

äther umkristallisiert. Schmp. 220°. Der Misch-Schmp. mit auf anderem Wege gewonnenem VIII war ohne Depression.

*Silbersalz von II:* Ca. 10 g XII wurden in 80 ccm 1 n NaOH 20 Min. auf 80° erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit Salpetersäure gerade angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt. Das Filtrat vom Halogensilber-Niederschlag wurde mit Ammoniak gerade neutralisiert. Bei Erreichung des Neutralpunktes fiel das Silbersalz von II aus. Es wurde durch Auflösen in verd. Salpeteräure und anschließende Neutralisation mit Ammoniak umgefällt. Zers.-P. 170–174°.

$\text{AgC}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (257.0) Ber. Ag 41.97 Gef. Ag 41.30, 40.76

HERMANN STETTER und ARTUR REISCHL

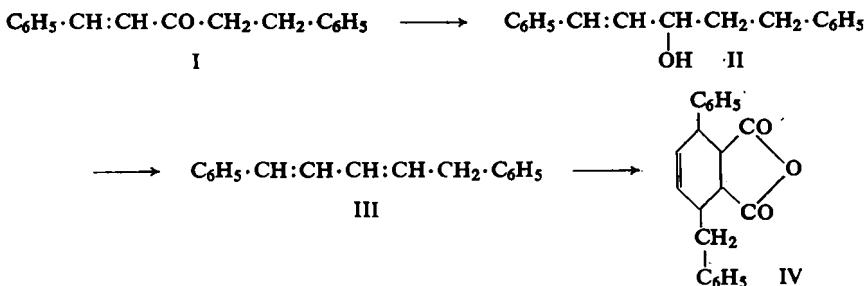
**Zur Kenntnis der Dehydratisierung von  
1.5-Diphenyl-penten-(1)-ol-(3)**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. November 1959)

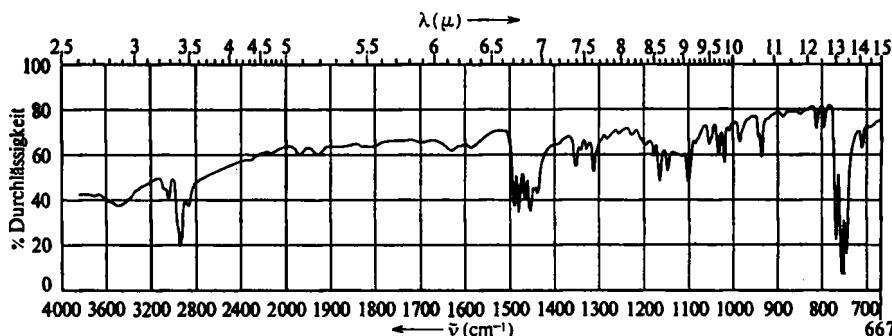
1.5-Diphenyl-penten-(1)-ol-(3), durch Lithiumalanat-Reduktion von 1.5-Diphenyl-penten-(1)-on-(3) erhalten, wurde mittels Kaliumhydrogensulfats in 1.5-Diphenyl-pentadien-(1.3) übergeführt. Die Dehydratisierung mit Polyphosphorsäure ergab neben Tetrahydro-1.2-benzofluoren einen kristallinen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich 1.1'-Spirobiindan. Die Struktur des 2.3;6.7-Dibenzo-bicyclo[3.3.1]nonadiens-(2.6) konnte durch Synthese dieses Kohlenwasserstoffs ausgeschlossen werden.

Ausgehend von 1.5-Diphenyl-penten-(1)-on-(3) (I), dessen Herstellung verbessert wurde, ergab die Lithiumalanat-Reduktion 1.5-Diphenyl-penten-(1)-ol-(3) (II). Aus II wurde durch Wasserabspaltung mittels Kaliumhydrogensulfats 1.5-Diphenyl-pentadien-(1.3) (III) erhalten, das mit Maleinsäure-anhydrid das Addukt IV ergab.



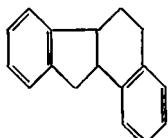
Überraschend war das Ergebnis der Einwirkung von Polyphosphorsäure auf II. Neben flüssigen Anteilen wurde ein kristalliner Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$  vom Schmp.

120—121° erhalten. Da Doppelbindungen nicht nachweisbar sind, und das IR-Spektrum die für die Orthosubstitution am Benzolkern charakteristischen Banden bei

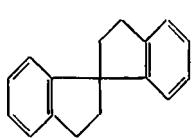


IR-Spektrum des 1.1'-Spirobiindans, gepreßt in KBr, aufgenommen mit Perkin-Elmer, Mod. 21

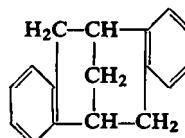
750/cm und 1100/cm zeigt, während die für die aromatische Mono- und Trisubstitution charakteristischen Banden fehlen, erscheinen für diesen Kohlenwasserstoff die Strukturen V, VI und VII möglich.



V



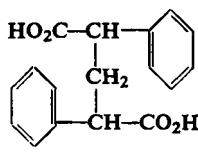
VI



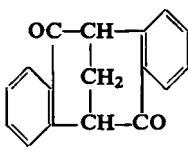
VII

Das bereits beschriebene Tetrahydro-1,2-benzofluoren (V)<sup>1)</sup> läßt sich durch Dehydrierung mit Selen in 1,2-Benzofluoren überführen. Da V ein Öl ist und andererseits unsere Dehydrierungsversuche den Kohlenwasserstoff unverändert zurücklieferten, muß die Struktur V ausgeschlossen werden. Dagegen konnte V aus den flüssigen Anteilen der Polyphosphorsäurebehandlung in geringen Mengen erhalten werden, die durch Vergleich der IR-Spektren und Dehydrierung identifiziert wurden.

Die Struktur des 2,3;6,7-Dibenzobicyclo[3.3.1]nonadien-(2,6) (VII) konnte dadurch ausgeschlossen werden, daß es gelang, diesen Kohlenwasserstoff durch eine übersichtliche Synthese zu erhalten. Als Ausgangsmaterial der Synthese diente  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl-glutarsäure (VIII), die mittels Schwefelsäure zu 2,3;6,7-Dibenzobicyclo[3.3.1]nonadien-(2,6)-dion-(4,8) (IX) cyclisiert wurde. Die Wolff-Kishner-Reduktion dieses Diketons ergab den Kohlenwasserstoff VII vom Schmp. 78°.



VIII

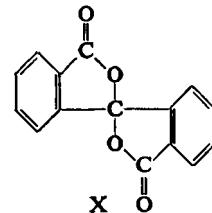


IX

VII

<sup>1)</sup> J. W. COOK und C. L. HEWETT, J. chem. Soc. [London] 1934, 365.

Weitere Anhaltspunkte für die Struktur des in Frage kommenden Kohlenwasserstoffes lieferte der oxydative Abbau. Der Kohlenwasserstoff erwies sich gegenüber Oxydationsmitteln als sehr resistent. Erst durch Permanganat-Oxydation bei 165° im Einschlußrohr gelang es, ein kristallisiertes Oxydationsprodukt zu erhalten, das sich auf Grund des Schmelzpunktes und des Vergleichs der IR-Spektren als identisch mit dem Dilacton der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2') (X) erwies. Das Auftreten dieses Abbauproduktes macht zusammen mit dem Ergebnis der Auswertung des IR-Spektrums und dem Ausschluß der Strukturen V und VII die Struktur des 1,1'-Spirobiindans (VI) für den in Frage kommenden Kohlenwasserstoff sehr wahrscheinlich.



Den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen und Uerdingen, danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**1,5-Diphenyl-penten-(1)-on-(3) (I):** Durch die folgende Vorschrift konnte die Ausbeute gegenüber der Lit.-Vorschrift<sup>2)</sup> erheblich verbessert werden. In einem 2-l-Erlenmeyer-Weithalskolben mit Rührer versetzt man eine auf 20–25° gehaltene Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser und 400 ccm Äthanol unter Rühren innerhalb von 5 Min. tropfenweise mit der Hälfte einer Mischung aus 46.5 g *Benzylacetone* (hergestellt durch Katalyt. Hydrierung von Benzalacetone mittels Raney-Nickels in Tetrahydrofuran-Lösung) und 33.5 g *Benzaldehyd* (frisch dest.). Nach 15 Min. läßt man die zweite Hälfte der Mischung innerhalb von 15 Min. zutropfen und röhrt 12 Stdn. lang. Das Kondensationsprodukt fällt meist als schwach gelb gefärbter Niederschlag aus. Bleibt die Fällung aus, so kühlte man gegen Ende der Reaktionszeit auf 5–10° ab. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit sehr verd. Salzsäure und schließlich wieder mit viel Wasser gewaschen. Nach dem Abpressen zwischen Filterpapier trocknet man im Exsikkator über Diphosphorpentoxid. Ausb. 67 g (88.5% d. Th.), Schmp. 51–53°.

Das Produkt eignet sich ohne weitere Reinigung für die Weiterverarbeitung.

**1,5-Diphenyl-penten-(1)-ol-(3) (II):** In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer löst man 126 g gewichtskonstant getrocknetes I in 660 ccm absol. Benzol und gibt 440 ccm absol. Äther hinzu. Nach Kühlung im Eisbad versetzt man unter Röhren mit einer Lösung von 5.75 g Lithiumalanat in 150 ccm absol. Äther. Die Zugabe soll so schnell wie möglich erfolgen, ohne daß es zum Sieden des Reaktionsgemisches kommt. Nach 2 Min. läßt man vorsichtig 11 ccm einer gesättigten währ. Ammoniumchloridlösung zutropfen und röhrt weitere 20 Min. bei Raumtemp. Der Niederschlag wird abgesaugt und dreimal mit heißem Benzol extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden mit Wasser neutral gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols fraktioniert man den Rückstand i. Vak., wobei man durch Verwendung einer zweckmäßigen Destillationsapparatur Überhitzungen vermeidet. Das Destillat, Sdp. 0.001 152–154°, erstarrt beim Anreiben kristallin. Schmp. 45–50°. Ausb. 110.5 g (89% d. Th.). Aus Ligroin Schmp. 53–53.5°. Zur Vermeidung von Autoxydation empfiehlt sich Aufbewahrung unter Stickstoff und Ausschluß von Licht.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O (238.3) Ber. C 85.67 H 7.61 Gef. C 85.56 H 7.80

<sup>2)</sup> C. HARRIES und F. GOLLNITZ, Liebigs Ann. Chem. 330, 233 [1904].

**1,5-Diphenyl-pentadien-(1,3) (III):** Das durch Hochvakuumdest. gereinigte **II** wird mit 10 Gewichtsprozent Kaliumhydrogensulfat in einer Dest.-Apparatur unter Wasserstrahlvakuum mit Hilfe eines Metallbades langsam erhitzt. Die bei 201–203°/12 Torr übergehende Hauptfraktion ist ein schwach gelbes, viskoses Öl, aus dem sich im Kühlschrank innerhalb eines Tages das Dien **III** in farblosen Kristallen abscheidet. Die Kristalle werden abgesaugt und die ölichen Anteile nochmals mit 5 Gew.-% KHSO<sub>4</sub> wie oben destilliert. Man impft das Destillat mit **III** und läßt mindestens einen Tag unter Stickstoff im Kühlschrank stehen. Die scharf abgesaugten Kristalle werden mit kleinen Mengen –70° kalten Petroläthers gewaschen. Ausb. 35% d. Th., Schmp. 33–35°. Für die weitere Reinigung kann aus Petroläther durch langsames Abkühlen auf –80° umkristallisiert werden. Da der Kohlenwasserstoff sehr autoxydabel ist, muß er unter Stickstoff und Ausschluß von Licht aufbewahrt werden.

$C_{17}H_{16}$  (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.05 H 7.17

**3-Phenyl-6-benzyl-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrid (IV):** Auf einem Dampfbad wird ein molares Gemisch von **III** und **Maleinsäure-anhydrid** unter Rühren mit einem Glasstab zum Schmelzen gebracht. Nach 15 Min. löst man die Schmelze in heißem Li-groin, aus dem sich das Reaktionsprodukt in praktisch quantitat. Ausbeute abscheidet. Schmp. 132–132.5°.

$C_{21}H_{18}O_3$  (318.4) Ber. C 79.22 H 5.70 Gef. C 79.36 H 5.68

**Polyphosphorsäure-Behandlung von 1,5-Diphenyl-penten-(1)-ol-(3) (II):** In einem 100-ccm-Rundkolben werden 35 g **II** mit 7 g Polyphosphorsäure ( $P_2O_5$ -Gehalt 80–85%)<sup>3)</sup> angeteigt, wobei Violettfärbung und Erwärmung auftritt. Nun versieht man den Reaktionskolben mit einem Dest.-Aufsatz, evakuiert bis 12 Torr und erhitzt langsam im Metallbad bis 170°. Bei dieser Temp. beläßt man 30 Min. und steigert nach Wechseln der Vorlage die Temp. des Bades. Bei 189–192°/12 Torr erhält man als Hauptfraktion ein gelbes Öl mit blauvioletter Fluoreszenz. Gegen Ende geht ein etwas stärker gefärbtes Destillat über, das im Kühler bereits farblose Kristalle abscheidet. Die Metallbad-Temp. wird bis 250° gesteigert. Aus der Hauptfraktion kristallisiert der größte Teil des Kohlenwasserstoffs beim Anreiben aus. Die Kristallisation läßt sich durch eintägiges Aufbewahren im Kühlschrank vervollständigen. Die vom Öl getrennten Kristalle werden aus wenig Eisessig umkristallisiert. Eine weitere Reinigung kann durch Sublimation i. Vak. bei 100–110°/12 Torr erfolgen. Ausb. an **1,1'-Spirobiindan (VI):** 6.5–8.6 g (20–25% d. Th.), Schmp. 120.5–121° (unter Sublimation); 115–115.5° (i. zugeschm. Röhrchen).

$C_{17}H_{16}$  (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.72 H 7.51

Mol.-Gew. 205 (nach RAST in Campher)

Die ölichen Anteile (9.8–11.8 g) werden in Petroläther gelöst, ca. 50 mal mit kleinen Mengen konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt und mehrfach fraktioniert. Man erhält ein farbloses Öl vom Sdp.<sub>13</sub> 178°, dessen IR-Spektrum mit dem des **Tetrahydro-1,2-benzofluorens (V)**<sup>1)</sup> identisch war. Außerdem gelang mittels Selendehydrierung die Überführung in 1,2-Benzofluoren.

$C_{17}H_{16}$  (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.54 H 7.56

**Oxydativer Abbau von VI:** 2 g **VI** und 20 g Kaliumpermanganat werden innig verrieben und nach Zugabe von 50 ccm Wasser 22 Stdn. im Bombenrohr auf 165° erhitzt. Das erkalte Reaktionsgemisch wird mit 150 ccm Wasser digeriert und filtriert. Der Rückstand wird noch dreimal mit je 50 ccm Wasser, dem etwas Alkali zugegeben wurde, heiß extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden nun mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt und i. Vak. weitgehend eingeeengt. Die konz. Lösung wird dann mit Äther erschöpfend perforiert. Den Äther-Rückstand löst man in möglichst wenig Äthanol und gibt das gleiche Volumen konz.

<sup>3)</sup> Herst. nach F. UHLIG, Angew. Chem. 66, 435 [1954].

Salzsäure hinzu. Das *Dilacton der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.2')* (X) fällt nach längerem Erhitzen in geringer Menge aus. Die Kristallisation tritt gelegentlich auch erst nach etwa 2-tägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur ein. X wird am besten durch Sublimation i. Hochvak. gereinigt. Schmp. 212°. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der IR-Spektren der Substanz und einer synthetischen Probe des Dilactons<sup>4)</sup>. 1.4 g des eingesetzten Kohlenwasserstoffes werden unverändert zurückgewonnen.

2,3;6,7-Dibenzo-bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6)-dion-(4.8) (IX): 5.7 g *a.a'-Diphenyl-glutar-säure*<sup>5)</sup> werden auf dem Dampfbad in 20 ccm konz. Schwefelsäure unter Röhren gelöst und 30 Min. bei 85° gehalten. Das auf 0° abgekühlte, rote Reaktionsgemisch läßt man darauf langsam in 200 ccm Eiswasser unter Röhren eintropfen. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und in Benzol gelöst. Die Benzol-Lösung wird mehrfach mit 3-proz. Natronlauge extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols kristallisiert man den Rückstand aus Äthanol/Wasser um. Ausb. 4.6 g (86.5% d. Th.), Schmp. 149–150°.

$C_{17}H_{12}O_2$  (248.3) Ber. C 82.24 H 4.87 Gef. C 82.00 H 4.89

*Dioxim von IX*: 1 g IX wird mit 2 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* und 8 g gepulvertem Kaliumhydroxyd in 40 ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf gibt man 200 ccm Wasser hinzu und säuert mit Salzsäure an. Das ausgefallene Dioxim wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. quantitativ, Schmp. 262°.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$  (278.3) Ber. N 10.07 Gef. N 9.89

2,3;6,7-Dibenzo-bicyclo[3.3.1]nonadien-(2.6) (VII): 2.5 g IX werden mit 25 ccm Methanol und 4 ccm 85-proz. *Hydrazin* versetzt und nach Zugabe einer Lösung von 1.5 g Natrium in 20 ccm Methanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann im zugeschmolzenen Rohr 18 Stdn. auf 210–225° erhitzt. Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres filtriert man die Lösung von geringen Mengen unveränderten Hydrazons ab und engt das Filtrat bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 50 ccm Wasser versetzt, die unlöslichen Anteile werden auf der Nutsche gesammelt. Man wäscht mehrfach mit Wasser, trocknet und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 1.25 g (56.6% d. Th.), Schmp. 78–79°.

Bei der Durchführung der Wolff-Kishner-Reduktion in Diäthylenglykol konnte der Kohlenwasserstoff nur in sehr geringen Ausbeuten erhalten werden.

$C_{17}H_{16}$  (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.41 H 7.54

<sup>4)</sup> J. WISLICENUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2179 [1887]; J. v. BRAUN, G. MANZ und R. REINSCH, Liebigs Ann. Chem. **468**, 290 [1929].

<sup>5)</sup> Herst. nach N. ZELINSKY und M. FELDMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 3290 [1889].