,93 H 6,07 Gef. C 93,67 H 6,11

### 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol (Formel I, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ )

Zu dem Grignardreagens aus 35 g Benzylchlorid und 5 g Magnesiumspänen in 150 ccm abs. Äther wird 10 g trocken

gepulvertes Tetracyclon hinzugeben. Unter starkem Aufschäumen färbt sich die grauschwarze Grignardlösung apfelgrün. Nach mehrstündigem Kochen und 36-stündigem Aufbewahren zersetzt man durch Aufgießen auf Eiswasser und verd. Salzsäure. Aus dem rotgelben Ätherauszug kann man dann durch Versetzen mit Petroläther das Rohcarbinol in Form eines fast farblosen Krystallbreies ausfällen. Durch Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin erhält man das reine Carbinol in schönen grünlich-gelben Nadeln, die bei 156—157° schmelzen<sup>1)</sup> und sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Ausbeute: 9,2 g.

0,02234 g Subst.: 0,07410 g CO<sub>2</sub>, 0,01192 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>O Ber. C 90,75 H 5,88 Gef. C 90,46 H 5,97

Dieses Tetraphenyl-benzyl-cyclopentadienol ist lichtempfindlich, es wird mit der Zeit grünstichig-gelb. Es löst sich gut in warmem Eisessig, Äther, Ligroin, Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Pyridin, weniger gut in heißem Petroläther und ist völlig unlöslich in Wasser. Mit konz. NaOCH<sub>3</sub> in Pyridin gibt dieses Carbinol eine orange-farbene Ausflockung. Beim Kochen in Alkohol mit methylalkoholischer Kalilauge färbt sich die Carbinollösung grün bis blau.

Dieses Cyclopentadienol bildet ebenfalls kein Perchlorat und kein Pikrat. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessig tritt keine Veränderung ein; wendet man aber Bleidioxid an, so erhält man Ringaufspaltungsprodukte wie Benzil und Benzoesäure.

### 2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven<sup>1)</sup> (Formel VI)

#### 1. Durch Wasserabspaltung aus 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol

a) Mit Chlorwasserstoff in Eisessig: Man löst 10 g Carbinol (I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) vom Schmp. 157° in wenig Eisessig und leitet eine Stunde lang einen lebhaften Chlorwasserstoff-

<sup>1)</sup> Vgl. A. Löwenbein u. G. Ulich, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2662 (1925). Dieses Fulven wurde ebenfalls schon vor Jahren von W. Schommer im hiesigen Institut dargestellt.

strom durch die siedende Lösung. Aus der sich schnell tiefrot färbenden Lösung scheidet sich das Pentaphenylfulven nach Erkalten als roter Krystallbrei ab. Aus Ligroin umkrystallisiert schmelzen die rostroten Nadeln bei 200—201°. Das 2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven löst sich mit violettroter, später orangerot werdender Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 8,5 g.

0,02483 g Subst.: 0,08563 g CO<sub>2</sub>, 0,01280 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>26</sub> Ber. C 94,3 H 5,7 Gef. C 94,05 H 5,77

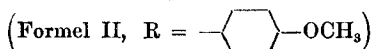
b) Mit Kaliumbisulfat in Eisessig: 1 g Carbinol wird in 30 ccm Eisessig unter Zusatz von 2 g Kaliumbisulfat eine Stunde lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Aus der filtrierten tiefroten Lösung fällt beim Erkalten das Pentaphenylfulven in Form feiner roter Nadelchen aus, die bei 200° schmelzen. Ausbeute: 0,7 g.

Auch die Wasserabspaltung mit Kaliumsulfat in der Schmelze oder mit konz. Schwefelsäure in Eisessiglösung liefert dasselbe Ergebnis.

## 2. Durch Kondensation aus Tetraphenylcyclopentadien und Benzaldehyd

1 g Tetraphenylcyclopentadien (D) und 2 g frisch destillierter Benzaldehyd werden in 25 ccm Methylalkohol nach Zusatz von 50 ccm 4%-iger Kaliummethylatlösung 4 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Aus der tiefroten Lösung fallen nach Erkalten die roten Nadeln des Pentaphenylfulvens (VI) aus. Sie schmelzen bei 201° und zeigen mit dem durch Wasserabspaltung aus dem Carbinol erhaltenen Produkt vom gleichen Schmelzpunkt keine Schmelzpunktsdepression. Ausbeute: 0,9 g.

### 2,3,4,5-Tetraphenyl-6-(p-anisyl)-fulven

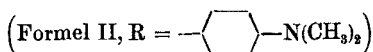


1 g Tetraphenylcyclopentadien vom Schmp. 178° und 2 g frisch destillierter Anisaldehyd werden in 30 ccm Methylalkohol nach Versetzen mit 50 ccm 4%-iger KOCH<sub>3</sub>-Lösung 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Aus der orangeroten Lösung ist nach Erkalten das Rohfulven als tieferer Krystallbrei ausgefallen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin schmelzen die violettbraunen Nadeln bei 197—198°.

Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure, in dünner Schicht blau, in dickeren Schichten violettrot mit braunroter Fluorescenz. Ausbeute: 1,1 g.

0,02426 g Subst.: 0,08073 g CO<sub>2</sub>, 0,01274 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>O Ber. C 90,98 H 5,74 Gef. C 90,75 H 5,88

2,3,4,5-Tetraphenyl-6-(p-dimethylaminophenyl)-  
 fulven



1 g Tetraphenylcyclopentadien (D) und 1,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in 40 ccm Äthylalkohol mit 50 ccm 4%-iger Kaliummethylatlösung 3 Stunden lang rückfließend erhitzt. Aus der erkalteten Lösung fällt das Rohfulven als tiefroter Krystallbrei aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin das reine Fulven in Form rostroter Krystalle ergibt. Der Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 207—210°. Dieses Fulven löst sich mit orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 1 g.

0,01890 g Subst.: 0,06295 g CO<sub>2</sub>, 0,01064 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>38</sub>H<sub>31</sub>N Ber. C 91,01 H 6,18 Gef. C 90,84 H 6,30

2,3,4,5,6,6-Hexaphenylfulven (Formel VII)

1 g Tetraphenylcyclopentadien (D) und 10 g Benzophenondichlorid werden im Salzbad langsam auf 190° erhitzt. Unter Auflösung des suspendierten Tetraphenylcyclopentadiens färbt sich die Benzophenondichloridlösung allmählich tiefrot. Man hält dann die Temperatur noch etwa 15—20 Minuten auf 190—195°. Nach Erkalten ist das Hexaphenylfulven in langen, schwarzroten Nadeln ausgefallen. Zur Reinigung krystallisiert man entweder aus Nitrobenzol oder Toluol um, oder aber man digeriert den Krystallbrei mehrmals gut mit heißem Petroläther, bis das Filtrat nur noch schwach gelblich abläuft. Das reine Hexaphenylfulven krystallisiert in Form schöner, glitzernder, fast schwarzer Nadeln, die bei 301—302° unter Tiefrotfärbung schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, die in dicken Schichten violettrot ist. Ausbeute: 0,95 g.

0,02335 g Subst.: 0,08064 g CO<sub>2</sub>, 0,01236 g H<sub>2</sub>O. — 0,0193 g Subst. in 0,2441 g Campher (Rast): Depr. 6,2°.

C <sub>43</sub> H <sub>30</sub>	Ber. C 94,38	H 5,62	Mol.-Gew. 534
	„ 94,19	„ 5,92	„ 510

Das Hexaphenylfulven löst sich nur schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln; es löst sich gut in heißem p-Xylol, Nitrobenzol, Toluol, Dioxan und Chloroform. In Ligroin, Eisessig und Benzol ist es selbst in der Hitze nur wenig löslich, praktisch unlöslich ist es in Äther, Wasser, Methylalkohol, mittelsiedendem Ligroin und Petroläther.

### 2,4,5-Triphenylfulven (Formel III)

1 g Triphenylcyclopentadien<sup>1)</sup> vom Schmp. 149–150° werden in 30 ccm Methylalkohol und 25 ccm 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ige Formaldehydlösung suspendiert und nach Zusatz von 50 ccm 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger Kaliummethylatlösung 2 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der sich schnell orangerot färbenden Lösung fallen nach Erkalten hellrote Nadeln aus, die nach Waschen mit wäßrigem Methylalkohol meist sofort analysenrein sind. Sie schmelzen bei 148°. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten mittelsiedendes Ligroin, aus dem es in derben gelbroten Nadeln herauskommt, die sich mit braungelber Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. In allen organischen Lösungsmitteln ist es mit intensiv gelbroter Farbe löslich. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangskörper (E) vom fast gleichen Schmelzpunkt zeigt eine Depression von 7° (142°). Ausbeute: 0,97.

0,02497 g Subst.: 0,08605 g CO<sub>2</sub>, 0,01382 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>24</sub> H <sub>18</sub>	Ber. C 94,11	H 5,89	Gef. C 93,98	H 6,19
---------------------------------	--------------	--------	--------------	--------

### 2,4,5,6-Tetraphenylfulven<sup>2)</sup> (Formel IV)

2 g 2,4,5-Triphenylcyclopentadien und 4 g frisch destillierter Benzaldehyd werden in 50 ccm Methylalkohol mit 100 ccm 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger K-methylatlösung 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus der tiefroten Lösung krystallisiert das 2,4,5,6-Tetraphenylfulven in

<sup>1)</sup> J. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. 302, 236 (1898).

<sup>2)</sup> Dieses Fulven wurde vor vielen Jahren durch W. Schommer im hiesigen chemischen Institut dargestellt.

glänzenden, braunroten Nadeln aus, die nach Umkrystallisieren aus Ligroin bei  $156^{\circ}$  schmelzen und sich mit violettbrauner Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Die Lösung nimmt allmählich grünliche Fluorescenz an. Ausbeute: 2,1 g.

0,01950 g Subst.: 0,06712 g  $\text{CO}_2$ , 0,01049 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}$  Ber. C 94,24 H 5,76 Gef. C 93,87 H 6,02

Dieses 2,4,5,6-Tetraphenylfulven (IV) ist isomer mit dem bereits beschriebenen 2,3,4,5-Tetraphenylfulven (IIa). Es wird die ätherische Lösung auch dieses Fulvens durch Einleiten von Chlor momentan entfärbt.

#### 2,4,5,6,6-Pentaphenylfulven (Formel V)

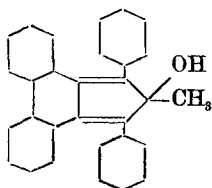
9 g 2,4,5-Triphenylcyclopentadien werden in 12 g Benzophenondichlorid aufgeschlämmt und im Salzbad langsam auf  $185-190^{\circ}$  erhitzt, wobei sich das Triphenylcyclopentadien allmählich unter Rotfärbung der Benzophenondichloridlösung auflöst. Man hält die Temperatur noch etwa 15 Minuten auf  $190-195^{\circ}$ , läßt erkalten, worauf 16 g violettbraune Substanz ausfallen. Nach Umkrystallisieren aus Äther erhält man braunviolette Nadelchen, die bei  $181^{\circ}$  schmelzen und sich mit grüner, in dicken Schichten tieferer Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Ausbeute: 9,9 g.

0,02311 g Subst.: 0,07964 g  $\text{CO}_2$ , 0,01205 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{28}$  Ber. C 94,3 H 5,7 Gef. C 93,99 H 5,84

Dieses 2,4,5,6,6-Pentaphenylfulven (V), welches mit dem beschriebenen 2,3,4,5,6-Pentaphenylfulven (VI) vom Schmelzpunkt  $201^{\circ}$  isomer ist, löst sich in allen organischen Lösungsmitteln mit tieferer Farbe. Einleiten von Chlor in die Ätherlösung dieses Fulvens bewirkt sofortige Farbaufhellung.

#### 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-methylcyclopentadien-1-ol



Zu dem wie üblich dargestellten 10-fachen Grignardüberschuß, bereitet aus 30 g Methylbromid und 5 g Magnesiumspänen in 200 ccm abs. Äther, gibt man 7 g Phencyclon auf einmal hinzu, worauf sich die Grignardlösung unter Aufschäumen gelblich-orange färbt. Nach 4-stündigem Kochen wartet man noch 24 Stunden und zersetzt dann mit Eis und verd. Salzsäure. Das gelbe, aus Äther mit Petroläther gefällte Rohprodukt wird aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert und bildet feine, verfilzte, gelbe Nadelchen, die bei 231—232° schmelzen und sich mit violetter, bald braun werdender Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Ausbeute: 3,9 g.

0,01403 g Subst.: 0,04653 g CO<sub>2</sub>, 0,00696 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> O	Ber. C 90,5	H 5,5
	Gef. „ 90,45	„ 5,55

2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-fulven  
(Formel VIII)

4 g 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-methyl-cyclopentadien-1-ol vom Schmp. 231—232° werden in wenig Eisessig aufgeschlämmt, zum Sieden erhitzt und während mehrerer Stunden mit einem lebhaften Strom von trockenem Chlorwasserstoff behandelt, wobei sich die siedende Lösung zunehmend rot färbt und nach Erkalten einen rotbraunen Krystallbrei ausfallen läßt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther, dem man Essigsäureanhydrid zusetzt, schmelzen die orangefarbenen Nadelchen bei 239—240°. Sie lösen sich mit erst violetter, später braunrot werdender Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 1,8 g.

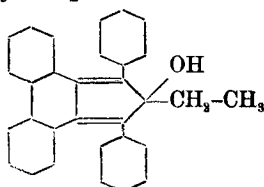
0,01534 g Subst.: 0,05314 g CO<sub>2</sub>, 0,00727 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>30</sub> H <sub>20</sub>	Ber. C 94,73	H 5,27
	Gef. „ 94,48	„ 5,31

Dieses Fulven, welches sich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, mit blutroter Farbe löst, addiert in ätherischer Lösung ebenfalls fast momentan Chlor unter vollständiger Entfärbung der roten Lösung. Das Chlorprodukt wurde jedoch nicht weiter untersucht. Das Fulven ist sehr wasserempfindlich und addiert auch in Lösung leicht Chlorwasserstoff.



## 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol

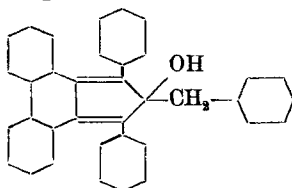


14,5 g Bromäthyl und 3,4 g Magnesiumspäne in 150 ccm abs. Äther, dazu 5 g feingepulvertes Phencyclon. Die Grignardlösung färbt sich unter starkem Aufschäumen gelbbraun, man kocht noch 4 Stunden auf dem Wasserbad und arbeitet nach 24 Stunden in üblicher Weise auf. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin werden feine, fast farblose Nadelchen erhalten, die bei  $195^{\circ}$  unter vorhergehendem Sintern schmelzen. Das reine Cyclopentadienol löst sich mit braunroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Ausbeute: 1,7 g.

0,01467 g Subst.: 0,04843 g  $\text{CO}_2$ , 0,00798 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{O}$  Ber. C 90,29 H 5,82 Gef. C 90,03 H 6,09

## 2,5-Diphenyl-3,4-(o,o'-biphenylen)-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol,



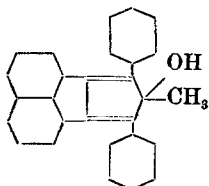
35 g Benzylchlorid und 5 g Magnesiumspäne in 150 ccm abs. Äther, dazu 10 g gepulvertes Phencyclon. Das in üblicher Weise behandelte Rohcarbinol wird aus Dioxan-methylalkohol umgefällt und liefert dann schöne, gelbliche Nadeln, die bei  $271\text{--}272^{\circ}$  schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure erst mit grüner, bald rot werdender, nach einiger Zeit fast ganz verblassender Farbe. Ausbeute: 3,5 g.

0,01578 g Subst.: 0,05269 g  $\text{CO}_2$ , 0,00792 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}$  Ber. C 91,14 H 5,48 Gef. C 91,07 H 5,62

Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie auch bei den anderen bereits erwähnten Cyclopentadienolen.

## 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-methyl-cyclopentadien-1-ol,



Zu einem 9-fachen Grignardüberschuß, bereitet aus 50 g Jodmethyl in 200 ccm abs. Äther sowie 8,4 g Magnesiumspänen gibt man 20 g fein gepulvertes und trocknes Acecyclon auf einmal hinzu. In üblicher Weise behandelt und aus trockenem Äther umkrystallisiert erhält man dieses Cyclopentadienol in Form glänzender goldgelber Blättchen, die bei 197° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen und sich mit violetter Halochromie in konz. Schwefelsäure lösen. In fast allen organischen Lösungsmitteln zeigt sich eine mehr oder weniger starke grüne Fluorescenz. Ausbeute: 10,6 g.

0,03817 g Subst.: 0,12622 g CO<sub>2</sub>, 0,01870 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O Ber. C 90,32 H 5,37 Gef. C 90,19 H 5,48

2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-fulven  
(Formel IX)

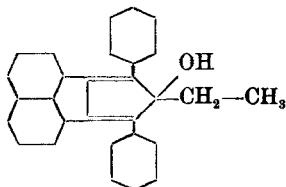
In die siedende Lösung von 10 g 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-methyl-cyclopentadien-1-ol (XVII) vom Schmelzpunkt 197° in 100 ccm Eisessig leitet man 1 Stunde lang trocknen Chlorwasserstoff, wobei sich die Lösung allmählich tief rotviolett färbt. Nach Erkalten ist das Fulven fast quantitativ und analysenrein in Form glitzernder rotvioletter Nadeln ausgefallen, die bei 225—226° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe lösen. Ausbeute: 8 g.

0,03674 g Subst.: 0,12769 g CO<sub>2</sub>, 0,01697 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub> Ber. C 94,9 H 5,1 Gef. C 94,78 H 5,17

Die tiefrote ätherische Lösung dieses Diphenyl-naphthylenfulvens wird durch Einleiten von Chlor sofort entfärbt. Oxydation mit Perhydrol in alkalischem Dioxan ruft ebenfalls sofortige Entfärbung hervor.

## 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-äthyl-cyclopentadien-1-ol,



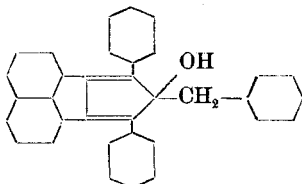
30 g Äthylbromid und 7 g Magnesiumspäne in 150 ccm abs. Äther, dazu 10 g fein gepulvertes Acecyclon. Nach vierstündigem Kochen und Aufarbeitung am anderen Tage erhält man einen stark grün fluoreszierenden Ätherauszug, aus dem mit Petroläther das Rohcarbinol als citronengelber Krystallbrei ausgefällt wird. Zur Reinigung löst man in trockenem Benzol und fällt mit warmem Petroläther. Kleine gelbe Nadelchen, die bei 146° unter Schwarzfärbung schmelzen und die sich mit olivbrauner Halochromie in konz. Schwefelsäure auflösen. Ausbeute: 5 g.

0,02580 g Subst.: 0,08512 g CO<sub>2</sub>, 0,01342 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>O Ber. C 90,15 H 5,69 Gef. C 89,97 H 5,82

Dieses Cyclopentadienol löst sich ebenfalls in den meisten organischen Lösungsmitteln mit grüner Fluoreszenz.

## 2,5-Diphenyl-3,4-(1,8-naphthylen)-1-benzyl-cyclopentadien-1-ol,



35 g Benzylchlorid und 5 g Magnesiumspäne in 200 ccm abs. Äther, dazu 10 g fein gepulvertes Acecyclon. Wie beschrieben behandelt und aufgearbeitet, erhält man rotgelben Ätherauszug mit stark grüner Fluoreszenz, aus dem mit Petroläther das leuchtend gelbe Carbinol als feinkristalliner Brei ausgefällt wird. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schöne, gelbe Nadeln, die bei 234—235° unter Schwarz-

färbung schmelzen und sich mit braunroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen. Bei raschem Erhitzen wird manchmal auch ein höherer Schmelzpunkt bis zu 237—238° gefunden. Ausbeute: 8,6 g.

0,0292 g Subst.: 0,09736 g CO<sub>2</sub>, 0,01420 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O Ber. C 91,07 H 5,35 Gef. C 90,94 H 5,44

Dieses Cyclopentadienol ist lichtempfindlich, es löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Es gibt mit konz. NaOCH<sub>3</sub> in Pyridin eine vorübergehende Grünfärbung, die später in Orange übergeht.