

ZUR DARSTELLUNG *o*-CHINOIDER KOHLENWASSERSTOFFE UND DEREN VERHALTEN GEGENÜBER PHILODIENEN

K. ALDER† und M. FREMERY¹

(Received 14 November 1960)

Zusammenfassung—Es wird eine Methode beschrieben, die gestattet *o*-ständige Biradikalets intermediär darzustellen.

Diese äusserst reaktionsfähigen Körper vermögen zahlreiche Additionsreaktionen mit anderen aktivierten Komponenten einzugehen; so wurde gefunden, dass sie auch dem Additionsprinzip der Dien-Synthese zugänglich sind, das dabei zu neuen Tetralin-Derivaten führt. Die Darstellung dieser intermediären Systeme erfolgt durch eine quantitativ verlaufende Brom-Abspaltung aus Dibromiden mit *o*-ständigen Methylen-bromid-Gruppen.

Abstract—A method for the formation of intermediary *o*-biradicals is described. These extreme instable hydrocarbons undergo readily addition reactions with other activated components; thus it was found that the addition principles of the Diels–Alder reaction can be applied, which leads to the formation of tetralin-derivatives.

The preparation of these intermediary systems is performed by a quantitative bromine-cleavage from *o*-methylene-bromides.

Im Jahre 1945 führten Namiot *et al.*² unter Anwendung des Heitler-London'schen Molecular Orbital-Näherungsverfahrens Berechnungen durch, die in quantitativer Hinsicht Einblick in die energetischen Zustände der *o*-, *m*- und *p*-Chino-dimethane ermöglichen. Der Vergleich der Energieinhalte dieser Körper ergab, dass im Falle des *o*- und *p*-Chino-dimethans aufgrund der Konjugation eine relativ hohe Resonanzenergie besteht, die fast an diejenige des aromatischen Systemes heranreicht. Die völlige Instabilität dieser chinoiden Kohlenwasserstoffe lässt sich auf die leichte Verschiebbarkeit der π -Elektronen über die Konjugation zurückführen, welche eine stabilisierende Umlagerung zum aromatischen System -unter Polymerisation-ermöglicht.

Diatkin und Syrkin³ ermittelten auch die Erregungsenergien des Singulett und Triplett-Zustandes vom *o*- und *p*-Chino-dimethan und entnahmen aus den Ergebnissen, dass neben den chinoiden Doppelbindungssystemen mit antiparallelen Spinnmomenten, auch biradikalische Systeme mit parallelen Spinnmomenten möglich sind, da deren Energieinhalt in der gleichen Grössenanordnung liegt.

Experimentell lässt sich das *o*-Chino-dimethan in verschiedener Weise darstellen und durch sein Polymerisat charakterisieren.

So wurde die Abspaltung von Brom aus ω, ω' -Dibrom-*o*-xylylen mit Natrium⁴ als auch Grignard-Reaktionen mit den entsprechenden Alkoxy-halogeniden⁵ beschrieben sowie vor allem Pyrolysen entweder mit *o*-Xylo⁶ oder mit ω, ω' -Dijod-*o*-xylylen⁷ durchgeführt.

¹ Dissertation 1958, ausgeführt im Chemischen Institut der Universität Köln. (Jetzige Anshr.: Research Dept., American Oil Co., Whiting, Indiana, U.S.A.)

² A. J. Namiot, M. E. Diatkin u. I. K. Syvkin, *C. R. Acad. Sci. URSS* **48**, 267 (1945).

³ M. E. Diatkin u. I. K. Syrkin, *Acta Physicochim. URSS* **21**, 421 (1946).

⁴ W. Baker, *J. Chem. Soc.* 27 (1945).

⁵ F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* 2826 (1954).

⁶ A. Szwarc, *J. Chem. Phys.* **16**, 128 (1948).

⁷ G. Farmer, *J. Chem. Phys.* **23**, 403 (1955).

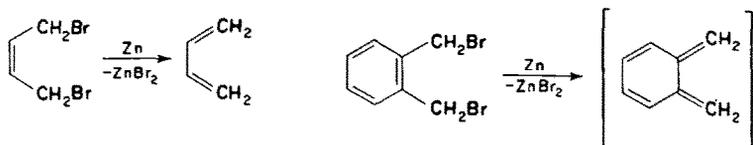
In diesen Untersuchungen trat die Reaktionsfreudigkeit des instabilen Kohlenwasserstoffes lediglich in Form von Polymerisationsvorgängen in Erscheinung. Deshalb erschien es im besonderen Masse interessant, Additionsreaktionen mit anderen Komponenten unter Bildung wohldefinierter Addukte, zu untersuchen.

Die günstigste Annäherung hierzu erschien in der Darstellung des chinoiden Körpers gleich in der Gegenwart der zweiten Additionskomponente, so dass er im intermediären Zustand an die andere Komponente addiert. Dies kann aber nur dann zu Ergebnissen führen, wenn die Additionsgeschwindigkeit mindestens in der Grössenordnung der Polymerisationsgeschwindigkeit des *o*-Chino-dimethans liegt, eine Bedingung, die durch geeignete Konzentrationswahl der Komponenten sowie durch genügend aktivierte Doppelbindungen der Addenden leicht erfüllbar ist.

In der vorliegenden Untersuchung wurde hauptsächlich das Prinzip der Dien-Synthese als Additionsreaktion angewendet, indem Philodiene als zweite Additions-komponente mit den intermediären *o*-chinoiden Systemen-resp. Biradikalen umgesetzt werden.

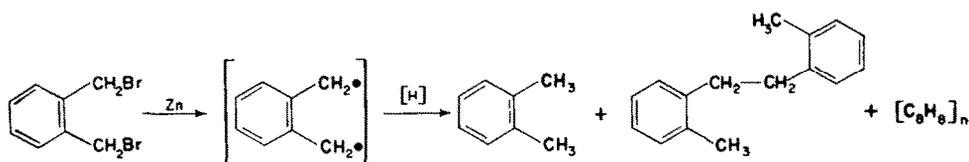
Da die bekannten Methoden zur Darstellung des *o*-Chino-dimethans den Voraussetzungen für die Additionsreaktion nicht genügen, wurde eine Methode entwickelt, die einerseits eine intermediäre Bildung des Kohlenwasserstoffes gestattet, andererseits die beigefügte zweite Additionskomponente chemisch unverändert lässt.

Die Reaktion beruht auf ein Darstellungsprinzip für Butadien aus 1,4-Dibrom-buten-2, bei dem das Dibromid in Äthanol mit Zink umgesetzt wird.⁸ Die gleichen



Bedingungen wurden auf ω, ω' -Dibrom-*o*-xylylen angewendet, wobei sich jedoch ergab, dass bei schwach polaren Lösungsmitteln und niedriger Temperatur die Bromabspaltung mit Zinkstaub in unbefriedigender Ausbeute verlief. Hingegen konnte eine totale Entbromierung in Gegenwart stark polarer Lösungsmittel wie Essigsäure oder Dimethyl-formamid erzielt werden.

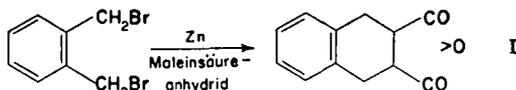
Zunächst wurde das *o*-Chino-dimethan ohne Gegenwart eines Philodienes dargestellt. Die Bromabspaltung aus dem entsprechenden Dibromid erfolgte in hoher Verdünnung in Essigsäure als Lösungsmittel mit Zinkstaub bei 20°. Aus dem Reaktionsgemisch konnte *o*-Xylol, α, β -Di-*o*-tolu-äthan sowie ein höheres Polymerisat isoliert werden. Die Bildung der beiden erstgenannten Reaktionsprodukte erfolgte durch die reduzierende Wirkung des Zink-Essigsäure-systemes auf den—durch die Entbromierung gebildeten—aktiven Kohlenwasserstoff, was auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus hinweist.



⁸ J. Thiele, *Liebigs Ann.* 308, 339 (1899).

Bei Anwendung des radikalisch indifferenten Dimethyl-formamids als Lösungsmittel wurde unter den gleichen Bedingungen in theoretischer Ausbeute reines höheres Polymerisat gebildet. Dieses Lösungsmittel geht bei Temperaturen unter 60° keine Nebenreaktionen ein und erweist sich für die Reaktionen als besonders gut geeignet.

Bei Anwesenheit von Maleinsäure-anhydrid als zweite Additionskomponente verläuft die Bromabspaltung in Dimethyl-formamid durch Zink exotherm unter Bildung des Adduktes I in 93% Ausbeute.



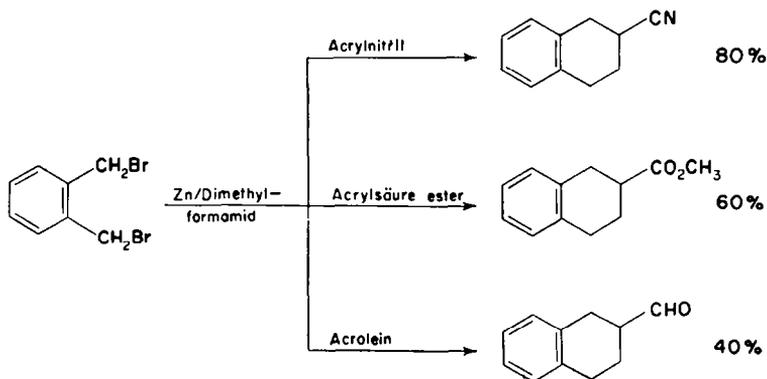
Das Ergebnis dieser Addition wurde durch einen Parallelversuch mit einem anderen Ausgangsmaterial für die Darstellung des intermediären *o*-Chino-dimethans geprüft:

Die Beobachtung einer totalen Polymerisation des Benzo-cyclobutens bei Temperaturen über 150° gab einen Hinweis dafür, dass mit grosser Wahrscheinlichkeit der Vierring zwischen C-1 und C-2 unter Isomerisierung zum *o*-Chino-dimethan aufspaltet.

So wurde das Benzo-cyclobuten in Gegenwart von Maleinsäure-anhydrid auf 150° erhitzt, wobei tatsächlich eine Addition unter Bildung desselben Adduktes wie vom ω,ω' -Dibrom-*o*-xylylen eintritt.

In beiden Fällen entspricht der Schmelzpunkt des gewonnenen Tetralindicarbonsäure-anhydrids seiner reinen *cis*-Form.⁹

Unter den gleichen Bedingungen der Bromabspaltung in Gegenwart von Maleinsäure-anhydrid wurde Acryl-nitril, Acrylsäure-methylester sowie Acrolein als Philodien

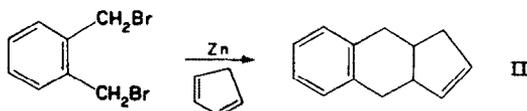


angewendet. Die Reaktionen ergaben Tetralin-2-nitril, Tetralin-2-carbonsäuremethylester und Tetralin-2-aldehyd als wohldefinierte Addukte in geringeren Ausbeuten.

Der Vergleich der Ausbeuten weist auf die schon angedeutete Notwendigkeit einer genügenden Aktivierung der C,C-Doppelbindung im Philodien hin. So aktiviert die Aldehyd-Gruppe das Additionszentrum im weitaus geringerer Masse wie z.B. die Anhydrid-Gruppe des Maleinsäure-anhydrids. Dadurch wird die Konkurrenzreaktion—die Polymerisation des *o*-Chino-dimethans—trotz Anwendung des Verdünnungsprinzips begünstigt. Unter diesem Gesichtspunkt der Aktivierung des

⁹ R. D. Haworth, *J. Chem. Soc.* 1321 (1940).

C,C-Additionszentrums erschien es interessant, einen typischen Vertreter der Diene als Philodien anzuwenden. So ergab die Addition mit Cyclopentadien unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen, dass trotz der Konjugation eine hinreichende Aktivierung der Doppelbindungen für philodiene Reaktionen vorliegt: Das Addukt II konnte in 40% Ausbeute als 5,6-Benzo-4,7-dihydroinden isoliert werden.



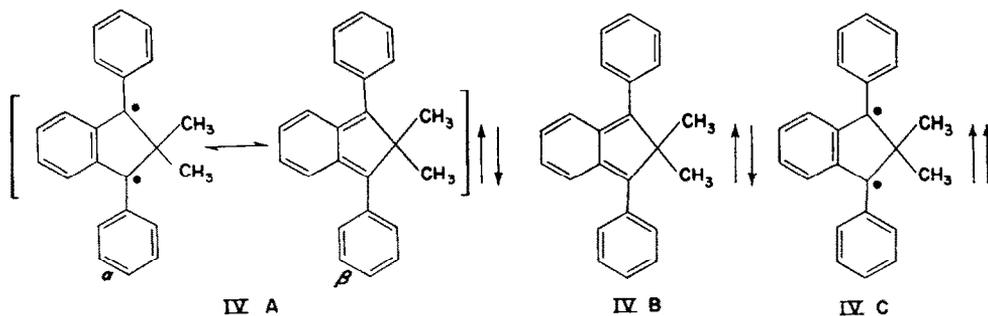
Bisher wurden nur diejenigen Philodiene beschrieben, deren addierende Zentren jeweils eine C,C-Doppelbindung besitzen. Eine Untersuchung des Verhaltens der Philodiene mit andersartigen aktiven Additionszentren, wie die der N,N-Doppelbindung des Azo-dicarbonsäure-dimethylesters oder die C,C-Dreifachbindung des Acetylen-dicarbonsäure-dimethylesters ergab unerwarteter Weise eindeutig negative Resultate: In beiden Fällen trat keine Addition ein, als Reaktions-endprodukt wurde lediglich das Polymerisat des *o*-Chino-dimethans isoliert.

Die beschriebene Untersuchung der Additionen des *o*-Chino-dimethans lässt die Existenz des intermediären Kohlenwasserstoffes als *o*-chinoides System, Biradikal oder Biradikalett unentschieden. So galt es, für das experimentelle Studium, einen Kohlenwasserstoff herzustellen, der dasselbe Strukturprinzip des *o*-Chino-dimethans, aufweist aber keine stabilisierende Polymerisation sowie intramolekulare Umlagerung einzugehen vermag.

Dazu erschien das 1,3-Diphenyl-2,2-dimethyl-iso-inden IV als besonders gut geeignet. Dieser Kohlenwasserstoff lässt sich—ausgehend vom 1,3-Diphenyl-1,3-dibrom-2,2-dimethyl-indan III unter denselben Reaktionsprinzip darstellen, wie das *o*-Chino-dimethan.

So wurde zunächst die Bromabspaltung in der beschriebenen Methode—ohne Gegenwart eines Philodiens—vorgenommen. Bei der Aufbereitung des aktiven Kohlenwasserstoffes konnte jedoch die Anwendung von Wasser nicht vermieden werden, es erfolgte dabei in momentaner radikalischer Reaktion eine Absättigung unter Bildung des Carbinols V als Addukt. Eine Umgehung dieser Nebenreaktion ist möglich durch die Anwendung von Zink-amalgam in Toluol bei 100°. So konnte das dabei resultierende, stark fluoreszierende Isoinden-Derivat IV als verhältnismässig stabiles, hochviskoses Öl durch Hochvakuum-Destillation isoliert werden.

Die Struktur des gewonnenen 1,3-Diphenyl-2,2-dimethyl-isoindens wäre unter den drei Möglichkeiten zu diskutieren:



Das Ultraviolett-Spektrum dieses Körpers weist weder auf ein konjugiertes System-gemäss IVB, noch auf isolierte Phenyl-Gruppen-gemäss IVC hin. Danach liegen die echten Systeme eines *o*-chinoiden Isoindens sowie eines Biradikals nicht vor.

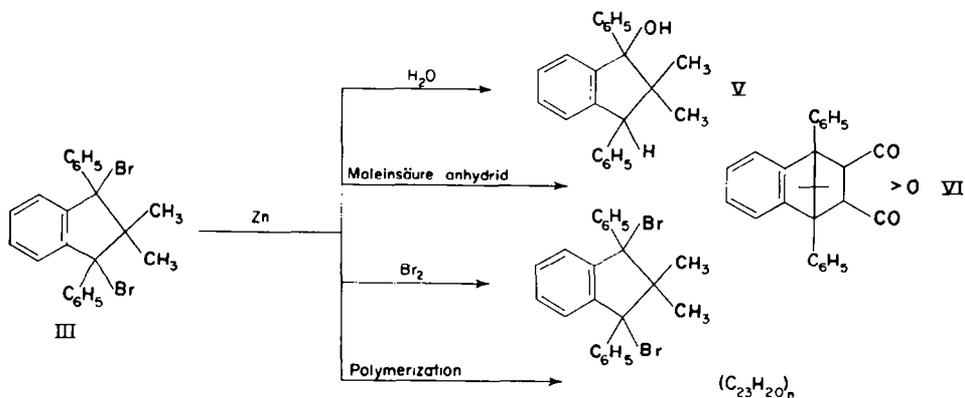
Das Ergebnis der magnetochemischen Untersuchung entspricht eindeutig einem diamagnetischen Verhalten, womit die Existenz eines echten Biradikals auszuschliessen ist.

Die chemische Untersuchung des aktiven Kohlenwasserstoffes ergab, dass bei seiner Bromierung momentan ein Moläquiv. Brom aufgenommen wird unter Bildung eines Dibromides, welches mit dem Ausgangsbromid III identisch ist. Dies weist darauf hin, dass keine Umlagerung in dem Kohlenwasserstoff stattgefunden hat.

In Gegenwart von Maleinsäure-anhydrid setzt bei 25° unter Entfärbung eine Addition ein, wobei das Addukt VI in guter Ausbeute gebildet wird.

Die Anwendung von Azo-dicarbonsäure-ester sowie Acetylen-dicarbonsäure-ester als Philodien verlief auch hier erfolglos.

Der Kohlenwasserstoff polymerisiert bei 25° erst nach längerer Aufbewahrung.



Bei der Zusammenfassung dieser chemischen und physikalischen Feststellungen ergibt sich unmittelbar, dass der Kohlenwasserstoff IV tatsächlich als mesomeriestabilisiertes Biradikalett IVA vorliegt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den von E. Müller¹⁰ angestellten Überlegungen, da die Struktur des Kohlenwasserstoffes allen Voraussetzungen für eine Resonanzstabilisation entspricht. (So ist auch die Unbestimmbarkeit seines U.V.-Spektrums durch die Resonanz zwischen den Grenzstrukturen α und β unter Bildung des strukturell nicht "fixierbaren" Biradikalett IVA verständlich.)

Die Identität des Strukturprinzips zwischen dem Isoinden Derivat IVA und dem *o*-Chino-dimethan lässt die sichere Annahme zu, dass auch das Letztere als Biradikalett vorliegt; seine Kurzlebigkeit ist lediglich auf die Abwesenheit der resonanzstabilisierenden und relativ grossvolumigen Substituenten zurückzuführen.

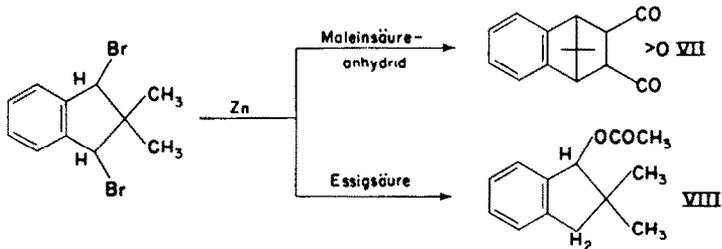
Unter Anwendung weiterer aktiver Kohlenwasserstoffe analoger Struktur wurde die Untersuchung des Verhaltens des Biradikalett-Systemes gegenüber Philodiene fortgesetzt, indem methyl-substituierte Isoindene und vor allem das Isoinden selbst angewendet wurden.

¹⁰ E. Müller, *Fortschr. Chem. Forschg.* 1, 375 (1949); *Angew. Chem.* 64, 233 (1952).

Hierzu erschien zunächst die Brom-Abspaltung aus 1,2,2,3-Tetramethyl-1,3-dibrom-indan sowie aus 2,2-Dimethyl-1,3-dibrom-indan unter denselben Bedingungen wie bei dem ω,ω' -Dibrom-*o*-xylylen, naheliegend.

In beiden Fällen führten die Reaktionen zu einer momentanen 100 proz. Polymerisation der intermediär gebildeten Isoinden-Derivate. Hinsichtlich des 1,2,2,3-Tetramethyl-isoindens ist dies besonders bemerkenswert, wenn man seine geringe Stabilität mit der des weitgehend analogen 1,3-Diphenyl-2,2-dimethyl-isoindens vergleicht. Dies gibt wieder ein Hinweis dafür, dass die Phenyl-Gruppen in 1,3-Stellung nicht nur sterisch polymerisations-hindernd wirken, sondern auch auf-grund der aromatischen Struktur eine entscheidende Resonanzstabilisation verursachen.

Die Umsetzung des intermediär gebildeten 2,2-Dimethyl-isoindens mit Maleinsäure-anhydrid in Dimethyl-formamid führt in 75% Ausbeute zu dem Addukt VII sowie in Essigsäure zu dem 1-Acetoxy-2,2-dimethyl-indan VIII.



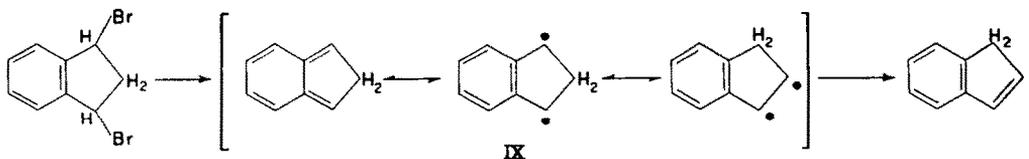
Die Bildung des Acetoxy-Derivates ist bemerkenswert, da sie vornehmlich auf einen ionischen Reaktionsmechanismus zurückzuführen ist. Dies schliesst jedoch die Existenz des intermediären 2,2-Dimethyl-isoindens als Biradikalett keineswegs aus.

Besonders interessant erschien nun die Untersuchung des Verhaltens des unsubstituierten Isoinden-Körpers, der in seiner 2-Stellung zwei Wasserstoffatome (die aufgrund ihrer leichten Verschiebbarkeit Ursache zahlreicher Umlagerungsreaktionen sein können), enthält, da hierbei zumindest ein weiterer Hinweis für die—noch nicht eindeutig geklärte—Reaktionsweise des Indens gegenüber Philodienen zu erwarten war.

Die Brom-Abspaltung erfolgte wieder nach der beschriebenen Methode unter Anwendung von Dimethyl-formamid als Lösungsmittel.

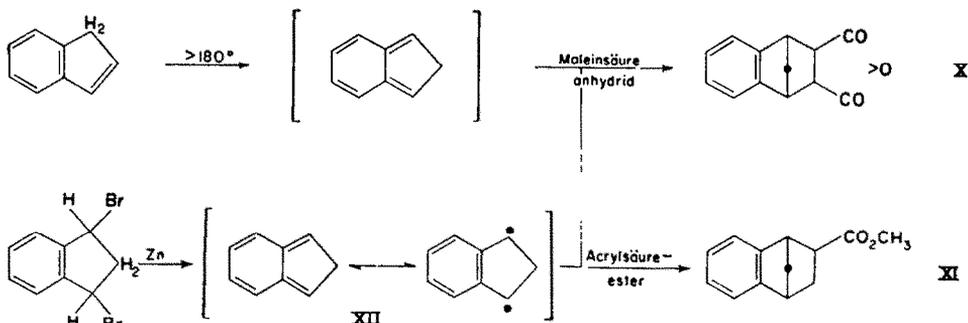
Das resultierende Reaktionsprodukt enthielt neben 35% Polymerisat den Kohlenwasserstoff Inden.

Seine Bildung kann durch eine Wasserstoff-Verschiebung in dem radikalischen Anteil des instabilen Biradikalett IX erklärt werden:



Die Durchführung der Brom-Abspaltung in Gegenwart von Maleinsäure-anhydrid ergab in 47% Ausbeute das bereits bekannte Addukt X. Seine früher beschriebene

Darstellung¹¹ verläuft aus der Addition von Inden mit Maleinsäure-anhydrid bei hoher Reaktionstemperatur, und der Additionsvorgang wurde über eine Isomerisierung des Indens bei hohen Temperaturen zum chinoiden Isoinden formuliert.



Zur weiteren Anwendung der—bisher nur beim Maleinsäure-anhydrid bekannten—1,3-Addition des Indens aus seiner Isoform, wurde die Brom-Abspaltung in Gegenwart von Acrylsäure-methylester durchgeführt. Dabei bildet sich in 20% Ausbeute tatsächlich der 1,4-Endomethylen-tetralin-2-carbonsäure-methylester XI.

Die Ausführung desselben Reaktionsprinzips mit Acetylen-dicarbonsäure-ester sowie Azo-dicarbonsäure-ester als Philodien führte wieder zu keiner Addition. Ähnlich verhält sich das Ergebnis beim Erhitzen von Inden mit Acetylen-dicarbonsäure-ester auf 180°, bei der die Isomerisierung zum chinoiden Isoinden einsetzen sollte.¹² Da hier nach allen bisherigen Erfahrungen eine Diels-Alder-Addition bei dem stark aktivierten *o*-chinoiden Tetraen-System unbedingt eintreten müsste, liegt es nahe anzunehmen, dass das Isoinden nicht als ein echtes chinoides System vorliegt, sondern auch bei Temperaturen über 150°—wie bei der Brom-Abspaltung bei 20°—als ein Biradikalett XII auftritt. Dieser mesomere Zustand scheint jedoch—wie beim *o*-Chino-dimethan sowie 1,3-Diphenyl-2,2-dimethyl-isoinden—einer Diels-Alder Addition mit den letztgenannten Philodien einen erheblichen Widerstand zu leisten, sodass hier Konkurrenzreaktionen den Vorrang haben.

Das vielseitige Verhalten des Indens gegenüber den verschiedenen Philodien ist somit nicht—wie öfters angenommen—auf den Kohlenwasserstoff selbst zurückzuführen, sondern eher auf die verschiedene Additionsweise der Philodiene.

EXPERIMENTELLER TEIL

(1) Brom-Abspaltung in Essigsäure

20 g *ω,ω*-Dibrom-*o*-xylylen¹³ werden in 150 cm³ Eisessig (destilliert über KMnO₄) gelöst und die Lösung innerhalb 6 Stdn. zu 500 cm³ Eisessig und 3 g Zinstaub¹⁴ bei 20° unter kräftigem Rühren eingetropt. Pro Stunde erfolgt eine weitere Zugabe von je 1 g Zinkstaub. Nach Ablauf der Reaktion wird vom überschüssigem Zink abfiltriert und das Filtrat mit 1,2 L Wasser verdünnt, wobei das Reaktionsprodukt als Öl ausfällt. Anschliessend wird ausgeäthert, die ätherische Lösung gereinigt, der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert.

Dabei erhält man zwei Fraktionen:

o-Xylyl (Identifiziert durch Siedepunkt und Brechungsindex) Ausbeute 40%.

¹¹ K. Alder u. F. Pascher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **75**, 1501 (1942).

¹² Wohl verläuft hier -bei niedrigeren Temperaturen- eine Addition nach einem völlig verschiedenen Mechanismus. (M. Dollhausen, Dissertation 1958, Chem. Inst. d. Universität Köln.)

¹³ Darstellung gemäss: E. F. Atkinson, *J. Chem. Soc.* **91**, 1696 (1907).

¹⁴ Der Zinkstaub wird in allen Versuchen erst durch Aufschlännen in einer gesättigten NH₄Cl-Lösung aktiviert.

Sowie α,β -Di-*o*-tolu-äthan. Schmp. 63° (aus Ligroin) Ausbeute 15%.

(Gef.: C, 91·4, 91·5; H, 8·8, 8·7. Ber. für C₁₀H₁₀: C, 91·4; H, 8·6).

Der Rückstand-etwa 40% besteht aus bromfreiem Polymerisat.

(2) *Brom-Abspaltung in Dimethyl-formamid*

20 g Dibromid werden in 100 cm³ Dimethyl-formamid (wasserfrei!) gelöst und die Lösung innerhalb 6 Stdn. zu 500 cm³ Dimethyl-formamid und 3 g Zinkstaub bei 20° unter kräftigem Rühren eingetropf. Pro Stunde erfolgt eine weitere Zugabe von je 1 g Zinkstaub. Nach Ablauf der Reaktion wird vom überschüssigem Zink über Kieselgur abfiltriert, das Filtrat in 1,2 L Wasser, 10 cm konz. HCl sowie 100 cm³ Äther verdünnt und anschliessend mehrmals ausgeäthert. Das in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt besteht aus bromfreiem Polymerisat (ohne destillierbare Bestandteile).

(3) *Addition mit Maleinsäure-anhydrid*

23 g reines Maleinsäure-anhydrid werden in 500 cm³ Dimethyl-formamid gelöst, die Lösung auf 0° gekühlt und unter Rühren 4 g Zinkstaub zugefügt. Dabei tritt unter Erwärmung eine Braunfärbung ein (wahrscheinlich eine Komplex-bildung). Anschliessend wird wieder bei 20° eine Lösung von 20 g Dibromid und 7 g Maleinsäure-anhydrid in 100 cm³ Dimethyl-formamid innerhalb 6 Stdn. zugetropft. Pro Stunde erfolgt eine weitere Zugabe von je 1 g Zinkstaub. Das Reaktionsgemisch wird schliesslich zur Abtrennung vom überschüssigem Zink durch Kieselgur filtriert, in 1,2 L Wasser, 10 cm³ HCl sowie 100 cm³ Äther verdünnt und darauf mehrmals ausgeäthert. Nach Neutralisation und Trocknung (MgSO₄) wird der Äther abdestilliert, wobei das Addukt I kristallin ausfällt.

(Gef.: C, 71·2, 71·1; H, 5·1, 5·1. Ber. für C₁₂H₁₀O₂ C, 71·3; H, 5·0).

Schmp. 189° (aus Essigester) Ausbeute 93%.

(4) *Benzo-cyclo-buten als Ausgangssubstanz für o-Chino-dimethan*

Ein Gemisch von 1,2-Dibrom-benzo-cyclobuten sowie 1,2-Dijod-benzo-cyclobuten wurde nach der Vorschrift von Cava¹⁵ dargestellt.

Schmp. 48° (IX aus Eisessig, IX aus Ligroin).

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes werden 50 g Di-halogenid in 500 cm³ wasserfreiem Tetra-hydro-furan gelöst und bei 60° zu 200 cm³ Tetra-hydro-furan und 20 g LiAlH₄ (grosser Überschuss erforderlich) innerhalb 5 Stdn. unter Rühren zugetropft. Anschliessend erhitzt man zwei Stdn. unter Rückfluss und zersetzt danach den LiAl-Komplex durch Zugabe der äquivalenten Menge Wasser bei 10°. Der anorganische Niederschlag lässt sich leicht abfiltrieren, sodass das Filtrat direkt im Halbvakuum eingeengt werden kann. Der Rückstand enthält neben dem Kohlenwasserstoff noch Wasser und Tetra-hydro-furan. Deshalb wird wenig Wasser zugegeben, viermal ausgeäthert und der Extrakt in üblicher Weise aufgearbeitet; die erste Destillation des gewonnenen Benzo-cyclobutens erfolgt über Natrium.

Sdp.₁₆₀: 97° (Drehband), Identifizierung durch Vergleich der charakteristischen I.R.-Bande mit authentischem Produkt.

(Gef.: C, 92·2, 92·0; H, 7·8, 7·9. Ber. für C₈H₆: C, 92·3; H, 7·7).

Addition mit Maleinsäure-anhydrid. 5 g Benzo-cyclobuten werden zusammen mit 6 g Maleinsäure-anhydrid in 10 cm³ Benzol ca. 24 Stdn. in einem Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach Abkühlung kristallisiert das Addukt I in groben Nadeln aus.

Schmp. 189° (aus Essigester) Ausbeute 80%.

(Gef.: C, 71·2, 71·3; H, 5·2, 5·1. Ber. für C₁₂H₁₀O₂: C, 71·3; H, 5·0).

Der Mischschmelzpunkt mit dem *o*-Chino-dimethan-Addukt sowie mit einem authentischen Produkt¹⁶ ergibt keine Depression.

Eine Addition des Benzo-cyclobutens mit Azo-dicarbonsäure-dimethylester findet bei 150–180° nicht statt.¹⁶

(5) *Addition mit Acrolein. Bildung von Tetralin-2-aldehyd*

20 g frisch destilliertes Acrolein werden in 500 cm³ Dimethyl-formamid gelöst und 3 g Zinkstaub zugefügt. Zu diesem Gemisch wird bei 20° unter Rühren eine Lösung von 20 g *o*-Dibrom-xylylen in

¹⁵ M. P. Cava, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 1701 (1957).

¹⁶ Bei der Abspaltung des Halogens aus dem 1,2-Dihalogen-benzo-cyclobuten durch Zink in Gegenwart von Maleinsäure-anhydrid—wie unter (3) beschrieben—tritt lediglich eine Dimerisierung des intermediär gebildeten Benzo-cyclobutadiens¹⁵ ein.

100 cm³ Dimethyl-formamid innerhalb 6 Stdn. eingetropt und weiter verfahren, wie unter (3) beschrieben. Der unter Stickstoff destillierte Aldehyd ist oxydabel und wird in Form stabiler Derivate charakterisiert.

Ausbeute des Tetralin-2-aldehyd: 40% (gelbes Öl).

Semicarbazon. Schmp. 194° (aus Methanol).

(Gef.: C, 67·0, 66·9; H, 7·2, 7·2. C₁₂H₁₆N₂O entspr.: C, 66·3; H, 7·0).

Phenylhydrazon. Schmp. 174° (aus Essigester).

(Gef.: C, 82·5, 82·2; H, 7·6, 7·7. C₁₇H₁₈N₂ entspr.: C, 81·6; H, 7·3).

Der Destillationsrückstand besteht aus Polymerisat.

(6) *Addition mit Acrylsäure-methylester. Bildung von Tetralin-2-carbonsäure-methylester*

Arbeitsweise wie unter (5) beschrieben. Das isolierte Addukt ist ein farbloses, stark nach Eukalyptus riechendes Öl. Sdp._{0.03}: 70°. Ausbeute: 60%.

(Gef.: C, 75·8; H, 7·4. C₁₂H₁₄O₂ entspr.: C, 75·8; H, 7·4).

Die Dehydrierung des Adduktes zum Naphthalin-β-carbonsäure-methylester erfolgt mit der für 4 H äquivalenten Menge Schwefel bei 190°. Nach Beendigung der Schwefelwasserstoff-Entwicklung wird das kristalline Produkt i. Vak. destilliert und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 75°. Im Gemisch mit einem authentischen Produkt erfolgt keine Schmelzpunkterniedrigung.

(7) *Addition mit Acryl-nitril. Bildung von Tetralin-2-nitril*

Arbeitsweise wie unter (5) beschrieben. Sdp._{0.18}: 92°. Das Destillat kristallisiert spontan. Schmp. 55° (aus Ligroin u. Essigester). Ausbeute: 80%.

(Gef.: C, 84·2, 84·4; H, 7·2, 7·3. C₁₁H₁₁N entspr.: C, 84·0; H, 7·1).

Weitere Belegung durch U.V.-sowie I.R.-Spektrum.

(8) *Addition mit Cyclopentadien. Bildung von 5,6-Benzo-4,7-dihydro-inden (II)*

Arbeitsweise wie unter (5) beschrieben. Sdp.₃: 98°. Ausbeute 40%.

(Gef.: C, 92·0, 92·1; H, 8·4, 8·3. C₁₂H₁₄ entspr. C, 91·7; H, 8·3).

Weitere Belegung durch U.V.- und I.R.-Spektrum sowie partielle Hydrierung.

(9) *Darstellung des 1,3-Diphenyl-2,2-dimethyl-1,3-dibrom-indan (III)*

20 g 2,2-Dimethyl-indandion-1,3 (hergestellt nach der Vorschrift von Wislicenus¹⁷) werden in 100 cm³ Äther gelöst und bei 0° zu einem 4-mol-äquivalenten (zweifacher Überschuss) Brom-benzol-Grignard in 800 cm³ Äther unter kräftigen Rühren eingetropt. Der Grignard-Komplex fällt als roter Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wird danach noch 1 Stde. unter Rückfluss erhitzt und anschliessend in üblicher Weise aufbereitet. Schmp. unscharf bei 111° (aus Methanol) Ausbeute: 70%.

20 g des gewonnenen Dicarbinols werden in 100 cm³ Chloroform gelöst und die Lösung unter Rühren zu 500 cm³ Chloroform und 20 g Phosphor-tribromid (Überschuss) bei 35° getropft. Darauf erwärmt man 2 Stdn. auf 60°. Die überschüssige Menge PBr₃ wird durch Wasser zersetzt. Nach Reinigung der Chloroform-Lösung destilliert man das Lösungsmittel ab; dabei fällt das Dibromid III kristallin aus.

Blassgelbe Nadeln, Schmp. 85° (aus Ligroin). Ausbeute: 80%.

(Gef.: C, 60·8; H, 4·5. C₂₃H₂₀Br₂ entspr.: C, 60·6; H, 4·4).

Bromabspaltung in Dimethyl-formamid. 10 g des Dibromids werden in 100 cm³ Dimethyl-formamid gelöst und innerhalb 7 Stdn. bei 40° zu 200 cm³ Dimethyl-formamid und 3 g Zinkstaub unter kräftigem Rühren eingetropt. Darauf verdünnt man zur Isolierung des Reaktionsproduktes nach Abtrennung vom überschüssigem Zink in 1 L Wasser, 5 cm³ HCl sowie 100 cm³ Äther und schüttelt anschliessend mehrfach mit Äther aus. Der Extrakt weist anfangs eine intensiv blau-grüne Fluoreszenz auf, die jedoch nach der Reinigung des Extraktes mit Wasser innerhalb kurzer Zeit verschwindet.

Zur Isolation des gebildeten 1,3-Diphenyl-2,2-dimethyl-indanol-1 (V) wird der Äther abdestilliert, wobei ein farbloses kristallines Produkt ausfällt, dessen Zusammensetzung des Carbinols V entspricht: Schmp.: 180° (aus Methanol). Ausbeute: 75%.

Gef.: C, 87·8, 88·0; H, 7·4, 7·4. C₂₃H₂₂O entspr.: C, 87·9; H, 7·1).

¹⁷ W. Wislicenus, *Liebigs Ann.* **252**, 86 (1889).

(10) *Addition mit Maleinsäure-anhydrid. Bildung von 1,4-Diphenyl-1,4-endo (dimethyl) methylen-tetralin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid (VI)*

Die Ausführung der Addition erfolgt in derselben Weise wie unter (3) beschrieben. Die bei der Aufbereitung anfallende ätherische Lösung wird eingeeengt und der Rückstand in Ligroin aufgenommen. Nach Anreiben in Essigester fällt das Addukt aus. Schmp.: 344°. Ausbeute: 78%.

(Gef.: C, 82.0, 82.0; H, 5.4, 5.4. $C_{27}H_{20}O_3$ entspr.: C, 82.6; H, 5.1).

(11) *Brom-bspaltung mit Zink-amalgam. Bildung von 1,3-Diphenyl-2,2-dimethyl-iso-inden (IV)*

Unter kräftigem Rühren wird 100 g reines Quecksilber, 120 cm³ Toluol, 8 g Zink und 10 g Dibromid in Stickstoff auf 100° erhitzt, wobei sich zunächst das Zink in Quecksilber löst. Durch das Turbinieren in Toluol wird bald aus dem Amalgam Zink-durch seine extrem hohe Dispersion stark aktiviert-abgeschieden, welches aus dem Dibromid das Halogen abspaltet. Nach 10 Stdn. wird mit 2 g A-Kohle geschüttelt und über Kieselgur filtriert. Man zieht das Lösungsmittel unter Luftausschluss ab und destilliert den Kohlenwasserstoff IV i. Hochvak. Dabei erhält man ein hochviskoses gelbes Öl mit starker grünblauer Fluoreszens. Sdp. 8×10^{-4} : 145°. Ausbeute: 90%.

Nach mehrtägiger Aufbewahrung unter Luftabschluss polymerisiert IV zu einem farblosen amorphen Pulver, welches in Äther unlöslich ist.

(Gef.: C, 93.4, 93.5; H, 6.7, 6.7. $(C_{23}H_{20})_x$ entspr.: C, 93.2; H, 6.8).

In Gegenwart von Luft bildet sich ein Produkt der Zusammensetzung $C_{38}H_{20}O$. Schmp.: 68°

Addition von IV an Maleinsäure-anhydrid (VI). 3 g des Kohlenwasserstoffes IV und 1.5 g Maleinsäure-anhydrid werden in 15 cm³ Benzol 8 Stdn. auf ca. 55° erhitzt. Beim Abkühlen fällt das Addukt vom Schmp. 344° kristallin aus. Ausbeute 98%. (Die Addition erfolgt auch innerhalb 30 Stdn. bei 25°). Der Mischschmelzpunkt mit dem unter (10) beschriebenen Addukt ergibt keine Depression.

Die Untersuchung des U.V.-Spektrums von VI weist auf isolierte Phenyl-gruppen hin, was einer Addition aus der Isoform entspricht.

(12) *Darstellung des 1,2,2,3-Tetramethyl-1,3-dibrom-indan*

Ausgehend vom 2,2-Dimethyl-indandion-1,3¹⁷ wird durch eine Grignard-Reaktion mit Methylbromid das Tetramethyl-indandiol erhalten, welches mit Phosphor-tribromid umgesetzt das gewünschte Dibromid ergibt. Seine *Brombspaltung* wird wieder nach dem Verdünnungsprinzip mit Zinkstaub in Dimethyl-formamid in beschriebener Weise durchgeführt. Als Reaktionsprodukt lässt sich nur bromfreies Polymerisat isolieren.

(13) *Darstellung des 2,2-Dimethyl-1,3-dibrom-indan*

Dimethyl-indandion¹⁷ wird in Äther mit $LiAlH_4$ (10% Überschuss) unter üblichen Bedingungen zum 2,2-Dimethyl-indan-diol-1,3 reduziert und das Dicarbinol in der unter (9) beschriebenen Methode mit Phosphortribromid in Chloroform umgesetzt.

Der nach Einengen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand ist i. Vak. destillierbar.

Farbloses Öl. Sdp._{0.5}: 112°.

(Gef.: C, 43.4, 43.7; H, 4.2, 4.2. $C_{11}H_{18}Br_2$ entspr.: C, 43.4; H, 4.0).

Brom-Abspaltung. Hier wird wieder dieselbe Methode wie unter (2) beschrieben angewendet. Die glatt verlaufende Reaktion ergibt bromfreies Polymerisat.

(14) *Addition mit Maleinsäure-anhydrid. Bildung von 1,4-Dimethyl-1,4-endo-methylen-tetralin-2,3-dicarbonsäure-anhydrid (VII)*

Reaktion mit 20 g Maleinsäure-anhydrid und 25 g Dibromid wie unter (3) angegeben. Das isolierte Addukt VII wird aus Essigester kristallisiert.

Schmp. 114°. Ausbeute: 75%.

(Gef.: C, 74.3, 74.6; H, 6.0, 6.0. $C_{15}H_{14}O_3$ entspr.: C, 74.4; H, 5.8).

(15) *Brom-Abspaltung in Essigsäure*

15 g Dibromid werden in 100 cm³ Eisessig (über $KMnO_4$ destilliert) gelöst und die Lösung innerhalb 5 Stdn. zu 300 cm³ Eisessig und 3 g Zinkstaub bei 30° unter Rühren eingetropt. Pro Stunde erfolgt eine weitere Zugabe von je 1 g Zinkstaub. Die unter (1) beschriebene Aufbereitung ergibt

einen öligen Rückstand aus dem man durch Vak.-Destillation das 1-Acetoxy-2,2-dimethyl-indan (VIII) (Sdp._{0.2}: 74°) in 35% Ausbeute gewinnt.

(Gef.: C, 76.5, 76.4; H, 8.0, 7.9. C₁₈H₁₆O₂ entspr.: C, 76.4; H, 7.9).

(16) *Darstellung des 1,3-Dibrom-indan*

Das 1,3-Indandion¹⁸ (50 g) wird in 100 cm³ Tetrahydro-furan (wasserfrei durch Natrium) gelöst und diese Lösung unter Rühren bei 10° zu der äquivalenten Menge (+ 15% Überschuss) LiAlH₄ in 1 L Tetrahydro-furan innerhalb drei Stdn. eingetropt. Danach lässt man noch 4 Stdn. bei 20° weiterrühren. Der LiAl-Komplex wird in üblicher Weise hydrolysiert und das anfallende Diol als Kristallisat isoliert.

Zur Gewinnung des Dibromids wird das 1,3-Indandiol wieder mit Phosphortribromid in der unter (9) beschriebenen Weise umgesetzt.

Schmp.: 110° (aus Ligroin).

(Gef.: C, 39.2, 39.2; H, 3.3, 3.1. C₉H₈Br₂ entspr.: C, 39.2; H, 2.9).

(17) *Brom-Abspaltung*

20 g des Dibromids werden in 80 cm³ Benzol (wasserfrei) gelöst und bei 40° zu 100 g 8-proz. Zinkamalgame in 120 cm³ Benzol unter kräftigem Rühren eingetropt. Nach 5 Stdn. schüttelt man zur Abtrennung des feindispersen anorganischen Niederschlages mit A-Kohle und nützt über Kieselgur ab. Aus dem farblosen Filtrat zieht man das Lösungsmittel langsam über eine Kolonne ab und reinigt den Rückstand durch Vakuumdestillation über Natrium. Der farblose (ungesättigte) Kohlenwasserstoff erweist sich als Inden. Der Rückstand besteht aus Polymerisat.

(Gef.: C, 92.3, 92.0; H, 6.9, 7.1. Ber. für C₉H₈: C, 93.1; H, 6.9).

Eine zusätzliche Identifikation erfolgte durch Vergleich des Brechungsindexes.

(18) *Addition mit Maleinsäure-anhydrid*

Die Reaktion wird wie unter (3) beschrieben mit 25 g Maleinsäure-anhydrid und 10 g Dibromid durchgeführt.

Das gewonnene Addukt-1,4-Endomethylen-tetralin-2,3-dicarbonensäure-anhydrid (X) wird aus Ligroin-Essigester umkristallisiert.

Schmp. 187°. Ausbeute: 47%.

(Gef.: C, 72.8, 72.9; H, 4.9, 4.9. Ber. für C₁₈H₁₀O₃: C, 72.9; H, 4.7).

Die Aufbereitung des öligen Rückstandes ergibt neben wenig bromfreiem Polymerisat in etwa 40% Ausbeute Inden.

Der Mischschmelzpunkt von X mit einem Präparat anderer Herkunft (Inden u. Maleinsäure-anhydrid auf 180° im Autoklaven erhitzt) ergibt keine Schmelzpunkt-depression. Ihre Spektren stimmen ebenfalls überein.

(19) *Addition mit Acrylsäure-methylester. Bildung von 1,4-Endomethylen-tetralin-2-carbonsäure-methylester (XI)*

Mit demselben Verfahren wie unter (6) beschrieben, werden 10 g des Dibromids und 30 g Acrylsäure-ester reagiert und das Addukt in üblicher Weise isoliert. Bei der Destillation gewinnt man neben überschüssigem Acrylsäure-ester Inden in etwa 60% Ausbeute sowie als letzte Fraktion das Addukt XI als blassgelbes Öl von Sdp._{0.18}: 59°.

(Gef.: C, 76.4, 76.6; H, 7.1, 7.1. C₁₈H₁₈O₂ entspr.: C, 76.4; H, 7.9).

Das Spektrum des gesättigten Adduktes weist analog X auf einen Benzol-Kern hin, was einer Addition aus der Isoform des Indens entspricht.

¹⁸ W. O. Teeters, *J. Amer. Chem. Soc.* 55, 3026 (1933).