

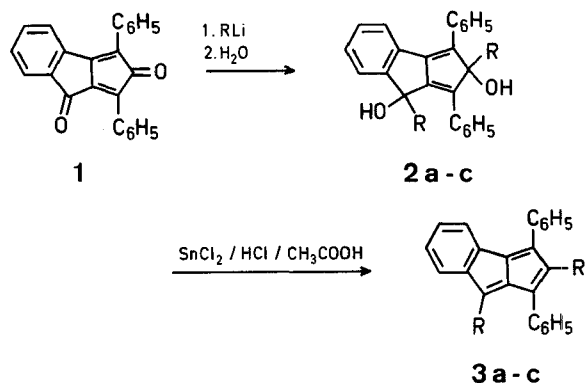
Reaktionen mit Cyclopentadienonen XX*

Eine verbesserte Synthese von tetrasubstituierten Benzopentalenen

Walter RIED und Hans-Jochen SCHAEFER

Institut für Organische Chemie der Universität, D-6 Frankfurt

Aus „Indanocyclon“ (1)¹ ließ sich über mehrere Stufen 1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6-benzo-pentalen (3a) herstellen². Es gelang uns, diese Synthese zu verkürzen und weitere Benzopentalene zu erhalten. „Indanocyclon“ (1) wird mit Phenyl-lithium, 4-Methyl-phenyl-lithium oder Naphthyl-lithium umgesetzt. Nach der Hydrolyse erhält man die entsprechenden 2,8-Dihydroxy-1,3-diphenyl-2,8-diaryl-2,8-dihydro-⟨cyclopenta-[a]-indene⟩ (2a-c). Diese cyclischen Dirole werden durch monovalente Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure/Eisessig in die entsprechenden 1,3-Diphenyl-2,8-diaryl-⟨cyclopenta-[a]-indene⟩ (1,3-Diphenyl-2,4-diaryl-5,6-benzo-pentalene; 3a-c) umgewandelt^{3,4}:



Tab. 1. Aus „Indanocyclon“ (1) erhaltene 2,8-Dihydroxy-1,3-diphenyl-2,8-diaryl-2,8-dihydro-⟨cyclopenta-[a]-indene⟩ (2) und aus 2 erhaltene 1,3-Diphenyl-2,8-diaryl-⟨cyclopenta-[a]-indene⟩ (substituierte Benzopentalene; 3)

R	Verbindungen 2		Verbindungen 3	
	Ausbeute [% d. Th.]	F.	Ausbeute [% d. Th.]	F.
a	53	203–205°	100	238°
b	51	213°	100	249°
c	17	258°	100	243–244°

2,8-Dihydroxy-1,3-diphenyl-2,8-diaryl-2,8-dihydro-⟨cyclopenta-[a]-indene⟩ (2a-c): Die verwendete Aryl-lithium-Verbindung (RLi) wird aus dem betreffenden Brom-aromaten (0,1 Mol) und Lithium (1,74 g, 0,25 g-Atom) in absol. Äther (100 ml) unter Stickstoff bereitet. Zu dieser Lösung läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von „Indanocyclon“ (1; 6,68 g, 0,02 Mol) in absol. Benzol (450 ml) tropfen. Die violette Farbe der Lösung schlägt nach Gelbgrün um. Man rührt noch 2 Stunden bei Raumtemperatur und 1 Stunde bei 40°. Dann wird unter Stickstoff

filtriert, das Filtrat gekühlt (Eis/Kochsalz) und vorsichtig mit 300 ml Eiswasser hydrolysiert. Die Temperatur darf 10° nicht übersteigen. Nach Neutralisation mit 2 n Essigsäure wird die organische Phase abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Benzol wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in heißem Benzol (250 ml) erneut gelöst. Nach Zugabe des gleichen Volumens siedenden Petroläthers (Kp: 40–80°) kristallisiert das betreffende Diol aus.

1,3-Diphenyl-2,8-diaryl-⟨cyclopenta-[a]-indene⟩ (Benzopentalene 3a-c): 1 g Zinn(II)-chlorid wird in 10 ml konz. Salzsäure und 5 ml Eisessig gelöst. Dazu läßt man bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren langsam eine Lösung von 0,5 g des betreffenden Diols (2a-c) in 10 ml Dioxan tropfen. Zunächst fällt ein gelber Niederschlag flockig aus, der sich in wenigen Minuten über Gelbgrün nach Dunkelgrün verfärbt, der typischen Farbe der Benzopentalene. Man rührt noch 1 Stunde bei Raumtemperatur weiter, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser gründlich aus. Nach dem Trocknen wird das Produkt aus Acetessigsäure-äthylester umkristallisiert. Die Benzopentalene kristallisieren in grünen Nadeln.

Eingang: 29. Januar 1970

* XIX. Mitteilung: W. RIED, J. EHRET, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

¹ W. RIED, D. FREITAG, Chem. Ber. **99**, 2675 (1966).

² W. RIED, D. FREITAG, Chem. Ber. **101**, 756 (1968).

³ R. KUHN, H. KRAUCH, Chem. Ber. **88**, 309 (1955).

⁴ W. RIED, W. SCHLEGELMILCH, S. PIESCH, Chem. Ber. **96**, 309 (1963).

⁵ H. GILMAN, E. A. ZOELLNER, W. M. SELBY, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1252 (1933).