

RICHARD KUHN und URSULA BREYER

Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen, XIII¹⁾**Über ein enolisiertes Anhydrid
aus 7-Nitro-fluoren-dicarbon säure-(1.9)**Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Eingegangen am 21. Juni 1961)

Durch Nitrierung von Fluoren-dicarbon säure-(1.9) wurde die 7-Nitro-Verbindung gewonnen. Diese gibt mit Acetylchlorid ein Ketenacylal (IIb), das sich durch Essigsäure zum enolisierten Anhydrid Vb, einem Keten-halbacylal, verseifen läßt. Dessen OH-Gruppe ist *stark sauer*; sie läßt sich mit Diazomethan methylieren; in Dimethylformamid und in protonenaktiven Lösungsmitteln tritt Dissoziation zu einem violetten Anion (Xb) ein, das sich auch in Form von Salzen isolieren ließ. — Die unnitrierte und die nitrierte Dicarbon säure geben mit PCl₅ Dichloride, die sich thermisch unter HCl-Abspaltung in Ketene und durch deren Cyclisierung in Keten-halbacylal-chloride umwandeln.

Im Rahmen von Untersuchungen über Einebnung gespannter Ringsysteme durch Enolisierung wurde aus Fluoren-dicarbon säure-(1.9)²⁾ (Ia) an Stelle des normalen Anhydrids, das uneben und gespannt wäre, ein Derivat des enolisierten Anhydrids, das Ketenacylal IIa, erhalten³⁾. Das freie Anhydrid konnte jedoch wegen seiner Unbeständigkeit nicht gefaßt werden. Es wurde deshalb versucht, durch strukturelle Veränderungen der 1.9-Dicarbon säure ein analoges freies Anhydrid selbst in die Hand zu bekommen. Da eine Lockerung des H-Atoms an C-9 des Fluorensystems günstig wirken sollte, kam vor allem Kernsubstitution durch eine elektronenanziehende Gruppe, z. B. durch NO₂, in Betracht.

Fluoren wird primär in 2-, dann in 7-Stellung nitriert^{4,5)}. Bei Fluoren-carbonsäure-(1)⁶⁾ und Fluorenon-carbonsäure-(1)⁷⁾ tritt Nitrierung an C-7 ein. Dasselbe war für die Fluoren-dicarbon säure-(1.9) zu erwarten. Die Umsetzung (analog der für Fluoren-carbonsäure-(1) gegebenen Vorschrift⁶⁾, jedoch unter etwas verschärften Bedingungen durchgeführt) lieferte in 37-proz. Ausbeute die 7-Nitro-fluoren-dicarbon säure-(1.9) (Ib, Schmp. 289–292°). Diese reagierte mit Acetanhydrid wie die unnitrierte Dicarbon säure zu einem Enollacton (IIIb), das sich mit CrO₃ an der Fulven-Doppelbindung spalten ließ. Dabei erhielt man 7-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(1) (IVb), deren Identität mit einer authentischen Probe⁷⁾ durch Mischprobe und IR-Spektrum erwiesen wurde. Da für die Nitrofluorenoncarbonsäure die Stellung der Nitrogruppe

1) XII. Mitteil.: R. KUHN, D. WEISER und H. FISCHER, Chem. Ber. 94, 2252 [1961].

2) R. KUHN und U. BREYER, Chem. Ber. 94, 742 [1961].

3) R. KUHN und U. BREYER, Chem. Ber. 94, 745 [1961].

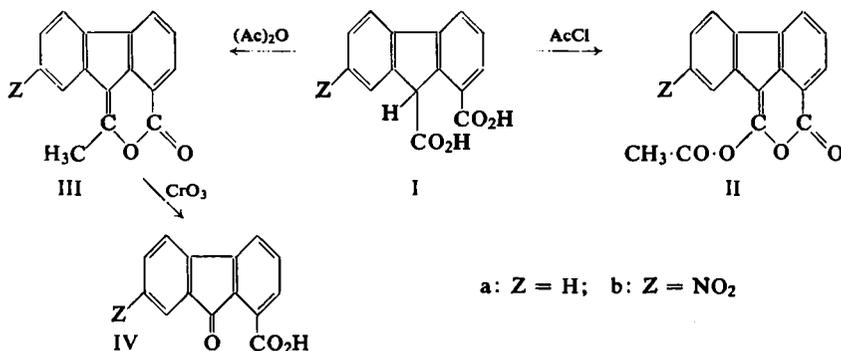
4) O. DIELS, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1758 [1901].

5) G. SCHULTZ, Liebigs Ann. Chem. 203, 95 [1880].

6) E. K. WEISBURGER und J. H. WEISBURGER, J. org. Chemistry 21, 1386 [1956].

7) C. F. KOELSCH und A. F. STEINHAUER, J. org. Chemistry 18, 1516 [1953].

geklärt ist⁷⁾, erscheint auch die Konstitution der Nitrofluorendicarbonsäure als gesichert.

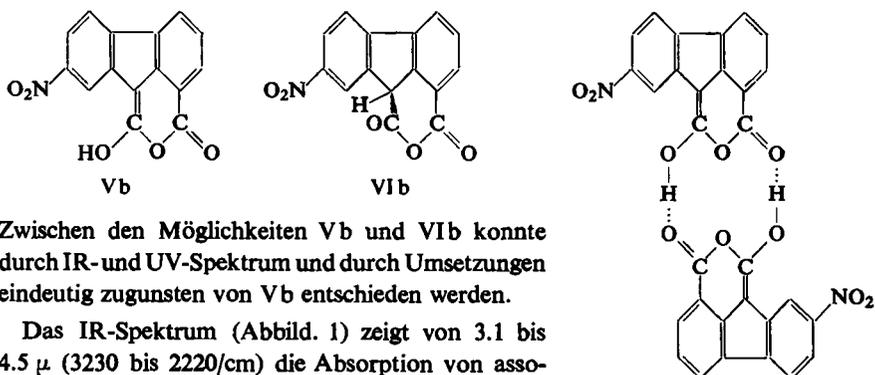


Das Nitro-enollacton IIIb zeigt im IR-Spektrum sehr große Ähnlichkeit mit der entsprechenden unnitrierten Verbindung³⁾.

Wie bei der NO₂-freien Verbindung verlief auch die Umsetzung der Nitrodicarbonsäure Ib mit Acetylchlorid. Es entstand fast quantitativ das nur schwach gefärbte Nitro-ketenacylal IIb, dessen IR-Absorption der der unnitrierten Verbindung³⁾ stark ähnelt, während das UV-Spektrum fast identisch ist mit dem des Enollactons IIIb (entspr. den Verhältnissen bei IIa und IIIa). Die Verwandtschaft von IIb mit IIa wurde ferner bewiesen durch die Spaltung mit Methanol zu einem Monomethylester der Nitrodicarbonsäure Ib.

DAS ENOL-ANHYDRID Vb

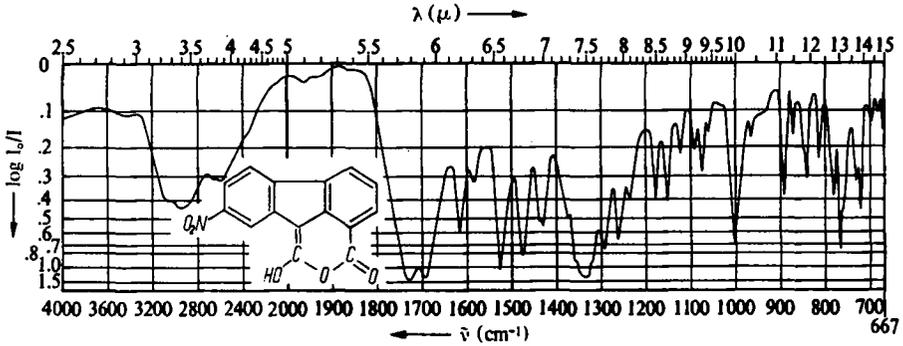
Kochte man das Ketenacylal IIb in Toluol unter Zusatz von etwas Eisessig, so schied sich eine gelbe, kristalline Substanz ab, die nach der Analyse ein intramolekulares Anhydrid der Nitrodicarbonsäure darstellte, also aus dem Ketenacylal durch Austausch von CH₃CO gegen H hervorgegangen war.



Zwischen den Möglichkeiten Vb und VIb konnte durch IR- und UV-Spektrum und durch Umsetzungen eindeutig zugunsten von Vb entschieden werden.

Das IR-Spektrum (Abbild. 1) zeigt von 3.1 bis 4.5 μ (3230 bis 2220/cm) die Absorption von assoziiertem Hydroxyl, wonach Vb im kristallisierten Zustand wahrscheinlich in Doppelmolekülen, nebenstehende Formel, (oder höheren Aggregaten) vorliegt. Die Verhältnisse sind ähnlich wie bei Carbonsäuren, wodurch sich die gleiche Lage der OH-Schwingungen erklärt. Aufschlußreich sind ferner eine

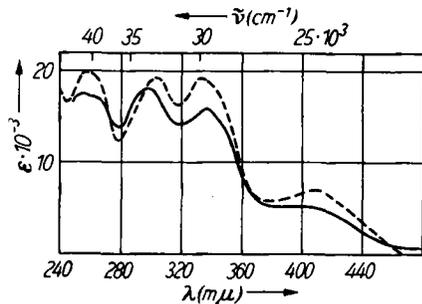
Bande bei 5.8μ ($1722/\text{cm}$), die dem „Lacton“-CO zuzuschreiben ist, und eine bei 5.9μ ($1697/\text{cm}$), die der semicyclischen C=C-Bindung zugeordnet werden kann. Da Anhydride kürzerwellig absorbieren und durch ihre Doppelbande gut zu erkennen sind, spricht der spektroskopische Befund gegen die Struktur VIb und gegen ein intermolekulares Anhydrid. Für ein solches wäre keine Enolisierung zu erwarten, da dafür kein sterischer Zwang vorläge.



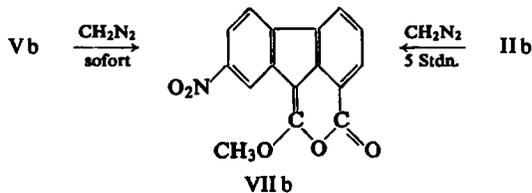
Abbild. 1. IR-Spektrum von 9-Nitro-1-hydroxy-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen (Vb)

Das UV-Spektrum in Dioxan (Abbild. 2) ist völlig verschieden von dem der Nitrocarbonsäure; der Beginn der Absorption ist um $50 \mu\text{m}$ nach längeren Wellen verschoben, was eine Dibenzofulvenstruktur wahrscheinlich macht. Außerdem ist das

Abbild. 2
 UV-Spektrum in Dioxan von
 — 9-Nitro-1-hydroxy-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen (enolisiertes Anhydrid Vb; $c = 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$)
 - - - 9-Nitro-1-methoxy-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen (Methoxyverbindung VIIb; $c = 3.1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$)



UV-Spektrum demjenigen der Methoxyverbindung VIIb (Abbild. 2) außerordentlich ähnlich; für diese ist das Vorliegen einer OCH_3 -Gruppe durch ZEISEL-Bestimmung bewiesen worden.

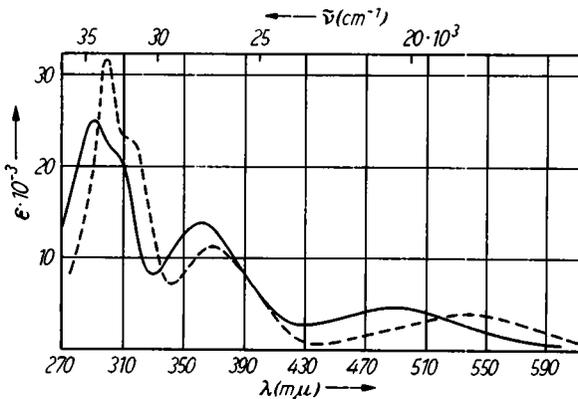


Das Keten-acetal-acylal VIIb entsteht aus dem „Anhydrid“ Vb augenblicklich, aus dem Ketenacylal IIb innerhalb mehrerer Stunden mit Diazomethan.

Es zeigt im IR-Spektrum die zu erwartenden Banden. Durch Kaliummethylat wird es zum Dimethylester der Nitrodicarbonsäure gespalten (s. S. 119).

Damit ist gesichert, daß im „Anhydrid“ ein *Enol*, also ein Ketenderivat (Vb), vorliegt. Seine auffälligste Eigenschaft ist eine *hohe Acidität*. Man kann diese demonstrieren, indem man die *gelbe* Acetonlösung mit 3% Wasser versetzt. Dabei spaltet sich das Proton ab, und es entsteht augenblicklich die *tiefviolette* Farbe des Anions. Da die Dissoziation bei Konzentrationen von 10^{-4} – 10^{-5} Mol/l quantitativ ist, findet man in diesem Bereich das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Derselbe Dissoziationseffekt läßt sich an Pikrinsäure beobachten, doch ist hier der Farbumschlag (von Blaußgelb nach Tiefgelb) nicht so augenfällig. Unter den oben genannten Bedingungen wird das Proton noch nicht vollständig abgegeben (das Lambert-Beersche Gesetz ist nicht erfüllt), was darauf schließen läßt, daß Vb noch saurer ist als Pikrinsäure ($pK_s = 3.8 \cdot 10^{-1}$). Deutlich schwächer sauer ist 2.4-Dinitro-phenol, das in Aceton + 3% Wasser noch nicht merklich dissoziiert. Kongopapier wird von Pikrinsäure und vom „Anhydrid“ Vb gebläut, nicht jedoch von 2.4-Dinitro-phenol oder von der Nitrodicarbonsäure Ib.

Versetzt man die violette Aceton/Wasserlösung mit mehr Wasser, so geht die Farbe in Rot über. Dies beruht aber nur auf einer durch das Lösungsmittel bedingten Verschiebung der Absorptionsbanden, besonders der längstwelligen. Denselben Farbumschlag wie in Aceton kann man auch in Dioxan beobachten, während in Dimethylformamid, auch wenn es wasserfrei ist, sofort Dissoziation unter Bildung einer violetten Lösung eintritt (Abbild. 3). Deren Absorptionsspektrum ist völlig verschieden von dem der Lösung in absol. Dioxan (Abbild. 2), dagegen praktisch identisch



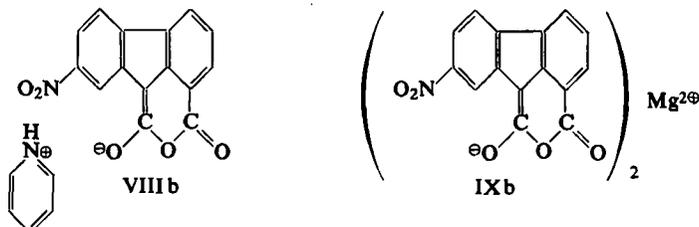
Abbild. 3. UV-Spektrum des enolisierten Anhydrids Vb
 — in Wasser, $c = 4.1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l - - - - - in Dimethylformamid, $c = 3.0 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

mit dem von Lösungen der Salze des „Anhydrids“ Vb (s. unten) in Dimethylformamid. Die Acidität von Vb ist so hoch, daß sich dieses sogar in Wasser löst. Man erhält weinrote Lösungen (UV-Absorption Abbild. 3), aus denen man mit verdünnter Salzsäure (die Acidität von Essigsäure reicht nicht aus) das „Anhydrid“ wieder abscheiden kann (IR-Spektrum, Analyse). Erst bei längerem Stehenlassen der Lösung tritt vollständige Hydrolyse zu Ib ein.

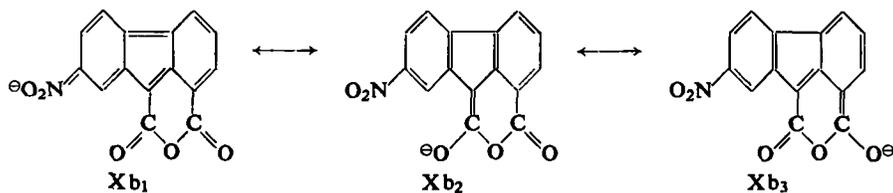
Ein dunkelrotes, kristallines Pyridinsalz (VIIIb) erhält man aus der „Säure“ Vb oder bequemer durch Spaltung des Ketenacyls IIb mit Pyridin. Es ist in Wasser etwas besser löslich als Vb (ca. 1 mg/ccm), läßt sich daraus umkristallisieren und zeigt darin, wie in Dimethylformamid, das gleiche Absorptionsspektrum wie die zugehörige „Säure“. Durch Verreiben mit KHSO_4 und Extraktion mit Aceton kann man aus dem roten Pyridinsalz das enolisierte Anhydrid regenerieren.

Konzentrierte Metallsalzlösungen geben mit der wäßrigen Lösung von Vb Niederschläge, die meist amorph sind. MgSO_4 -Lösungen scheiden allmählich kupferfarbene glänzende Blättchen ab. Das Mg-Salz enthielt laut Analyse und IR-Spektrum Wasser, das durch Trocknen nicht entfernt werden konnte. Das C:Mg-Verhältnis (etwa 30:1) zeigte jedoch, daß entsprechend der Formulierung IXb 1 Mg-Atom auf 2 Moleküle des „Anhydrids“ kam.

In den Salzen und in den Lösungen des dissoziierten Vb liegt ein mesomeres Anion Xb vor, für das man wegen der tiefen Farbe auch Beteiligung der Nitrogruppe an der Mesomerie annehmen muß. Die NO_2 -Gruppe steht in *m*-Stellung zu C-9 und damit für die Mesomerie ungünstig; will sie das Elektron aufnehmen, so müssen beide



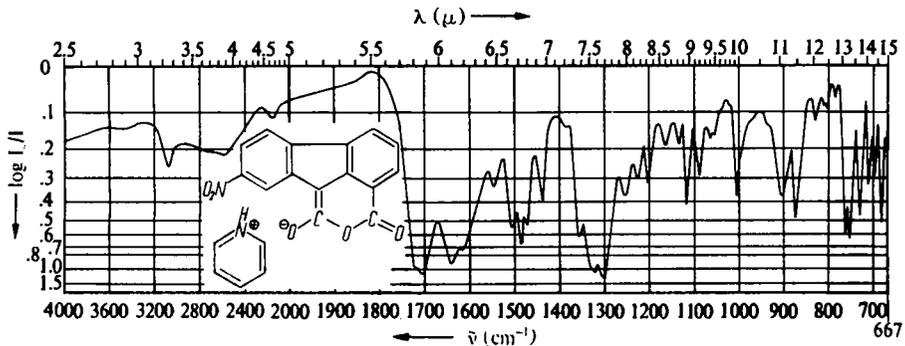
aromatischen Ringe chinoid werden (Xb₁), was die langwellige Lage der ersten Absorptionsbande ($\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ m}\mu$ in Dimethylformamid, $490 \text{ m}\mu$ in Wasser) erklärt.



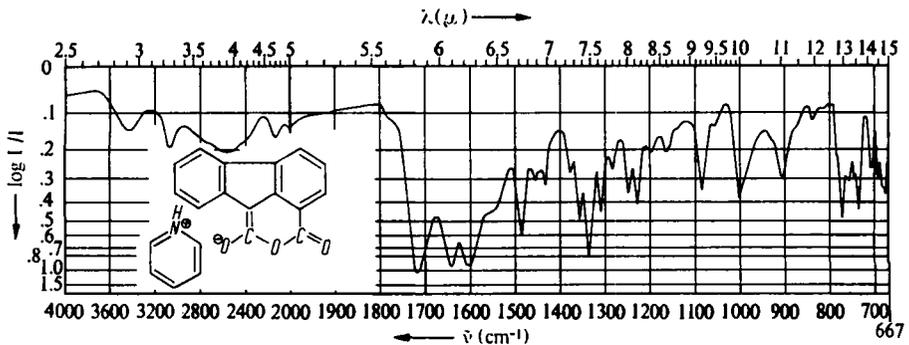
Daß der Form Xb₁ auch ein gewisses Gewicht zukommt, kann man aus einem Vergleich des IR-Spektrums (Abbild. 4) von VIIIb mit demjenigen seines NO_2 -freien Analogons VIIa (s. unten, Abbild. 5) und der übrigen hier beschriebenen Verbindungen ableiten. Die letzteren zeigen die beiden Absorptionen der NO_2 -Gruppe mit λ_{max} zwischen 6.55 und 6.60μ (1527 und $1515/\text{cm}$) für die asymmetrische bzw. 7.45 und 7.50μ (1345 und $1333/\text{cm}$) für die symmetrische Schwingung. In dem ersteren Bereich weist VIIIb keine Absorption auf; da eine bathochrome Verschiebung erwartet werden muß, kommen die bei 6.65 und 6.73μ (1502 und $1486/\text{cm}$) liegenden Banden für die asymmetrische Schwingung in Betracht. Da der zweiten eine ebenfalls starke Absorption der unnitrierten Verbindung VIIa entspricht, muß man wohl die erste als die kurzwellige NO_2 -Bande ansehen. Sie liegt für diesen Schwingungstyp an der langwelligen Grenze des Erwartungsbereichs⁸⁾, die auch sonst erreicht wird, wenn ein

⁸⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

Elektronendonator in *p*-Stellung die Ausbildung einer chinoiden Grenzstruktur mit $=\text{NO}_2^\ominus$ ermöglicht⁹⁾. Etwas schwieriger ist die Zuordnung der symmetrischen Schwingung. In dem fraglichen Bereich liegt eine starke Doppelbande mit Maxima bei 7.55 und 7.67μ (1322 und $1303/\text{cm}$). Es läßt sich nicht entscheiden, welches davon zu dieser Schwingung gehört oder ob beide davon herrühren. Jedenfalls liegt auch das erste Maximum außerhalb des oben genannten Bereichs für die hier beschriebenen Verbindungen, und zwar jenseits der langwelligen Grenze.



Abbild. 4. IR-Spektrum des Pyridinsalzes VIIIb des enolisierten Anhydrids Vb



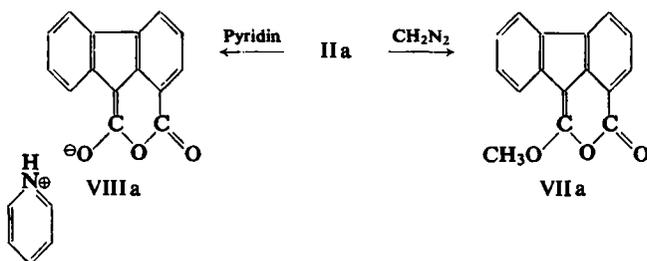
Abbild. 5. IR-Spektrum des Pyridinsalzes VIIIa von 1-Hydroxy-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydrofluoranthen

Diese spektroskopischen Befunde widerlegen gleichzeitig die Möglichkeit, daß Vb eine *aci*-Nitroverbindung und VIIb ein Nitronsäureester ist. Für die Methoxyverbindung lag der Verdacht einer abweichenden Konstitution nahe, da sie auffallend leicht löslich, niedrig schmelzend und gegen Luftsauerstoff empfindlich ist. Die IR- und UV-Spektren bestätigen jedoch eindeutig die Struktur VIIb.

In der NO_2 -freien Reihe gelang jetzt die Darstellung der VIIb entsprechenden Methoxyverbindung VIIa aus dem Ketenacylal IIa mit Diazomethan. Deren IR-Spektrum zeigt, bis auf das Fehlen der NO_2 -Banden, außerordentliche Ähnlichkeit mit dem von VIIb. Da hier die Möglichkeit der Bildung eines Nitronsäure-methyl-esters fehlt, kann man die spektroskopische Übereinstimmung als Bestätigung für die Formel VIIb und damit für Vb werten.

⁹⁾ B. FRANCK, H. HÖRMANN und S. SCHEIBE, Chem. Ber. 90, 330 [1957].

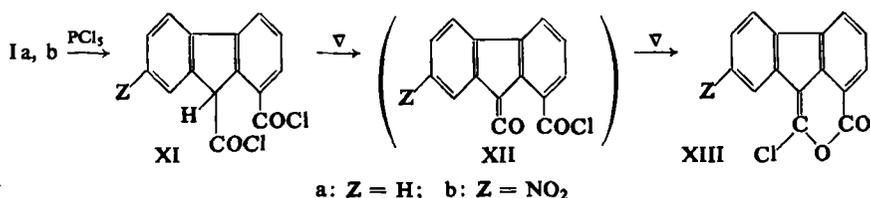
Aus dem NO_2 -freien Ketenacylal II a konnte mit Pyridin das schön kristallisierte, orangefarbene Pyridinsalz VIII a des (nicht isolierten) „Anhydrids“ (entsprechend Vb mit H statt NO_2) gewonnen werden. Dessen Absorptionsspektrum in Methanol



stimmt mit dem des solvolysierten Ketenacylals³⁾ überein. Damit erwies sich — angesichts des Vergleichs mit den Verbindungen der nitrierten Reihe — unsere frühere Vermutung³⁾ als richtig, daß die Solvolyselösungen das Anion Xa (Registrierformel entspr. Xb₂ mit H statt NO_2) des gesuchten enolisierten Anhydrids enthielten.

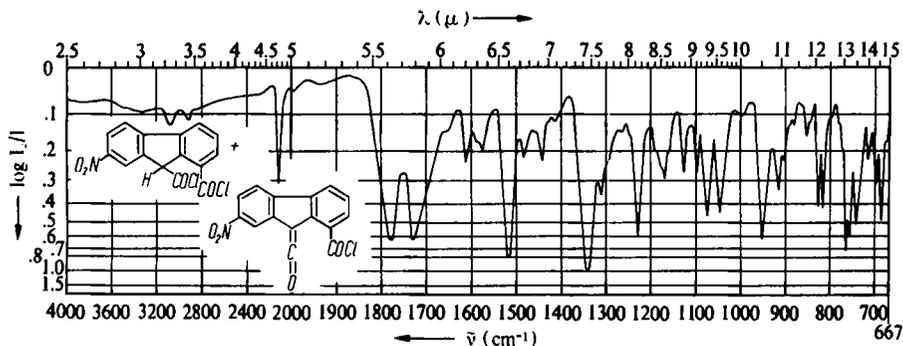
DIE DICARBONSÄUREDICHLORIDE

Mit Phosphorpentachlorid lassen sich beide Dicarbonsäuren zu den gut kristallisierenden Dichloriden XI a und b umsetzen, die beim Erwärmen ein interessantes Verhalten zeigen: Sie gehen unter HCl -Abspaltung und Cyclisierung in die Chlorvinylester XIII a und b über. Diese Reaktion verläuft über die Ketene XII, wie IR-spektroskopisch an der NO_2 -Verbindung gezeigt werden konnte. Schon die rohen Dicarbonsäurechloride weisen schwache Absorptionen bei 4.75μ auf. Versucht man, XI b aus



Benzol oder Toluol umzukristallisieren, und kocht 15 bzw. 5 Min., so findet man in dem anschließend auskristallisierten Produkt neben den Banden von XI b die Keten-Bande mit erheblich größerer Intensität (Abbild. 6). Nach der CH-Analyse sind 11 bzw. 15% HCl abgegeben, was eine Abschätzung der Intensität der Bande für das reine Keten erlaubt. Bei der 5 Minuten in Toluol gekochten Substanz deutet sich aber schon die typische Absorption des Cyclisierungsproduktes XIII b bei 6.06μ ($1650/\text{cm}$) an, die eine semicyclische Doppelbindung charakterisiert; bei längerem Kochen wird außer der Keten-Bande auch diese verstärkt. Der zweite Schritt der Reaktion verläuft also zu schnell, um eine Isolierung von reinem Keten zu erlauben. Diese gelang auch weder nach Erwärmen in Lösung noch durch trockene Pyrolyse unter Sublimation. XI b wandelt sich nämlich beim Erhitzen schon unterhalb des Schmelzpunktes in XIII b um, was man im Schmelzpunktsröhrchen beobachten und auch präparativ zur Umwandlung XI b \rightarrow XIII b ausnutzen kann. Dieses Verhalten ist

die Ursache dafür, daß XIb und XIIIb sowie Gemische dieser Substanzen untereinander und mit XIIb immer den gleichen Schmelzpunkt von 293–295° (Zers.) aufweisen.

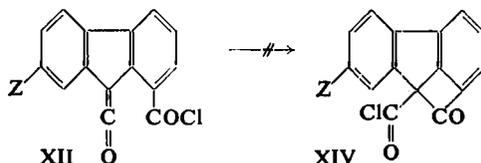


Abbild. 6. IR-Spektrum des 7-Nitro-fluoren-dicarbonylchlorids (XIb) nach 5 Min. Kochen in Toluol (Beimengung von ca. 15% Keten XIIb und Spuren cyclischer Chlorverbindung XIIIb)

Die Bildung von Ketenen^{10, 11)} und Ketenimininen¹²⁾ durch thermische Dehydrochlorierung von Carbonsäurechloriden bzw. -imidchloriden mit α -ständigem H-Atom ist bekannt, doch läuft sie in den beschriebenen Fällen erst bei erheblich höheren Temperaturen ab als mit XIb.

Viel schwerer erfolgt auch die HCl-Abspaltung aus XIa. Im trockenen Zustand findet sie nicht unterhalb des Schmelzpunktes (155°) statt. Leitet man während der Pyrolyse in Lösung Stickstoff durch und bestimmt das ausgetragene HCl, so ergibt sich, daß die Reaktion des NO₂-Dichlorids XIb nach 1 stdg. Kochen in Benzol beendet ist, die des NO₂-freien (XIa) dagegen erst nach 4- bis 5stdg. Kochen in Xylol. Dies bestätigt die ursprüngliche Erwartung, daß eine NO₂-Gruppe auch in *m*-Stellung das H-Atom an C-9 lockert, denn dessen Haftfestigkeit bestimmt zweifellos die Geschwindigkeit der Reaktion XI → XII.

Die nach vollständiger HCl-Abgabe isolierten Substanzen enthielten nur noch die Cyclisierungsprodukte XIIIa bzw. b. Sie entstammen einer Addition der COCl-Gruppe (an C-1) an die C=O-Bindung des Ketens. Diese Reaktionsweise ist ungewöhnlich und auf die sterischen Verhältnisse zurückzuführen, denn Säurechloride reagieren sonst mit Ketenen unter Addition von COCl an die C=C-Bindung¹³⁾, entsprechend der hier nicht möglichen Reaktion XII → XIV.



¹⁰⁾ H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1619 [1911].

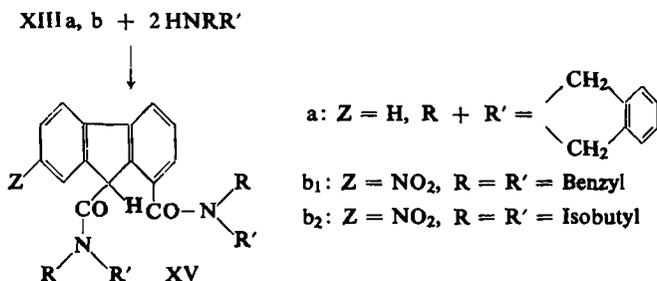
¹¹⁾ R. C. FUSON, L. J. ARMSTRONG, J. W. KNEISLEY und W. J. SHENK JR., J. Amer. chem. Soc. 66, 1464 [1944].

¹²⁾ C. L. STEVENS und J. C. FRENCH, J. Amer. chem. Soc. 76, 4398 [1954].

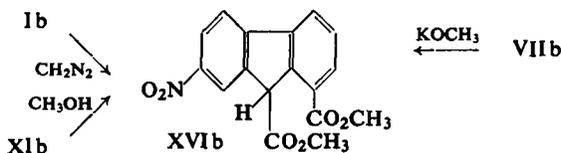
¹³⁾ Vgl. N. O. V. SONNTAG, Chem. Reviews 52, 237 [1953], und zwar S. 337.

Die cyclischen α -Chlor-vinylester XIII a und b sind farblos und in ihren UV-Spektren fast identisch mit den entsprechenden Ketenacylalen II a und b und den Enollactonen III a und b, was für die drei Verbindungspaare analogen Bau beweist.

Das Chlor läßt sich in XIII a und b mit alkoholischer Silbernitratlösung nicht nachweisen, wohl aber in Gegenwart von Aminen. Der einfache Austausch von Cl gegen den Rest eines sekundärenamins ist jedoch bisher nicht gelungen, da leicht Weiterreaktion unter Spaltung des „Lacton“-Rings zu Dicarbonsäurediamiden XV erfolgt:



Auch der Ersatz von Cl gegen OCH₃ mit der äquivalenten Menge methanolischer KOCH₃-Lösung führte nicht zu VII a bzw. b, da diese Verbindungen mit Methylat weiterreagieren. Eine Benzollösung von VII b wird dabei violett und trübe, und nach Durchschütteln mit Wasser läßt sich aus der Benzolschicht unreiner Dimethylester XVI b der Nitrodicarbonsäure isolieren, der auch aus der Säure selbst mit Diazomethan und aus dem Dicarbonsäuredichlorid mit Methanol entsteht. XVI b gibt die



gleiche Violettfärbung beim Versetzen seiner Dioxanlösung mit Natronlauge. Dieser Farbeffekt beruht wahrscheinlich auf Abdissoziation des Protons von C-9, er tritt außerdem bei den Nitrodicarbonsäurediamiden XV b auf, die mit Dioxan/Natronlauge blaugrün bzw. grün werden.

ZUR SYSTEMATIK DER BESCHRIEBENEN VERBINDUNGEN

Die Verbindungen III a, b, V b, VII a, b, VIII a, b, IX b (XII b) und XIII a, b kann man als Derivate des Diphenylenketens auffassen. Dabei stellt V b ein Keten-halbacylal, also einen α -Hydroxy-vinylester oder α -Acyloxy-vinylalkohol, dar und gehört damit einer Stoffklasse an, die bisher unbekannt zu sein scheint.

Die Ausbildung dieser Struktur wird durch die sterischen Verhältnisse zwar nicht erzwungen, aber doch begünstigt. Vergleichende Untersuchungen an Stabmodellen *) zeigten nämlich, daß die Spannung des unebenen normalen Anhydrids VI b etwa ebenso groß wäre wie die des Fluoradens¹⁴⁾ und nicht wesentlich größer als z. B. die

*) Dreiding-Stereomodelle der Glasapparatefabrik W. BÜCHI, Flawil/Schweiz.

¹⁴⁾ H. RAPOPORT und G. SMOLINSKY, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2910 [1958]; **82**, 934 [1960].

von Tetrahydrofluoranthen und dessen Keton¹⁵⁾. In diesen Vergleichsfällen fehlt aber die Möglichkeit, auf eine andere Struktur auszuweichen. Es ist also im Falle von Vb die Enolisierungsenergie (die durch die Dibenzofulven-Mesomerie herabgesetzt wird) kleiner als die eingesparte Spannungsenergie. Die Ausbildung des ebenen und „elektronenhungrigen“ Systems bietet gute Mesomeriemöglichkeiten für ein Anion und bedingt dadurch die auffallend hohe Acidität von Vb.

Die Stabilität des „Anhydrids“, die seine Isolierung erleichterte, beruht auf seiner Schwerlöslichkeit in fast allen Solvenzien, in denen es nicht dissoziieren kann, und auf seiner Fähigkeit zur Dissoziation in solchen Medien, die es sonst solvolysieren würden.

Als neuartig erscheinen ferner VIIIa, b und IXb als Salze von Keten-halbacylalen. Die anderen Verbindungen sind Vertreter bereits bekannter Stoffklassen. Davon kennt man Ketenacylale (hier IIb) erst seit kurzem^{3,16)}, α -Alkyloxy-vinylester oder Keten-acetal-acylale (hier VIIa, b) etwas länger¹⁷⁾, jedoch noch nicht als Derivate des Diphenylenketens. Die α -Chlor-vinylester XIIIa und b sind nur bedingt als Ketenderivate aufzufassen und müßten dann als Keten-halbacylal-chloride bezeichnet werden; diese Einordnung erscheint wegen ihrer theoretisch möglichen Umwandlung in echte Ketenderivate durch Austausch von Cl gegen andere Anionen als berechtigt. Einen Vertreter dieser Klasse gewannen z. B. S. M. McELVAIN und B. FAJARDO-PINZÓN¹⁸⁾.

An Farbe und Absorptionsspektren der beschriebenen Verbindungen kann man den elektronischen Einfluß des Substituenten an der 1-Stellung des Hetero-fluoranthen-Systems ablesen. Die längstwellige Absorption zeigen die Salze, die $-O^{\ominus}$ an dieser Stelle tragen; es folgen $OCH_3 \approx OH$ und $CH_3 \approx OCOCH_3 \approx Cl$. Diese Reihe gilt für die NO_2 -Verbindungen ebenso wie für die NO_2 -freien, nur daß bei den letzteren die Verbindung mit OH fehlt.

Herrn Dr. W. OTTING danken wir für Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren, Fräulein E. CRUMMENERL und Herrn G. RIETHMÜLLER für die Ausführung der Mikroanalysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Apparat nach Dr. M. TOTTOLI der Firma W. Büchi, Flawil/Schweiz, bestimmt und sind unkorrigiert. Die UV-Spektren wurden mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen, die IR-Spektren mit dem PERKIN-ELMER-Gerät, Modell 21, in KBr gemessen.

7-Nitro-fluoren-dicarbonsäure-(1.9) (Ib): Man löste 1.6 g *Fluoren-dicarbonsäure-(1.9)*²⁾ (Ia) oder 1.9 g *Dicarbonsäure* $\cdot \frac{1}{2}C_6H_6$ in 35–40 ccm siedendem Eisessig, ließ auf ca. 80° abkühlen, gab 8 ccm HNO_3 (d 1.5) zu und kochte 5 Min. unter Rückfluß. Die Kristallisation von Ib setzte gelegentlich schon während der Reaktion ein. Man ließ erkalten und 2 Tage bei 5° stehen. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und zweimal

15) Vgl. z. B. J. VON BRAUN und E. ANTON, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 145 [1929].

16) D. H. R. BARTON und G. QUINCKERT, J. chem. Soc. [London] 1960, 1.

17) H. H. WASSERMAN und P. S. WHARTON, Tetrahedron [London] 3, 321 [1958]; dort weitere Literatur.

18) J. Amer. chem. Soc. 67, 650 [1945].

mehrere Stunden mit 15–20 ccm Eisessig ausgekocht. Ausb. 720 mg (37%) schwach grünlich-gelbe, feine Kristalle; Schmp. 289–292° (Zers.).

$C_{15}H_9NO_6$ (299.3) Ber. C 60.20 H 3.03 N 4.68
Gef. C 60.54, 59.89 H 3.15, 2.99 N 4.87, 4.41

Dimethylester (XVIb): 25 mg *Ib* wurden in 10 ccm Dioxan gelöst und bei Raumtemperatur mit überschüssiger äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach einigen Stunden wurde zur Trockne gedampft, in Benzol aufgenommen, mit Na_2CO_3 -Lösung durchgeschüttelt und die benzol. Lösung eingedampft: 25 mg blaßgelbe Kristalle, Schmp. 233–234°.

$C_{17}H_{13}NO_6$ (327.3) Ber. OCH₃ 18.97 Gef. OCH₃ 18.57

Beim Versetzen der Dioxanlösung mit 2 *n* NaOH tritt Violettfärbung auf.

9-Nitro-1-methyl-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen (Enollacton IIIb): 300 mg *Ib* wurden mit 15 ccm *Acetanhydrid* 2 Stdn. gekocht. Es trat keine Lösung ein, aber das Ungelöste wurde grobkristallin. Nach Stehenlassen über Nacht bei 5° wurde abgesaugt und mit Cyclohexan gewaschen: 225 mg schwerlösliche Nadelchen, die aus Toluol umkristallisiert werden konnten und dann schwach gelb waren. Kein Schmelzen bis 300°, ab 270° Dunkelfärbung und Sublimation.

$C_{16}H_9NO_4$ (279.3) Ber. C 68.81 H 3.25 N 5.03 COCH₃ 15.45
Gef. C 68.92 H 3.42 N 4.79 COCH₃ 14.74
Mol.-Gew. 287 (nach RAST)

IIIb entsteht auch fast quantitativ beim mehrtägigen Kochen von *Ib* mit Acetylchlorid und Dioxan.

IR-Spektrum: Banden bei 5.73 μ (1742/cm, Lacton-CO) und 6.02 μ (1660/cm, C=C).

Oxydativer Abbau: 16 mg *IIIb* wurden in 10 ccm Eisessig in der Wärme mit 50-proz. *Chromschwefelsäure* oxydiert. Die klare Lösung schied nach Eingießen in 200 ccm Wasser allmählich 5 mg *7-Nitro-fluorenon-carbonsäure-(1)* (IVb) in gelben Nadeln ab. Schmp. und Mischschmp. mit authent. Substanz⁷⁾: 147–150°. Die IR-Spektren waren identisch.

9-Nitro-1-acetoxy-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen (Ketenacylal IIb): 400 mg *Nitro-dicarbonensäure Ib* wurden in 15 ccm *Acetylchlorid* gekocht, wobei die Flüssigkeitsoberfläche etwa 1 cm unter der Ölbadoberfläche liegen mußte. Der Bodensatz (Ausgangsmaterial) verschwand im Laufe von ca. 3 Tagen, und an den Wänden über der Flüssigkeitsoberfläche schieden sich schwach grünlichgelbe Krusten des *Ketenacylals IIb* ab. Nach Aufkochen mit Benzin erhielt man 386 mg Rohprodukt (89%), das man aus Toluol oder Dioxan umkristallisierte.

$C_{17}H_9NO_6$ (323.3) Ber. C 63.16 H 2.81 N 4.33 COCH₃ 13.3
Gef. C 62.83 H 2.66 N 4.31 COCH₃ 12.6 (mit CrO₃)

IR-Spektrum: Banden bei 5.57 μ (1798/cm, Acetyl-CO), 5.72 μ (1748/cm, „Lacton“-CO) und 5.95 μ (1680/cm, C=C).

Taucht man eine kalte Probe von IIb in ein Bad von 210° ein, so tritt unter Aufschäumen (CO₂-Abgabe) und Wiederverfestigung Umwandlung in das Enollacton IIIb (IR-Spektrum) ein. Ab 280° sublimiert IIIb in fast farblosen Kristallen, die bis 300° nicht schmelzen und einen schwarzen Teer zurücklassen.

Beim Liegenlassen an der Luft geht IIb allmählich oberflächlich in das unten beschriebene „Anhydrid“ Vb über.

Alkoholyse: 30 mg *IIb* wurden in siedendem Toluol gelöst und mit 0.5 ccm absol. *Methanol* versetzt. Die hierbei auftretende Gelbfärbung verschwand beim Kochen. Nach 1/2 Stde.

wurde etwas eingeengt, wobei farblose Nadelchen von 7-Nitro-fluoren-dicarbon-säure-(1.9)-monomethylester ausfielen. Nach Umlösen aus Dioxan/Benzin Schmp. 258–262° (Zers.).

$C_{16}H_{11}NO_6$ (313.3) Ber. OCH_3 9.91 Gef. OCH_3 9.81

In Dioxan mit 2 *n* NaOH tritt vorübergehend Violettfärbung ein.

9-Nitro-1-hydroxy-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen (Keten-halbacylal, „Anhydrid“ Vb): 100 mg rohes Ketenacylal IIb wurden in 50 ccm absol. Toluol in der Siedehitze gelöst, die Lösung wurde von einem geringen Rückstand dekantiert und mit 7 Tropfen Eisessig 1 Stde. gekocht. Dabei schieden sich 40 mg Vb ab, die heiß abgesaugt wurden. Das Filtrat wurde noch 1 Stde. gekocht und lieferte weitere 12 mg Vb; Gesamtausbeute 60% d. Th. Die Ausbeute steigt auf 68%, wenn man umkristallisiertes Ketenacylal einsetzt. Die Umkristallisation von Vb geht schlecht. Sie gelingt nur aus sehr viel Toluol oder wenig Dioxan (durch Gefrierenlassen). Sie erübrigt sich jedoch, da die Substanz analysenrein anfällt und das Schmelzverhalten sich nicht ändert.

Vb ist gelb bis grünlich-gelb und besteht aus mikroskopisch kleinen, schön ausgebildeten Nadeln. Ein Schmelzpunkt ist nicht vorhanden. Makroskopisch beobachtet man Sintern und Dunkelfärbung oberhalb von 250–270°, aber bis 300° wird keine klare Schmelze gebildet. Mikroskopisch*) sind noch oberhalb von 300° einige der typischen Nadeln zu erkennen. IR-Spektrum s. Abbild. 1 (S. 113); UV-Spektrum s. Abbild. 2 und 3 (S. 113, 114).

$C_{15}H_7NO_5$ (281.3) Ber. C 64.05 H 2.52 N 4.98 Gef. C 63.84 H 2.58 N 5.20

In einem Fall gelang auch mit guter Ausbeute die direkte Synthese von Vb aus der Dicarbon-säure Ib durch 4stdg. Kochen mit Acetylchlorid und wenig Dioxan. Gef. C 63.97, H 2.71. Dies Ergebnis ließ sich jedoch nicht reproduzieren, sondern es trat, bevor Ib ganz umgesetzt war, das Enollacton IIIb im Reaktionsgemisch auf (vgl. S. 121).

Vb ist sehr schwer löslich in Benzol und Toluol, mäßig löslich in Aceton und Acetonitril und gut in Dioxan mit gelber Farbe. Es ist leicht löslich in Dimethylformamid mit tiefvioletter und in Aceton/Wasser mit violetter bis roter Farbe. Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes wurde an einer Lösung von Vb in absol. Aceton + 3% Wasser bei $\lambda_{max} = 530 \mu$ geprüft:

$$c = 1.99 \ 1.00 \ 0.67 \ 0.4 \ 0.29 \ 0.20 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

$$\epsilon = 4.26 \ 4.37 \ 4.43 \ 4.35 \ 4.35 \ 4.30 \cdot 10^3 \text{ l/Mol}$$

Innerhalb der Meßgenauigkeit ist das Gesetz erfüllt. Dies ist aber nicht der Fall für eine Pikrinsäure-Lösung unter gleichen Bedingungen, deren Extinktion bei 445 μ (kein Absorptionsmaximum) gemessen wurde:

$$c = 2.47 \ 1.65 \ 0.99 \ 0.50 \ 0.33 \ 0.25 \ 0.20 \ 0.17 \ 0.13 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

$$\epsilon = 3.66 \ 4.20 \ 4.65 \ 5.05 \ 5.45 \ 5.55 \ 5.75 \ 6.05 \ 6.30 \cdot 10^3 \text{ l/Mol}$$

Dampfte man eine frische Aceton/Wasserlösung bei Raumtemperatur i. Vak. zur Trockne, so erhielt man Vb nur wenig verunreinigt zurück (IR-Spektrum). Ließ man die Lösung jedoch mehrere Tage stehen, so schieden sich bräunliche Kristalle aus, die nach dem IR-Spektrum leicht verunreinigte Nitrodicarbon-säure enthielten.

Durch Erwärmen auf ca. 80° lassen sich ca. 20 mg Vb in 100 ccm Wasser (unter teilweiser Hydrolyse zu der erheblich schwerer löslichen Nitrodicarbon-säure) auflösen. Man kühlt schnell auf 20°, filtriert und versetzt mit soviel 2 *n* HCl, daß die Lösung nur noch gelb ist und trüb wird (ca. 10 ccm). Es wird zentrifugiert und der Rückstand scharf getrocknet (zuletzt 8 Stdn. bei 150°/10⁻² Torr). Ausb. 5 mg gelbes Pulver, gef. C 63.96, H 3.40. Auch das IR-Spektrum bestätigt, daß praktisch reines Vb vorliegt.

*) Monoskop von H. BOCK, Frankfurt a. M.

Pyridinsalz VIIIb: a) Die Dioxanlösung von *Vb* lieferte beim Versetzen mit einigen Tropfen homologenfreiem *Pyridin* das Salz *VIIIb* in feinen, dunkelroten Nadeln, das bei 207° zu einer schwarzen, teerigen Masse sintert. — IR-Spektrum s. Abbild. 4 (S. 116); UV-Spektrum in Wasser und Dimethylformamid praktisch identisch mit dem von *Vb* (Abbild. 3, S. 114).

$C_{20}H_{12}N_2O_5$ (360.4) Ber. C 66.67 H 3.36 N 7.78 Gef. C 66.80 H 3.40 N 7.78

b) 50 mg *Ketenacylal IIb* wurden in ca. 10 ccm Dioxan unter Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen mit 0.1 ccm reinem *Pyridin* und 1 Tropfen Wasser in 2 ccm Dioxan versetzt. Es trat augenblicklich tiefe Rotfärbung und nach einigen Minuten Kristallisation roter Flocken ein, die nach einigen Stunden abgesaugt und mit Benzol gewaschen wurden. Ausb. 36 mg (68%). — Die Spaltung kann auch durch Aufkochen von *IIb* mit wenig Reinpyridin und Ausfällen des Salzes mit Benzol vorgenommen werden. Die Produkte sind identisch mit dem unter a) gewonnenen.

Zerlegung des Salzes: 40 mg *VIIIb* wurden mit 3 g *KHSO₄* verrieben, bis die entstandene gelbe Farbe sich nicht weiter aufhellte. Dann wurde 2 Stdn. im Soxhlet mit absol. Aceton extrahiert, wobei eine violettrote Lösung ablief. Diese gab beim Einengen und Versetzen mit Benzin 30 mg gelbes Pulver, das an der Farbreaktion mit Aceton/Wasser als *Vb* erkannt wurde.

Magnesiumsalz IXb: 40 mg „Anhydrid“ *Vb* wurden unter Rühren und Erhitzen in 200 ccm Wasser gelöst. Die weinrote Lösung wurde schnell abgekühlt, filtriert und mit 100 ccm gesättigter *MgSO₄*-Lösung versetzt. Nach einigen Minuten begannen kleine, schimmernde Blättchen auszufallen, die durch Zentrifugieren abgetrennt und mit wenig Wasser gewaschen wurden (in Mg^{2+} -freiem Wasser ist *IXb* recht gut löslich). Der Rückstand (12 mg) war nach Trocknen i. Vak. kupferbronzefarben und metallglänzend; im Polarisationsmikroskop zeigte er Auslöschung. Kein Schmelzen bis 310°. Das IR-Spektrum war dem von *VIIIb* ähnlich, wies aber starke OH-Absorption auf, die von Wasser herrühren mußte. Auch die Analyse sprach dafür, daß die Substanz ca. 20% Wasser enthielt. Aus 2 Analysen verschiedener Präparate ließ sich das C:Mg-Verhältnis zu 29:1 bzw. 34:1 ermitteln.

Aus der mit *MgSO₄* gesättigten Lösung ließ sich *IXb* in Nitrobenzol violett, in Essigester rot ausschütteln, doch führte auch diese Abtrennung zu keinem reinen Präparat.

Auf ähnliche Weise ließ sich ein amorphes violettes *Na-Salz* von *Vb* gewinnen.

9-Nitro-1-methoxy-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen (Keten-acetal-acylal *VIIb*)

a) 50 mg *Keten-halbacylal Vb* wurden in 10 ccm Dioxan unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wurde überschüss. *Diazomethan* in Äther zugegeben, wobei die Lösung im Augenblick des Eingießens tiefrot wurde (CH_2N_2 deprotoniert als Base die Säure *Vb*). Da sofort danach mit *Pyridin* keine Farbänderung mehr auftrat, wurde i. Vak. abgedampft und der krist. Rückstand aus wenig Methyläthylketon umkristallisiert. Reinausbeute 23 mg (44%) kräftig gelbe, schöne mikroskopische Nadeln, Schmp. 208–209° (Zers., Sintern ab 190°). Die Substanz wird an der Luft schnell dunkelbraun und muß daher i. Vak. aufbewahrt werden.

b) Auf gleiche Weise gelang die Synthese von *VIIb* aus *IIb*. Die Reaktion mit CH_2N_2 ging jedoch (wegen der erforderlichen primären Hydrolyse) sehr viel langsamer vor sich, und erst nach 5- bis 8stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur trat mit *Pyridin* keine Farbvertiefung mehr auf. Ausbeute und Eigenschaften wie bei a).

$C_{16}H_9NO_5$ (295.3) Ber. C 65.08 H 3.07 N 4.74 OCH_3 10.51
Gef. C 64.93 H 3.36 N 4.71 OCH_3 10.26

IR-Spektrum: Banden bei 5.70 μ (1755/cm, „Lacton“-CO) und 6.04 μ (1655/cm, C=C). UV-Spektrum s. Abbild. 2 (S. 113).

Spaltung mit Alkoholat: Die gelbe Benzollösung von 17 mg VIIb wurde beim Versetzen mit methanol. KOCH₃-Lösung rotviolett und trübe; beim Durchschütteln mit Wasser verschwand die Farbe augenblicklich. Die farblose Benzolphase gab beim Eindampfen 10 mg Kristallpulver, das sich durch Umkristallisieren aus Benzol/Benzin nicht ganz reinigen ließ, Schmp. 211–213°. Das IR-Spektrum zeigte, daß es hauptsächlich aus dem 7-Nitro-fluoren-dicarbon-säure-(1.9)-dimethylester (XVIb, s. S. 121) bestand.

1-Methoxy-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen (Keten-acetal-acylal VIIa): 110 mg frisch dargestelltes Ketenacylal IIa³⁾ wurden in 20 ccm absol. Benzol gelöst und mit überschüssiger äther. Diazomethan-Lösung versetzt, wobei Gelbfärbung auftrat. Die Lösung zeigte nach 4 Stdn. noch Farbvertiefung beim Versetzen mit Pyridin und wurde daher über Nacht stehen gelassen. Danach war die Probe mit Pyridin negativ. Es wurde i. Vak. eingedampft und der hellgelbe krist. Rückstand aus Äther umkristallisiert, wobei er beim schnellen Abkühlen feinkristallin (Schmp. 152–154°), beim langsamen in schönen gelben Säulen (Schmp. 158 bis 160°) herauskam. Ausb. 57 mg (58%).

C₁₆H₁₀O₃ (250.3) Ber. C 76.78 H 4.03 OCH₃ 12.40 Gef. C 76.62 H 4.08 OCH₃ 12.34

Pyridinsalz des 1-Hydroxy-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthens (VIIIa): 50 mg Ketenacylal IIa³⁾ wurden in 10 ccm Benzol unter Erwärmen gelöst, evtl. filtriert und nach dem Erkalten mit 2 Tropfen reinem Pyridin versetzt. Die Lösung wurde sofort orange und schied bei 4stdg. Stehenlassen 20 mg orangefarbene, grobe Kristalle des Pyridinsalzes aus. Die Mutterlauge lieferte beim Versetzen mit Cyclohexan weitere 10 mg feinkristallines Produkt; Gesamtausbeute 53% d. Th. Das zuerst ausgefallene Salz war analysenrein, Schmp. 151–153°, das andere konnte aus Benzol umkristallisiert werden. — IR-Spektrum s. Abbild. 5 (S. 116).

C₂₀H₁₃NO₃ (315.3) Ber. C 76.19 H 4.16 N 4.44 Gef. C 76.18 H 4.34 N 4.69

Fluoren-dicarbon-säure-(1.9)-dichlorid (XIa): 600 mg Fluoren-dicarbon-säure-(1.9)³⁾ (Ia) wurden mit 1.6 g PCl₅ 2 Stdn. in 40 ccm Cyclohexan gekocht, wobei sich der Bodensatz größtenteils auflöste. Es wurde heiß filtriert und 2 Tage bei –10° aufbewahrt. Beim Auftauen des Cyclohexans blieben 404 mg feine Nadeln von XIa zurück. Die Mutterlauge ergab durch Einengen und Gefrierenlassen weitere 150 mg; Gesamtausbeute 81% d. Th. Umkristallisieren aus sehr wenig Benzol lieferte unter erheblichen Verlusten große, klare, rechteckige Platten von schwach grünlich-gelber Farbe (Keten!) mit Schmp. 155–160° (Zers., Gasentwicklung). Die Beimengung von wenig Keten läßt sich auch aus der Analyse ersehen.

C₁₅H₈Cl₂O₂ (291.2) Ber. C 61.87 H 2.77 Cl 24.35 Gef. C 62.51 H 2.98 Cl 23.79

7-Nitro-fluoren-dicarbon-säure-(1.9)-dichlorid (XIb) wird aus Ib analog XIa erhalten; man kocht jedoch 1 Stde. in Benzol. Rohausbeute 67% d. Th. schwach gelbe (ketenhaltige) Blättchen, die bei 180–190° amorph werden, um oberhalb von 250° neue Kristalle zu bilden und bei 293–294° (Dunkelfärbung, Zers.) zu schmelzen. Eine frische Probe, die man in ein 250° heißes Bad bringt, schmilzt und verfestigt sich sofort wieder.

C₁₅H₇Cl₂NO₄ (336.1) Ber. C 53.60 H 2.10 Cl 21.10 Gef. C 53.99 H 2.30 Cl 21.73

Nach 15 Min. langem Kochen in Benzol ist die Substanz kräftiger gelb gefärbt und enthält nach der Analyse 11% Keten XIIb; gef. C 54.32, H 1.98.

Nach 5 Min. langem Kochen in Toluol: gef. C 54.59, H 2.23 (15% Keten XIIb + α-Chlorvinylester XIIIb); IR-Spektrum s. Abbild. 6 (S. 118).

Alkoholyse von XIb: Es wurde 2 Stdn. in Benzol mit Methanol gekocht, eingengt und mit Benzin versetzt. Man erhielt 7-Nitro-fluoren-dicarbon-säure-(1.9)-dimethylester (XVIb), nach Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem authent. Präparat (S. 121).

1-Chlor-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen (Keten-halbacylal-chlorid XIII a): 200 mg reines *Dicarbonsäuredichlorid XIa* wurden unter Überleiten von trockenem Stickstoff $4\frac{1}{2}$ Std. in 10 ccm Xylol gekocht. Das austretende Gas wurde durch verd. Natronlauge geleitet, aus der nach dieser Zeit 86.1 mg (89% d. Th.) AgCl gefällt werden konnten. Die Xylollösung wurde i. Vak. eingedampft und der teilweise kristalline Rückstand aus wenig Methyläthylketon umkristallisiert. Bei Aufarbeitung der Mutterlauge erhielt man 119 mg (72%) XIII a in farblosen Nadeln. Schmelzverhalten: makroskopisch starkes Sintern bei 210°, dann langsames Schmelzen unter Gelbfärbung bis 225°; mikroskopisch Zerfall der Nadeln in kleinere Kristalle ab 155°, Schmelzen bei 175–183°.

$C_{15}H_7ClO_2$ (254.8) Ber. C 70.73 H 2.77 Cl 13.92 Gef. C 71.10 H 3.00 Cl 14.27

Die Substanz wird in Lösung mit Natronlauge kräftig gelb (Bildung des Anions Xa).

9-Nitro-1-chlor-3-oxo-2-oxa-2.3-dihydro-fluoranthen (Keten-halbacylal-chlorid XIII b)

a) *Durch trockene Pyrolyse*: 100 mg *Nitrodicarbonsäure-dichlorid XIb* wurden in einem Reagenzglas 15 Min. in ein Ölbad von 200° getaucht, wobei ab und zu umgerührt wurde. Unter anfangs lebhafter HCl-Entwicklung entstanden 88 mg graubraunes Kristallpulver; Gew.-Verlust 12%, ber. 11%. Umkristallisation mit Aktivkohle aus Dioxan gab 56 mg (63%) schwach bräunliche Nadeln vom Schmp. 293–295° (Zers., nach Dunkelfärbung). Weitere Umkristallisation führte zu einem farblosen Produkt.

$C_{15}H_6ClNO_4$ (299.7) Ber. C 60.11 H 2.02 Cl 12.01 Gef. C 59.88 H 2.54 Cl 11.58

b) *Durch Pyrolyse in Lösung*: 100 mg *Dichlorid XIb* wurden in 30 ccm Toluol 2 Std. gekocht. Dann wurde, falls nötig, von Trübungen abfiltriert, etwas abkühlen gelassen und mit 100 ccm absol. Methanol versetzt. Dabei fielen 65 mg (74%) XIII b in fast farblosen mikroskop. Nadeln aus, identisch mit dem nach a) gewonnenen Präparat.

Zur quantitativen Verfolgung der HCl-Abspaltung wurden 50 mg XI b in Benzol gekocht, wobei man HCl mittels N_2 in verd. Natronlauge einleitete. Nach 1 Stde. ließen sich 16.2 mg AgCl fällen; das sind, unter Berücksichtigung des Ketengehalts von XI b, 80% d. Th. Entfernt man HCl nicht mit Stickstoff, so ist die Reaktion auch nach $1\frac{1}{2}$ stdg. Kochen in Benzol noch nicht vollständig.

7-Nitro-fluoren-dicarbonsäure-(1.9)-bis-dibenzylamid (XVb₁): 30 mg XIII b wurden in Dioxan mit 3 Moläquiv. *Dibenzylamin* versetzt. Die anfangs auftretende Färbung verschwand beim Eindampfen bei 50–60°. Der Rückstand wurde zwischen Benzol und Wasser verteilt und die Benzollösung mit verd. Salzsäure, Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Einengen auf ca. 2 ccm wurde mit 5 ccm Cyclohexan versetzt und erwärmt. Dabei fielen 45 mg (68%) Diamid in farblosen Nadelchen an; Schmp. 223–224° (Zers.).

$C_{43}H_{35}N_3O_4$ (657.8) Ber. C 78.52 H 5.36 N 6.39 Gef. C 78.58 H 5.36 N 6.89

Die Dioxanlösung wird beim Durchschütteln mit 2 n NaOH blaugrün.

Analog wurde das *Bis-diisobutylamid XVb₂* von I b gewonnen, Schmp. 235–237° (Zers.).

$C_{31}H_{43}N_3O_4$ (521.6) Ber. C 72.12 H 8.30 N 8.06 Gef. C 71.72 H 8.09 N 8.20

In Dioxan mit NaOH Grünfärbung.

Fluoren-dicarbonsäure-(1.9)-bis-o-xylylenimid (XVa) wird wie bei XVb₁ erhalten; Schmp. 211–215° (Zers.).

$C_{31}H_{24}N_2O_2$ (456.5) Ber. C 81.56 H 5.30 N 6.14 Gef. C 81.42 H 5.19 N 5.89

Mit Dioxan/NaOH nur schwache Gelbfärbung.

Bei Verwendung der stöchiometrischen Menge an Amin (2 Moläquivv.) waren die anfangs entstehenden gelben Lösungen zwar haltbarer, doch konnte keine gelbe Substanz kristallin isoliert werden.