

Beim Abkühlen fallen 0.32 g einer phenolischen Substanz aus, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 69° schmilzt. Ausb. 0.1 g.

$C_{18}H_{16}O_4$ (289.3) Ber. C 72.46 H 6.08 OC_2H_5 15.10 Gef. C 72.40 H 6.52 OC_2H_5 14.84

Beim Verseifen dieses Esters mit $2n$ NaOH auf dem Wasserbad erhält man nach 30 Min. in fast quantitativer Ausbeute eine Carbonsäure, die nach dem Umkristallisieren aus wäbr. Alkohol bei 184° schmilzt. Eine Probe der Säure verändert sich nicht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure bei 200° im Einschlußrohr. Die Säure zeigt keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

Aus der Mutterlauge des Phenolcarbonsäureesters erhält man nach Umsetzung mit 1 g 3.5-Dinitro-benzoylchlorid einen Dinitrobenzoesäureester vom Schmp. 158°. Diese Verbindung gibt mit dem 3.5-Dinitro-benzoesäureester des 3.4-Dimethylphenols keine Schmp.-Depression.

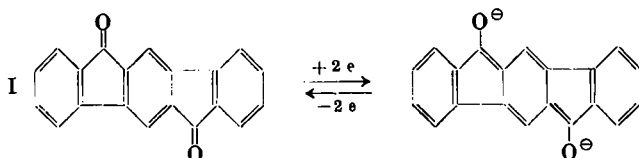
413. Friedrich Ebel und Werner Deuschel: *trans*-Fluorenacendion, ein neues, verküpbares Diketon

[Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rhein]

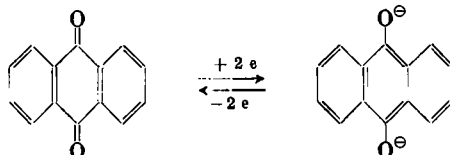
(Eingegangen am 29. September 1956)

Es wird ein präparativ brauchbares Verfahren zur Darstellung von *trans*-Fluorenacendion (I) (3'-Oxo-[indeno-1'.2':2.3-fluorenon]), ausgehend von *p*-Xylol und Cyclohexen über 2.5-Diphenyl-terephthalsäure, angegeben. Nitro-, Amino-, Brom- und Carboxy-Derivate von I werden beschrieben.

trans-Fluorenacendion (I) kann durch alkalische Reduktionsmittel in Lösung gebracht und umgekehrt aus solchen Lösungen durch Sauerstoff wieder ausgefällt werden:

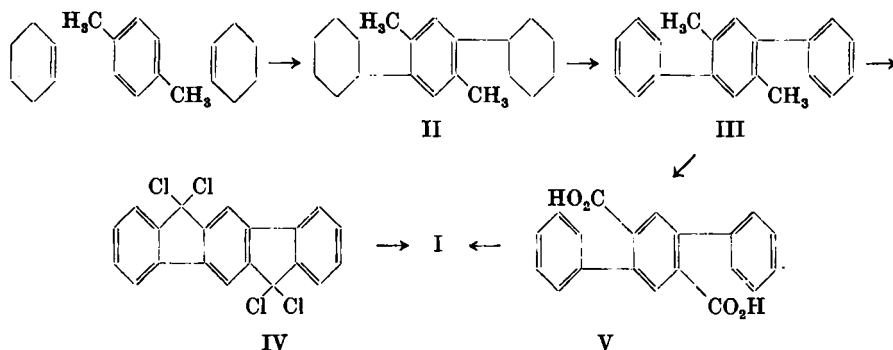


Die Verbindung verhält sich in dieser Beziehung völlig wie Anthrachinon, dessen Vinylhomologes sie gleichsam ist. Wegen dieser bedeutsamen Verwand-



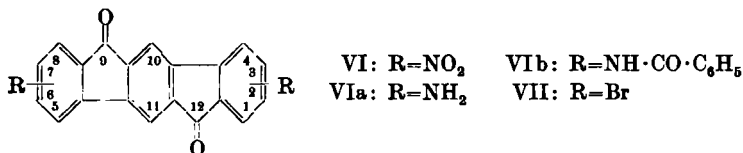
schaft erschien es uns notwendig, die Chemie des *trans*-Fluorenacendions etwas eingehender zu studieren als dies bisher geschehen ist. *trans*-Fluorenacendion (I) wurde erstmalig von W. Deuschel¹⁾ aus *p*-Xylol und Cyclohexen in kleinen Mengen auf dem Wege II → III → IV → I dargestellt.

¹⁾ Helv. chim. Acta **34**, 2403 [1951].



Besser ist es, das Diphenyl-*p*-xylo III in wäßrigem Pyridin mit Permanganat zur 2.5-Diphenyl-terephthalsäure (V) zu oxydieren und diese mit Schwefelsäure ringzuschließen. Nach diesem Verfahren läßt sich *trans*-Fluorenacendion in einer Ausbeute von 65 % d. Th. aus *p*-Xylo herstellen. Es ist eine gut kristallisierende, violettrote Verbindung, die von alkalischem Dithionit kornblumenblau gelöst wird.

Nitro-*trans*-fluorenacendione: Durch vorsichtige Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure entsteht aus *trans*-Fluorenacendion das einheitliche, rote Dinitroderivat VI. Es gelang uns nicht, ein Mononitroderivat zu fassen. Bei höheren Temperaturen oder längerer Reaktionszeit werden gelbe Trinitro- und Tetranitro-Verbindungen erhalten. Vermutlich erfolgt der Eintritt der Nitrogruppen ähnlich wie beim Fluorenon zunächst in 2.7-Stellung²⁾. Eindeutige Beweise liegen hierfür jedoch nicht vor.



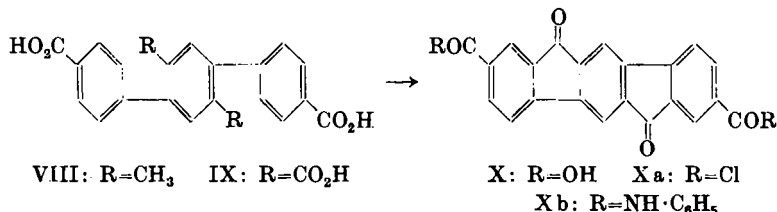
Durch Reduktion mit Natriumsulfid wird aus VI das grüne Diamin Via erhalten, welches infolge seiner Schwerlöslichkeit keine reine Dibenzoylamino-Verbindung Vib mehr gibt.

Dibrom-*trans*-fluorenacendion: Bei der Bromierung von *trans*-Fluorenacendion (I) in organischen Lösungsmitteln konnten wir bis 200° keine nennenswerte Bromaufnahme feststellen. Nur in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze gelang es, bei 100° eine nahezu einheitliche, rote Dibromverbindung (VII) zu erhalten. Die Gewinnung von definierten, höherbromierten Produkten erwies sich als zu umständlich. Noch schwieriger ist die Gewinnung von Chlorierungsprodukten.

trans-Fluorenacendion-dicarbonsäure-(2.7): Wird 2.5-Diphenyl-*p*-xylo (III) mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid behandelt, so entsteht die Dicarbonsäure VIII. Durch Oxydation der Methylgruppen ergibt sich

²⁾ Zur Bezifferung vergl. W. Deuschel, Helv. chim. Acta 34, 171 [1951].

daraus eine Tetracarbonsäure (IX), die zur *trans*-Fluorencendion-dicarbonensäure-(2.7) (X) ringgeschlossen werden kann. Durch Umsetzung des roten Säurechlorides Xa mit Anilin bildet sich das blaßrote Dianilid Xb.



Alle hier beschriebenen Substitutionsprodukte von *trans*-Fluorencendion sind mit blauer Farbe verküpfbar.

Beschreibung der Versuche³⁾

trans-Fluorencendion (I)

1.4-Dimethyl-2.5-dicyclohexyl-benzol (II)⁴⁾: Zu 106 g (1 Mol) *p*-Xylol, 200 ccm Cyclohexan und 20 g (0.15 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid läßt man in 5–6 Stdn. bei 5° 164 g (2 Mol) Cyclohexan tropfen und rührt über Nacht bei Eiskühlung. Dann zerlegt man mit Methanol und konz. Salzsäure (4:1) bei 5–10° und saugt ab. Farbloses Kristallpulver von Schmp. 152–154°, Ausb. 90% d. Th.⁵⁾

1.4-Dimethyl-2.5-diphenyl-benzol (III): Aus 27 g (0.1 Mol) II werden bei 280–320° mit 8 g 10-proz. Palladiumkohle unter Rühren 6.4–6.5 l Wasserstoff (20°/760 Torr) entwickelt. Durch Extraktion mit Essigester ergeben sich unter Aufarbeitung der Mutterlauge farblose Nadeln vom Schmp. 182–184°; Ausb. 88–92% d. Th.⁶⁾

2.5-Diphenyl-terephthalsäure (V): 25.8 g (0.1 Mol) III werden in 600 ccm Pyridin und 60 ccm Wasser unter Sieden zunächst mit 75 g (0.475 Mol) Kaliumpermanganat portionsweise versetzt, dann nachfolgend mit

100 ccm Wasser und 37.5 g (0.237 Mol) Kaliumpermanganat

100 ccm Wasser und 18.8 g (0.119 Mol) Kaliumpermanganat

100 ccm Wasser und 18.8 g (0.119 Mol) Kaliumpermanganat

und falls erforderlich 50 ccm Wasser und 4 g (0.025 Mol) Kaliumpermanganat

bis zur Farbkonstanz weiterbehandelt. Man saugt warm ab, zieht das Mangandioxydhydrat 2mal mit heißem Wasser aus, klärt das Filtrat mit Kohle und fällt kongosauer. Der entstehende Niederschlag ergibt nach Umfällen aus Natriumcarbonatlösung, Absaugen und Trocknen ein farbloses krist. Pulver, Schmp. 280–287°, Ausb. 90–92% d. Th.; 2mal aus Benzonitril kristallisiert und 2mal bei 230°/0.005 Torr sublimiert: Farbloses Kristallpulver, Schmp. 297–298°.

C₂₀H₁₄O₄ (318.3) Ber. C 75.47 H 4.43 O 20.11 Gef. C 76.03 H 4.77 O 19.6

Chlorid: Aus V in Xylol mit Thionylchlorid: Grüngelbe Kristalle, Schmp. 197 bis 198°. Aus Xylol kristallisiert und bei 160°/0.005 Torr sublimiert: Gelbe Kristalle, Schmp. 198–199°.

C₂₀H₁₂O₂Cl₂ (355.2) Ber. Cl 19.96 Gef. Cl 19.4

Anilid: Aus dem Säurechlorid mit Anilin in *o*-Dichlor-benzol: Farblose Nadeln, Schmp. 311–312°. 2mal aus *o*-Dichlor-benzol: Farbloses Kristallpulver, Schmp. 312 bis 313°.

C₃₂H₂₄O₂N₂ (468.5) Ber. C 82.03 H 5.16 N 5.98 Gef. C 82.10 H 5.41 N 5.84

³⁾ Die Schmp. sind nicht korrigiert. Alle Substanzen wurden zur Analyse 4 Stdn. bei 110°/0.005 Torr getrocknet. ⁴⁾ Vergl. W. Deuschel, *Helv. chim. Acta* **34**, 2411 [1951].

⁵⁾ Früher 67%, gleicher Schmp. ⁶⁾ Früher 63%, gleicher Schmp.

trans-Fluorenaecendion (I): 31.8 g (0.1 Mol) V werden in 400 g 80-proz. Schwefelsäure bei 20° eingetragen. Man steigert auf 160° und hält 2 Stdn. dabei. Nach Zugabe von weiteren 50 g 80-proz. Schwefelsäure wird noch 2 Stdn. gerührt. Kalt abgesaugt, mit 80-proz. Schwefelsäure, Wasser, Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, ergeben sich feine, violette Nadelchen, Schmp. 338–340°. Ausb. 85–90% d.Th. Erst aus Nitrobenzol, dann aus Dimethylformamid umkristallisiert und bei 220–230°/0.005 Torr sublimiert: Violettrote Nadelchen, Schmp. 341–342°.

In hochsiedenden organischen Lösungsmitteln orange löslich, in konz. Schwefelsäure schwer löslich mit grüner Farbe. I gibt in der alkalischen Dithionit-Küpe eine kornblumenblaue Lösung, aus der mit Luft die Verbindung I wieder unverändert ausgeblasen wird.

$C_{20}H_{10}O_2$ (282.3) Ber. C 85.09 H 3.57 O 11.34 Gef. C 85.35 H 3.72 O 11.2

Diphenylhydrazon: In Isoamylalkohol hergestellt und aus Dimethylformamid mit Methanol heiß umgefällt: Orangegelbe Nadelchen, Schmp. 277–278° (Zers.).

$C_{32}H_{22}N_4$ (462.5) Ber. N 12.12 Gef. N 12.09

Nitro-Verbindungen und Derivate

Dinitro-*trans*-fluorenaecendion (VI): 28.2 g (0.1 Mol) I werden in 2 kg konz. Schwefelsäure eingetragen und bei 20° mit 22 g (0.22 Mol) Kaliumnitrat portionsweise versetzt. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird bei 25–30° mit 300 g Wasser tropfenweise versetzt und nach einigen Stdn. abgesaugt, mit der gleichen Säure und Wasser gewaschen und getrocknet. Rotes Pulver, das bis 420° nicht schmilzt (Ausb. 85% d.Th.). Zweimal aus Nitrobenzol: Rote Nadelchen, Schmp. über 420°. In konz. Schwefelsäure schwer löslich, Küpe: blau. Die Substanz läßt sich bei 280–290°/0.005 Torr unverändert sublimieren. VI ist in Alkalien unlöslich und in Dimethylformamid schwerlöslich.

$C_{20}H_8O_6N_2$ (372.3) Ber. C 64.51 H 2.16 N 7.53 Gef. C 64.87 H 2.77 N 7.60

Trinitro-*trans*-fluorenaecendion: Der gleiche Ansatz wie oben, mit 33 g (0.33 Mol) Kaliumnitrat 36 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, liefert einen gelben Trinitro-Körper vom Schmp. 321–322°. Ausb. 84% d.Th.; 2mal aus Nitrobenzol: Gelb-braune Nadeln vom Schmp. 334–335°. Konz. Schwefelsäure löst mit orange-gelber Farbe, Küpe: blau. In Alkalien unlöslich. Der Trinitrokörper kann, in Dimethylformamid gelöst, an Aluminiumoxyd chromatographiert werden.

$C_{20}H_6O_9N_2$ (417.3) Ber. C 57.57 H 1.69 N 10.07 Gef. C 57.34 H 1.87 N 10.12

Die gleiche Trinitroverbindung wird auch erhalten, wenn man I in überschüss. 98-proz. Salpetersäure 24 Stdn. bei 25° stehen läßt und die rote Lösung mit etwas Wasser verdünnt.

Tetranitro-*trans*-fluorenaecendion: Versetzt man den gleichen Ansatz wie oben mit 44 g (0.44 Mol) Kaliumnitrat und erwärmt 8 Stdn. auf 50°, so ergeben sich beim Ausfällen mit Wasser gelbe Tafeln vom Schmp. 370–371° (Zers.). Ausb. 75% d.Th.; 2mal aus Dimethylformamid: Gelbe, flache Prismen, Schmp. 371–373° (Zers.). Die Tetranitroverbindung ist in Alkalien unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, Küpe: blau. Sie läßt sich in Dimethylformamid an Aluminiumoxyd chromatographieren und bei 290–300°/0.005 Torr unverändert sublimieren.

$C_{20}H_4O_{10}N_4$ (462.3) Ber. C 51.94 H 1.34 N 12.12 Gef. C 52.10 H 1.47 N 11.96

Die gleiche Tetranitroverbindung ergibt sich bei 3tägiger Einwirkung von 98-proz. Salpetersäure auf I bei 25°.

Diamino-*trans*-fluorenaecendion: (VIa): 18.6 g (0.05 Mol) VI, 120 g (0.5 Mol) Natriumsulfid und 750 ccm Wasser werden 8 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Der dunkelgrüne Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Es ergibt sich ein schwarzes Pulver, das bis 400° nicht schmilzt. Ausb. 95% d.Th.; 2mal aus viel Nitrobenzol (grüne Lösung): Dunkelgrüne Nadeln, die bis 400° nicht schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, Küpe: blau.

$C_{20}H_{12}O_2N_2$ (312.2) Ber. C 76.91 H 3.87 N 8.97 Gef. C 75.93 H 4.10 N 9.20

Die Trinitro- und Tetranitro-Derivate können auf die gleiche Weise reduziert werden.

Bis-benzoylamino-*trans*-fluorenacendion (VIb): 3.1 g (0.01 Mol) feinstgepulvertes VIa, 3.1 g (0.022 Mol) Benzoylchlorid und 1.7 g (0.022 Mol) getrocknetes Pyridin werden in 200 ccm Nitrobenzol 7 Stdn. bei 180° und 1 Stde. bei 200° gerührt. Man saugt noch warm ab und erhält so 4.2 g eines grüngrauen kristallinen Pulvers. 2mal mit Nitrobenzol ausgekocht: Grüngraues krist. Pulver; konz. Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, Küpe: blau.

$C_{34}H_{20}O_4N_2$ (520.5) Ber. C 78.45 H 3.87 N 5.38 Gef. C 76.56 H 4.25 N 5.85

Dibrom-*trans*-fluorenacendion (VII): Man stellt aus 200 g wasserfreiem Aluminiumchlorid durch portionsweises Eintragen einer Mischung aus 12.4 g Natriumchlorid, 9 g Kaliumchlorid und 3.4 g Natriumfluorid bei 100° eine homogene Schmelze her. Darin werden bei 100° 7 g (0.025 Mol) I gelöst. Man läßt dann in 5 Stdn. bei 100° 8.8 g (0.055 Mol) Brom zutropfen und rührt noch 1 Stde. bei 100°. Mit Eis-Salzsäure zerlegt, ergibt sich ein rotviolett Pulver, das ab 340° schmilzt. Dieses wird bei 0–5° in 200 g 12-proz. Oleum gelöst, bei der gleichen Temperatur mit 100 g 80-proz. Schwefelsäure versetzt und als Niederschlag abgesaugt. Nach Waschen mit 85-proz. Schwefelsäure und Wasser erhält man, getrocknet, ein rosa Pulver, das bis 400° nicht schmilzt. Ausb. 50–60% d.Th.; 2mal aus Nitrobenzol kristallisiert und bei 260°/0.005 Torr sublimiert: Rote Nadeln, die bis 400° nicht schmelzen, in konz. Schwefelsäure schwerlöslich, Küpe: blau.

$C_{20}H_8O_2Br_2$ (440.1) Ber. Br 36.32 Gef. Br 37.2

trans-Fluorenacendion-dicarbonensäure-(2.7) (X)

1.4-Dimethyl-2.5-bis-[4-carboxy-phenyl]-benzol (VIII): Zu 25.8 g (0.1 Mol) 1.4-Dimethyl-2.5-diphenyl-benzol (III) und 28 g (0.22 Mol) Oxalylchlorid in 100 g Chlorbenzol werden bei unter –10° 30 g (0.22 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid langsam eingestreut. Nach Auftauchen über Nacht und 1stdg. Erwärmen auf 40° wird zerlegt und mit Wasserdampf ausgeblasen. Aus 1 l 2.5-proz. Natriumcarbonatlösung umgefällt, erhält man ein farbloses Pulver, das sich über 340° zersetzt. Ausb. 86% d.Th.; 2mal aus Dimethylformamid mit Eisessig heiß umgefällt: Farbloses, kristallines Pulver, Zers. ab 350°.

$C_{22}H_{18}O_4$ (346.4) Ber. C 76.28 H 5.24 O 18.48 Gef. C 76.10 H 5.65 O 18.4

2.5-Bis-[4-carboxy-phenyl]-terephthalsäure (IX): 34.6 g (0.1 Mol) VIII werden in 2 l siedender 2.5-proz. Natriumcarbonatlösung portionsweise mit 70–75 g (bis zu 0.45 Mol) Kaliumpermanganat versetzt. Durch Ansäuern des Filtrates und Umfällen aus Natriumcarbonatlösung ergibt sich die Tetracarbonsäure als farbloses Pulver. Sie zersetzt sich von 370° ab. Ausb. 84% d.Th.; 2mal aus Dimethylformamid mit Eisessig umgefällt: Farblose Kristalle, die sich über 370° zersetzen.

$C_{22}H_{14}O_8$ (406.3) Ber. C 65.03 H 3.47 O 31.51 Gef. C 64.69 H 3.84 O 31.7

trans-Fluorenacendion-dicarbonensäure-(2.7) (X): 8.0 g (0.02 Mol) IX, unterhalb von 5° in 120 g 6-proz. Oleum gelöst, ergeben, 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, nach dem Ausfällen ein violett-rotes Pulver, das bis 420° nicht schmilzt. Ausb. 86.5% d.Th. Die Säure ist in konz. Schwefelsäure, Alkalien und allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; sie gibt jedoch leicht eine tiefblaue Küpe. Zur Reinigung werden 6 g in 150 g 12-proz. Oleum gelöst, mit 36 g 80-proz. Schwefelsäure versetzt und sulfatfrei gewaschen. Das so erhaltene violett-rote Pulver ergab folgende Analyse:

$C_{22}H_{10}O_8$ (370.3) Ber. C 71.34 H 2.32 O 25.92 Gef. C 70.00 H 2.82 O 26.5

Dichlorid (Xa): 40.6 g (0.1 Mol) IX in 500 ccm Nitrobenzol werden mit 250 ccm Thionylchlorid bei Siedetemperatur vollständig umgesetzt. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids durch Destillation setzt man 1 g (0.0075 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid zu und erhitzt 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Die abgeschiedenen roten Nadeln werden abgesaugt, mit Nitrobenzol und salzsäurehaltigem Methanol gewaschen. Sie schmelzen nicht bis 420°. Ausb. 85% d.Th. Das Dichlorid ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Es läßt sich i. Hochvak. bei 300° sublimieren. Seine Küpe ist blau. 2mal aus viel Nitrobenzol: Rote Nadeln.

$C_{22}H_8O_4Cl_2$ (407.2) Ber. C 64.90 H 1.98 Cl 17.42 Gef. C 65.00 H 2.46 Cl 17.6

Dianilid (Xb): 2.0 g (mehr als 0.02 Mol) Anilin in 150 ccm Nitrobenzol werden innerhalb von 1.5 Stdn. bei 180° mit 2.0 g (0.005 Mol) gepulvertem Xa versetzt und noch 4 Stdn. bei 180° gerührt. Nach Absaugen bei 110° wird mit heißem Nitrobenzol und Dimethylformamid gewaschen und getrocknet. Hellrosa Pulver, das bis 420° nicht schmilzt. Ausb. 75% d.Th.

In organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Küpe: blau. Zur Analyse gelangte ein Produkt, welches mehrfach mit Dimethylformamid ausgekocht war.

$C_{34}H_{20}O_4N_2$ (520.5) Ber. C 78.46 H 3.87 O 12.29 N 5.38

Gef. C 77.81 H 3.90 O 12.7 N 5.71

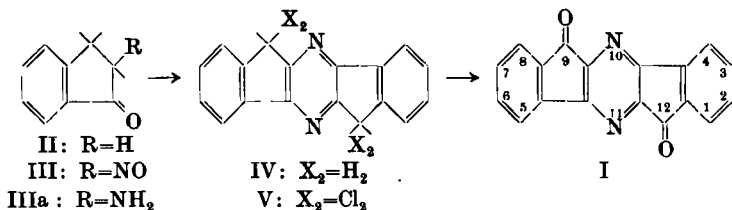
414. Friedrich Ebel und Werner Deuschel: 10.11-Diaza-trans-fluorenacendion

[Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rhein]

(Eingegangen am 29. September 1956)

Es werden 3 Verfahren zur Darstellung von 10.11-Diaza-trans-fluorenacendion (I) (3'.3''-Dioxo-[diindeno-1'.2':2.3;1''.2'':5.6-pyrazin]), ausgehend von Indanon oder Benzoylessigsäure oder Propiophenon angegeben. Nitro-, Amino-, Brom- und Chlor-Derivate von I werden beschrieben.

Wie *trans*-Fluorenacendion¹⁾, so sollte auch ein *N*-heterocyclisches Diketon mit analoger Struktur verküppbar sein. Wir fanden im 10.11-Diaza-trans-fluorenacendion (I) eine derartige Verbindung, deren Vorprodukt IV bereits beschrieben war²⁾.



Bei dieser Synthese hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Nitroso-Verbindung III mit ammoniakalischer Dithionit-Lösung in einem Arbeitsgang durch Reduktion und Kondensation in das Diindeno-pyrazin (IV) überzuführen. Durch dessen Oxydation mit Dichromat-Eisessig ergibt sich Diaza-trans-fluorenacendion (I) in einer Ausbeute von 60% d. Th. aus Indanon (II). Die Isolierung des Amino-indanons IIIa ist ungünstig, da dieses nur als Salz beständig ist. Die Oxydation in siedendem Eisessig kann durch Tetrachlorierung des Pyrazins IV mit Sulfurylchlorid zu V und Verseifung von V mit Schwefelsäure umgegangen werden. Aber dann ergibt sich das Diketon I nur in 45% Gesamtausbeute.

¹⁾ Siehe F. Ebel u. W. Deuschel, Chem. Ber. 89, 2794 [1956], vorstehend.

²⁾ C. F. Winans u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 55, 4167 [1933]; vergl. auch N. Levin, B. E. Graham u. H. G. Kolloff, J. org. Chemistry 9, 380 [1944].