

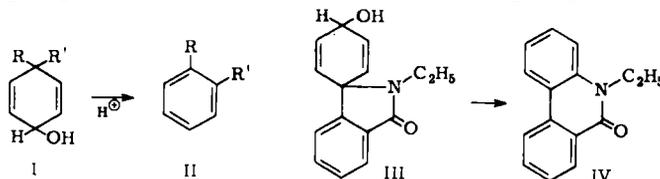
HANS PLIENINGER, GÜNTER EGE und MUHAMMAD IRFAN ULLAH

**Weitere Beiträge
zur Dienon-Phenol- und Dienol-Benzol-Umlagerung.
Ein neuer Weg zu Triphenylenderivaten**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 19. Dezember 1962)

Ausgehend von 9-Formyl-fluoren, wurde ein spirocyclisches Cyclohexadienon-Derivat XI synthetisiert. Die Behandlung dieses Ketons mit Acetanhydrid und Schwefelsäure führte unter Umlagerung zu Acetoxy-triphenylen. Nach Reduktion der Carbonylgruppe ergab die Umlagerung Triphenylen. Auf ähnliche Weise wurden auch Triphenylencarbonsäure und 2-Phenyl-triphenylen hergestellt.

Für die Umlagerung von Cyclohexadienolen vom Typ I zu Benzolderivaten vom Typ II (Dienol-Benzol-Umlagerung¹⁻³⁾) sind in der letzten Zeit eine Reihe weiterer Beispiele aufgefunden worden. Bemerkenswert ist, daß auch eine biologische Reaktion wie die Umwandlung der Prephensäure in Phenylbrenztraubensäure⁴⁾ eine ähnliche Aromatisierung ist, und daß die Biosynthese von Steroiden mit einem aromatischen Ring möglicherweise über eine Dienol-Benzol-Umlagerung verläuft^{5,6)}.

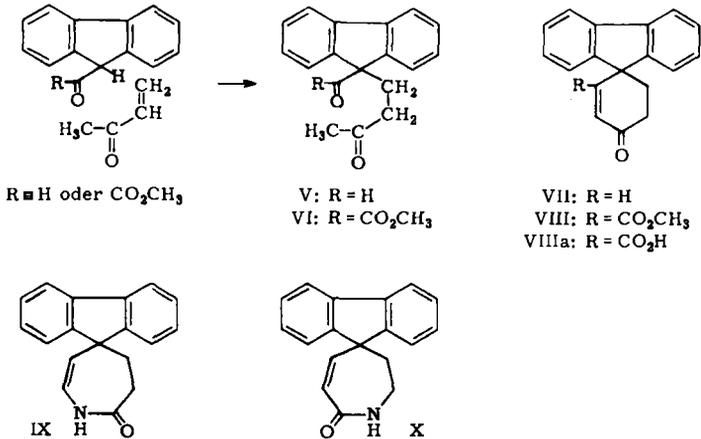


Systematische Studien über die Wanderungsbereitschaft einzelner Gruppen stehen noch aus. Auch ist noch nicht untersucht worden, wie sich die räumliche Lage der Reste R und R' zur Hydroxylgruppe (*cis-trans*-Isomerie) auf die Wanderungsgeschwindigkeit auswirkt. Die Reaktion tritt auch dann ein, wenn wie in III ein Substituent R ein Stickstoffatom ist; hierbei wird IV gebildet⁷⁾. Kürzlich wurde auch über eine Dien-amin-Benzol-Umlagerung berichtet⁸⁾.

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob sich diese Umlagerung in Verbindung mit einer Sechsringsynthese^{9,10)} zum Aufbau von Triphenylenderivaten eignet.

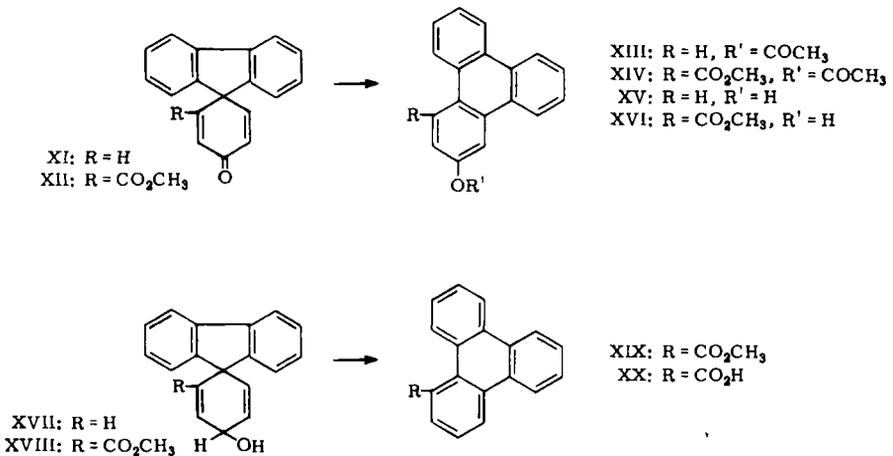
- 1) H. PLIENINGER und G. KEILICH, *Angew. Chem.* **68**, 618 [1956].
- 2) H. PLIENINGER und G. KEILICH, *Chem. Ber.* **91**, 1891 [1958].
- 3) M. J. GENTLES, J. B. MOSS, H. L. HERZOG und E. B. HERSHBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3702 [1958].
- 4) U. WEISS, C. GILVARG, E. S. MINGIOLI und B. D. DAVIS, *Science [Washington]* **119**, 774 [1954].
- 5) H. DANNENBERG und CH. H. DOERING, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **311**, 84 [1958].
- 6) H. DANNENBERG und H. G. NEUMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **646**, 148 [1961].
- 7) D. H. HEY, J. A. LEONARD, T. M. MOYNEHAN und C. W. RESS, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 232.
- 8) CH. WEI-ZAU und HUANG MINLON, *Acta chim. sinica* **25**, 327 [1959].
- 9) H. PLIENINGER und T. SUEHIRO, *Chem. Ber.* **89**, 2789 [1956].
- 10) H. PLIENINGER, G. EGE, R. FISCHER und W. HOFFMANN, *Chem. Ber.* **94**, 2106 [1961].

Durch Umsetzung von 9-Formyl-fluoren mit Methylvinylketon läßt sich in 75-proz. Ausbeute der Ketoaldehyd V erhalten, der ohne weitere Reinigung beim Kochen in Benzol bei Gegenwart von wenig Piperidinaacetat zu dem Cyclohexenonderivat VII cyclisiert werden kann (Carbonylabsorption im IR bei 1668/cm).



Das Oxim dieses Ketons läßt sich mit guter Ausbeute über sein Tosylat in ein spirocyclisches Siebenringlactam der Struktur IX oder X verwandeln. Eine Entscheidung konnte noch nicht getroffen werden.

Die Einführung einer zweiten Doppelbindung in das Enon VII gelingt in diesem Fall mit relativ guter Ausbeute (50%) mittels Selendioxyds in tert.-Butanol¹¹⁾. Das erhaltene Dienon XI ist ein hellgelbes Kristallisat vom Schmp. 173–174°, dessen Analyse mit der angegebenen Struktur übereinstimmt. Die Carbonylabsorption im IR-Spektrum liegt, dem Enon VII vergleichbar, bei 1662/cm.



¹¹⁾ C. MEYSTRE, H. FREY, W. VOSER und A. WETTSTEIN, *Helv. chim. Acta* **39**, 734 [1956]; H. J. RINGOLD, G. ROSENKRANZ und F. SONDSHEIMER, *J. org. Chemistry* **21**, 239 [1956].

Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure lagert sich das Dienon XI zu 2-Acetoxy-triphenylen (XIII) um, aus welchem durch Umesterung das bekannte¹²⁾ 2-Hydroxy-triphenylen (XV) erhalten wird (keine Depression im Misch-Schmelzpunkt mit authentischem Material)*).

Die Carbonylgruppe des Dienons XI läßt sich mit Lithiumaluminiumhydrid, nicht aber mit Natriumborhydrid zum Alkohol XVII reduzieren, der in kristallisierter Form mit Schmp. 110–112° erhalten wird (OH-Absorption im IR bei 3300/cm). Das Dienol ist bei Raumtemperatur ziemlich beständig. Nach langem Lagern findet man einen höheren Schmelzpunkt und eine Carbonylgruppe im IR. Beim Kochen des Dienols XVII mit äthanolischer Schwefelsäure erhält man in 72-proz. Ausbeute Triphenylen, das durch Misch-Schmelzpunkt und IR-Spektrum sowie durch sein Trinitrobenzolat identifiziert wurde.

Der schon früher diskutierte Mechanismus²⁾ nach Art einer vinylogenen Wagner-Meerwein-Umlagerung macht verständlich, warum hier die Umlagerung besonders glatt verläuft (Wanderung eines Phenylrings).

Auf eine ähnliche Weise gelang es uns auch, Carbonsäuren der Triphenylenreihe herzustellen. Hier gingen wir vom Fluoren-oxalsäure-(9)-methylester aus, der besonders leicht zugänglich ist. Wir waren überrascht, daß die Michael-Addition des Methylvinylketons an diesen recht sauren Ester bei Gegenwart katalytischer Mengen Kalium-tert.-butylat mit 75-proz. Ausbeute verläuft. Das Michael-Addukt ist in diesem Fall kristallisiert. Beim Kochen mit Piperidinacetat in Benzol erhält man den Enonester VIII, der sich mit Selendioxyd in den Dienonester XII verwandeln läßt. Im IR-Spektrum erkennt man sehr scharfe Banden bei 1740/cm (Estercarbonyl) und 1670/cm (α,β -ungesättigtes Keton).

Den Enonester VIII kann man mit methanolischer Kalilauge verseifen und die entsprechende freie Säure (VIIIa) in kristallisierter Form gewinnen. Beim Kochen in Chinolin mit etwas Kupferpulver läßt sich diese Säure decarboxylieren, wobei man das schon auf anderem Wege erhaltene Enon VII gewinnt. Es ist demnach möglich, auch ausgehend von Fluorenoxalester zum Triphenylen zu kommen.

Durch Dienon-Phenol-Umlagerung des Dienons XII mit Acetanhydrid und Schwefelsäure erhält man das bisher unbekannt 2-Acetoxy-4-carbomethoxy-triphenylen (XIV), welches nach Umesterung das ebenfalls noch nicht beschriebene 2-Hydroxy-4-carbomethoxy-triphenylen (XVI) ergab.

Zur Reduktion der Carbonylgruppe des Dienons XII muß Aluminiumisopropylat verwendet werden, da Lithiumaluminiumhydrid die Estergruppe angreift. Man erhält ein hellgelbes, dickflüssiges Öl (XVIII), das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Im IR-Spektrum erkennt man eine neue Bande bei 3450/cm (OH); man sieht aber auch, daß die Carbonylbande des konjugierten Ketons bei 1670/cm noch vorhanden ist. Die Estercarbonylgruppe bei 1740/cm ist erhalten geblieben. Daraus ergibt sich, daß das Ausgangsketon noch nicht vollständig umgesetzt ist. Dennoch erhält man bei der Umlagerung des rohen Dienols in 77-proz. Ausbeute Triphenylen-

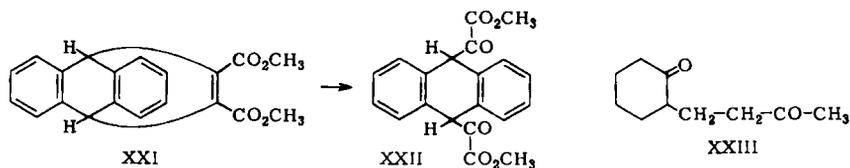
*¹⁾ Herrn Prof. Dr. C. C. BARKER, University of Hull, Großbritannien, danken wir für die Überlassung einer Probe 2-Hydroxy-triphenylen.

¹²⁾ C. C. BARKER und R. G. EMMERSON, J. chem. Soc. [London] 1955, 4482.

carbonsäure-(1)-methylester (XIX) als fast farblose Nadeln vom Schmp. 150°. Die entsprechende freie Säure schmilzt bei 245°. Es lassen sich demnach aus Fluoren in relativ einfacher Weise hydroxy- und carboxy-substituierte Triphenylderivate sowie das Triphenylen selbst herstellen. Die Methode ist aber insofern noch ausbaufähig, als man durch Umsetzung der Dienone mit metallorganischen Verbindungen zu tertiären Dienolen gelangen kann, von denen schon seit langem bekannt ist¹³⁻¹⁵, daß sie sich in Aromaten umlagern lassen. Ein Beispiel ist die Darstellung von 2-Phenyl-triphenylen durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Dienon XI. Der entstehende tertiäre Alkohol ist so unbeständig, daß man direkt das Phenyltriphenylen in 65-proz. Ausbeute erhält.

Geht man bei der Michael-Addition von Diphenylacetaldehyd aus, so kommt man durch analoge Umsetzungen zum 1,1-Diphenyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(4). Da diese Umsetzungen inzwischen von anderer Seite¹⁶ durchgeführt worden sind, verzichten wir auf eine ausführliche Beschreibung.

Unser nächstes Ziel war, auf ähnliche Weise Tetrabenzocyclooctatetraen darzustellen. Die als Ausgangsmaterial benötigte Verbindung XXII konnte durch Umsetzung von Anthracen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester über XXI gewonnen werden. Die Anlagerung von Methylvinylketon ließ sich bisher nicht durchführen. Diese Versuche werden fortgesetzt.



Zuletzt soll erwähnt werden, daß sich Methylvinylketon an 2-Formyl-cyclohexanon nur unter Abspaltung der Formylgruppe anlagern läßt. Es entsteht hierbei in guter Ausbeute 1-[2-Oxo-cyclohexyl]-butanon-(3) (XXIII), das von P. WIELAND und K. MIESCHER schon auf anderem Wege gewonnen worden ist¹⁷.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Beihilfen der BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK, Ludwigshafen/Rhein, gefördert. Die Tätigkeit von Herrn M. I. ULLAH am hiesigen Chemischen Institut wurde durch die finanzielle Unterstützung des DEUTSCHEN AKADEMISCHEN AUSTAUSCHDIENSTES, Bonn, ermöglicht. Für beide Hilfen sei hier gedankt.

¹³) K. v. AUWERS und G. KEIL, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 4207 [1902].

¹⁴) K. v. AUWERS und K. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1595 [1911].

¹⁵) K. v. AUWERS und K. ZIEGLER, Liebigs Ann. Chem. **425**, 217 [1921].

¹⁶) H. E. ZIMMERMANN und D. J. SCHUSTER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4486 [1961]; **84**, 4527 [1962].

¹⁷) Helv. chim. Acta **33**, 2215 [1950].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

9-[3-Oxo-butyl]-9-formyl-fluoren (V): Zu einer Mischung von 9.7 g (0.05 Mol) *9-Formyl-fluoren*¹⁸⁾ in 50 ccm absol. tert.-Butanol und 0.2 g Kalium in 15 ccm tert.-Butanol läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur 3.5 g (0.05 Mol) *Methylvinylketon* langsam zutropfen. Die Temperatur steigt von 21° auf 35°. Das Reaktionsgemisch ändert die Farbe von Hellgelb nach Rot und anschließend wieder nach Hellgelb. Man läßt die Lösung über Nacht stehen. Nach dieser Zeit ist der Geruch des Methylvinylketons verschwunden. Man gibt ca. 100 ccm Äther hinzu, kühlt auf 0° ab und schüttelt die gekühlte Lösung mit eiskalter 1 n NaOH dreimal aus. (Eine vom Äther befreite Probe soll keine Enolreaktion mit Eisen(III)-chlorid in Methanol/Wasser geben.) Der Äther wird mit Wasser neutral gewaschen und nach Trocknen über Magnesiumsulfat abdestilliert. Es bleiben 10 g (73% d. Th.) eines gelben Öls zurück, das ohne weitere Reinigung weiterverwendet wird.

4-Oxo-spiro[cyclohexen-(2)-1.9'-fluoren] (VII): Ein Gemisch von 13.2 g (0.05 Mol) *Michael-Addukt V*, 0.6 g Piperidinacetat, 50 ccm Benzol und 0.5 ccm Eisessig wird am Wasserabscheider gekocht (Ölbadtemperatur 110–130°). Nach etwa 4½ Stdn. hatten sich 0.8 ccm (ber. 0.9 ccm) Wasser abgeschieden. Das Benzol wird abdestilliert und die zurückbleibenden hellgelben Kristalle in Äther gelöst. Der Äther wird mit eiskalter 1 n HCl, dann mit 1 n Na₂CO₃ und zuletzt mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Es hinterbleiben 9.0 g (73.2% d. Th.) hellgelbe Kristalle, aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 164–165°.

C₁₈H₁₄O (246.3) Ber. C 87.77 H 5.73 Gef. C 87.47 H 5.78

Oxim von VII: Eine Lösung von 2.46 g (0.01 Mol) *VII* in 40 ccm Äthanol wird mit einer Lösung von 0.69 g (0.01 Mol) *Hydroxylamin-hydrochlorid* in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 1.6 g (0.01 Mol) Natriumcarbonat in 5 ccm Wasser unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisiert das *Oxim* aus. Farblose Kristalle aus Äthanol. Schmp. 232°. Ausb. 2.0 g (87% d. Th.).

C₁₈H₁₃NO (261.3) Ber. C 82.73 H 5.78 N 5.37 Gef. C 82.15 H 5.63 N 5.03

Tosylat: Zu einer Lösung von 2.61 g (0.01 Mol) des *Oxims* in 50 ccm absol. Pyridin wird unter Rühren und bei Raumtemperatur eine Lösung von 2 g (0.01 Mol) *p-Toluolsulfonsäurechlorid* in 10 ccm Pyridin gegeben und über Nacht stehengelassen. Das Pyridin wird abdestilliert und zu dem Rückstand wenig Wasser gegeben. Es fällt ein Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert wird. Farblose Kristalle vom Schmp. 186–187°. Ausb. 2.8 g (83.3% d. Th.).

C₂₅H₂₁NO₃S (415.5) Ber. C 72.24 H 5.10 N 3.38 S 7.72
Gef. C 72.19 H 4.97 N 3.16 S 7.25

Umlagerung des Tosylats zum Lactam IX bzw. X: 1.5 g des *Tosylats* werden in 25 ccm 98-proz. *Ameisensäure* gelöst und 2 Stdn. auf dem Ölbad unter Rückfluß gekocht. Man destilliert die überschüssige *Ameisensäure* i. Vak. ab und gibt zu dem Rückstand 10 ccm Wasser, wobei ein Niederschlag ausfällt. Es wird in Essigester aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und das Lösungsmittel nach Trocknen über Magnesiumsulfat abdestilliert: Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 241°. Ausb. 0.5 g (55.5% d. Th.).

C₁₈H₁₃NO (261.3) Ber. C 82.73 H 5.78 N 5.36 Gef. C 82.72 H 5.66 N 5.22

Hydrierung des Lactams IX bzw. X: 1 g des *Lactams* wird in 100 ccm Äthanol unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, etwas RANEY-NICKEL zugesetzt und bei 80° und 100 at in

¹⁸⁾ W. WISLICENUS und M. WALDMÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 786 [1909].

einem Autoklaven 3 Stdn. hydriert. Nach dem Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 0.8 g (80% d. Th.) einer farblosen kristallisierten Verbindung vom Schmp. 259°.

$C_{18}H_{17}NO$ (263.3) Ber. C 82.18 H 6.51 N 5.32 Gef. C 82.31 H 6.50 N 5.32

4-Oxo-spiro[cyclohexadien-(2.5)-1.9'-fluoren] (XI): Die Mischung von 2.46 g (0.01 Mol) VII, 1.1 g (0.01 Mol) *Selendioxyd*, 50 ccm tert.-Butanol und 2 ccm Eisessig wird im Stickstoffstrom unter Rückfluß gekocht. Nach 4 Stdn. wird ein weiteres Gramm Selendioxyd zugegeben und noch 20 Stdn. weitergekocht. Nach dieser Zeit hat sich viel Selen abgeschieden. Man destilliert die klare dekantierte Lösung des tert.-Butanols i. Vak. ab, nimmt in Äther auf und schüttelt diesen mehrmals mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung aus, bis die natriumcarbonatalkalische Schicht nur noch hellgelb gefärbt ist. Zuletzt schüttelt man einmal mit 0.5*n* NaOH unter Eiskühlung gut durch und wäscht dann mit Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert man den Äther ab. Es bleiben gelbe Kristalle zurück, die aus Benzol umkristallisiert werden: Fast farblose Nadeln vom Schmp. 173–174°. Ausb. 1.4 g (51.8% d. Th.).

$C_{18}H_{12}O$ (244.3) Ber. C 88.49 H 4.96 Gef. C 88.63 H 4.91

2-Acetoxy-triphenylen (XIII): Zu der Lösung von 1 g XI in 20 ccm *Acetanhydrid* werden 5 Tropfen konz. Schwefelsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und über Nacht stehengelassen. Am nächsten Morgen wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad läßt sich die zuerst feindispers ausgefallene hellgelbe Verbindung absaugen. Der Niederschlag, mit Wasser neutral gewaschen, liefert aus wenig Äthanol schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 134–135°. Ausb. 1 g (83% d. Th.).

$C_{20}H_{14}O_2$ (286.3) Ber. C 83.90 H 4.93 Gef. C 83.36 H 5.20

2-Hydroxy-triphenylen (XV): 800 mg XIII werden in 20 ccm 3-proz. methanol. Chlorwasserstoff gelöst und 1 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Überschüssiges Methanol und entstandener Essigsäure-methylester werden abdestilliert und der Rückstand aus Chlorbenzol umkristallisiert. Bräunliche Kristalle vom Schmp. 224–225° (keine Depression mit *2-Hydroxy-triphenylen*). Ausb. 450 mg (66% d. Th.).

$C_{18}H_{12}O$ (244.3) Ber. C 88.49 H 4.96 Gef. C 87.59 H 4.92

4-Hydroxy-spiro[cyclohexadien-(2.5)-1.9'-fluoren] (XVII): Zu einer Lösung von 100 mg *Lithiumaluminiumhydrid* in 600 ccm absol. Äther läßt man innerhalb von 15 Min. unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 2.2 g XI in 50 ccm absol. Äther zutropfen und rührt das Reaktionsgemisch 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Während der Reaktion färbt sich die hellgelbe Lösung über Rot wieder nach Hellgelb. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit feuchtem Äther und etwas Äthanol zersetzt, das ausgefallene Aluminiumhydroxyd mit Natronlauge gelöst und die Ätherschicht mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert man den Äther ab. Es hinterbleiben 1.5 g (68% d. Th.) hellgelbe Kristalle, aus Essigester Schmp. 110–112°.

$C_{18}H_{14}O$ (246.3) Ber. C 87.77 H 5.73 Gef. C 87.80 H 6.01

Triphenylen: Zu einer Lösung von 0.559 XVII in 30 ccm Äthanol gibt man 10 ccm 20-proz. Schwefelsäure und kocht auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Nach etwa 10 Min. fallen farblose Nadeln aus. Schmp. 198° (aus Äthanol). Ausb. 0.40 g (72.7% d. Th.).

Triphenylen-trinitrobenzolat: Zu 30 mg *Triphenylen* in 8 ccm Äthanol wird die heiße Lösung von 28 mg *1.3.5-Trinitro-benzol* in 4 ccm Äthanol gegeben. Unter Gelbfärbung fallen zitronengelbe Nadeln aus, Schmp. 245–246° (aus Äthanol).

9-[3-Oxo-butyl]-9-methoxalyl-fluoren (VI): Zu einer Mischung von 6.3 g (0.025 Mol) *Fluoren-oxalsäure-(9)-methylester*^{19,20} in 50 ccm Benzol und 0.1 g Kalium in 5 ccm tert.-Butanol läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur 1.7 g (0.025 Mol) *Methylvinylketon* zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehengelassen. Nach dem Abdestillieren des Benzols bleibt ein hellgelbes Öl zurück, welches beim Anreiben mit wenig Äther kristallisiert: Aus Benzol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 107°. Ausb. 6.08 g (75% d. Th.).

$C_{20}H_{18}O_4$ (322.4) Ber. C 74.53 H 5.63 Gef. C 74.16 H 5.90

4-Oxo-spiro[cyclohexen-(2)-1.9'-fluoren]-carbonsäure-(2)-methylester (VIII): Ein Gemisch von 3.2 g (0.01 Mol) *Michael-Addukt VI*, 0.2 g Piperidinacetat, 20 ccm Benzol und 0.5 ccm Eisessig wird am Wasserabscheider gekocht. Nach etwa 4 Stdn. haben sich 0.12 ccm (80% d. Th.) Wasser abgeschieden. Das Benzol wird i. Vak. abdestilliert, wobei ein gelbes Öl zurückbleibt, welches bei Zugabe von wenig Äthanol beim Anreiben kristallisiert. Aus Äthanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 176–178°. Ausb. 2.3 g (77% d. Th.).

$C_{20}H_{16}O_3$ (304.4) Ber. C 78.93 H 5.31 Gef. C 79.22 H 5.44

Semicarbazon: Schmp. 251–253°.

4-Oxo-spiro[cyclohexadien-(2.5)-1.9'-fluoren]-carbonsäure-(2)-methylester (XII): Die Mischung von 6.0 g (0.019 Mol) *VIII*, 3.0 g (0.029 Mol) *Selendioxyd*, 100 ccm tert.-Butanol und 5 ccm Eisessig wird im Stickstoffstrom unter Rückfluß gekocht. Nach 4 Stdn. werden weitere 3 g Selendioxyd zugegeben und über Nacht weitergekocht. Man destilliert das tert.-Butanol i. Vak. ab, nimmt in Äther auf und schüttelt diesen mehrmals mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung aus, bis die natriumcarbonatalkalische Schicht nur noch hellgelb ist. Zuletzt schüttelt man mit 0.5*n* NaOH unter Eiskühlung gut durch und wäscht dann mit Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert man den Äther ab und erhält rotgelbe Kristalle als Rückstand. Sie werden durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (neutral, nach BROCKMANN) gereinigt. Eluierungsmittel: Benzol. Aus Äthanol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 172–174°. Ausb. 2.5 g (42.3% d. Th.).

$C_{20}H_{14}O_3$ (302.3) Ber. C 79.46 H 4.67 Gef. C 79.40 H 4.88

4-Oxo-spiro[cyclohexen-(2)-1.9'-fluoren]-carbonsäure-(2) (VIIIa): Eine Mischung von 3 g *VIII* und 30 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge wird 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Man säuert die Lösung unter Eiskühlung an und saugt den ausgefallenen Niederschlag ab. Der Niederschlag wird neutral gewaschen und getrocknet; aus Äthanol feine farblose Kristalle vom Schmp. 270°. Ausb. 1.8 g (87.2% d. Th.).

Decarboxylierung zum 4-Oxo-spiro[cyclohexen-(2)-1.9'-fluoren] (VII): Ein Gemisch von 1 g *VIIIa*, 0.2 g *Kupferpulver* und 10 ccm reinem *Chinolin* wird 4 Stdn. auf dem Ölbad (Ölbadtemperatur 230–250°) unter Rückfluß gekocht, wobei man die Entwicklung von CO₂ beobachtet. Man kühlt die Lösung ab und nimmt in 50 ccm Äther auf. Der Äther wird zweimal mit 2*n* HCl und mit verd. Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert man den Äther ab und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um. Ausb. 0.5 g (47% d. Th.). Schmp. 164–165°. Keine Schmp.-Depression mit dem auf anderem Wege gewonnenen *VII*.

2-Acetoxy-4-carbomethoxy-triphenylen (XIV): Zu einer Lösung von 0.2 g *XII* in 10 ccm *Acetanhydrid* gibt man 4 bis 5 Tropfen konz. Schwefelsäure. Das Reaktionsgemisch wird 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt und über Nacht stehengelassen. Die Lösung wird dann auf Eis gegossen, wobei feine Kristalle ausfallen. Die ausgefallene Substanz nimmt man in

¹⁹ W. WISLICENUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 771 [1900].

²⁰ R. KUHN und E. LEVY, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2240 [1928].

Äther auf und wäscht mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert man den Äther ab und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 140°. Ausb. 0.15 g (68% d. Th.).

$C_{22}H_{16}O_4$ (344.4) Ber. C 76.74 H 4.69 Gef. C 76.58 H 4.83

2-Hydroxy-4-carbomethoxy-triphenylen (XVI): 0.1 g XIV wird in 10 ccm 10-proz. methanol. Chlorwasserstoff $1/2$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Man destilliert überschüssiges Methanol und den entstandenen Essigsäure-methylester ab und kristallisiert den Rückstand aus Chlorbenzol um. Bräunliche Kristalle vom Schmp. 190°. Ausb. 0.05 g (62.5% d. Th.).

$C_{20}H_{14}O_3$ (302.3) Ber. C 79.45 H 4.67 Gef. C 79.24 H 4.90

4-Hydroxy-spiro[cyclohexadien-(2.5)-1.9'-fluoren]-carbonsäure-(2)-methylester (XVIII): Ein Gemisch von 1.5 g XII und 3 g Aluminiumisopropylat in 30 ccm Isopropylalkohol wird langsam auf dem Ölbad (115–125°) erhitzt. Während dieser Zeit wird das entstandene Aceton (als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen) zusammen mit Isopropylalkohol langsam abdestilliert (etwa 8 Stdn.). Man gibt zur Konstanthaltung des Flüssigkeitsvolumens im Laufe der Reaktion etwa weitere 30 ccm Isopropylalkohol zu. Zum Schluß destilliert man den Isopropylalkohol fast zur Trockne ab, zersetzt den Rückstand nach dem Abkühlen unter Rühren mit verd. Essigsäure und extrahiert mit Äther. Die äther. Schicht wird mit Wasser neutral gewaschen und nach Trocknen über Magnesiumsulfat eingengt (zuletzt i. Vak.). Es bleiben 0.82 g (54.6% d. Th.) eines dickflüssigen hellgelben Öls zurück, welches direkt der Umlagerung unterworfen wird.

Triphenylen-carbonsäure-(1)-methylester (XIX): Zu einer Lösung von 0.7 g XVIII in 7 ccm Äthanol werden unter Eiskühlung 5 bis 6 Tropfen konz. Schwefelsäure gegeben und schwach auf dem Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit fallen hellgelbe Kristalle aus. Ausb. 0.50 g (77% d. Th.). Aus Äthanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 150°.

$C_{20}H_{14}O_2$ (286.3) Ber. C 83.90 H 4.92 Gef. C 83.97 H 5.01

Triphenylen-carbonsäure-(1) (XX): 0.2 g XIX in 10 ccm 20-proz. methanol. Kalilauge werden auf dem Wasserbad bis zur klaren Lösung unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt die Lösung ab und säuert an. Die ausgefallene Substanz wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus Äthanol ergibt fast farblose feine Kristalle vom Schmp. 245°. Ausb. 0.16 g (84.2% d. Th.).

$C_{19}H_{12}O_2$ (272.3) Ber. C 83.80 H 4.45 Gef. C 83.93 H 4.71

2-Phenyl-triphenylen: Eine Lösung von 1 g XI in 10 ccm absol. Benzol wird mit der berechneten Menge Phenylmagnesiumbromid (0.7 g Brombenzol, 0.1 g Mg in 30 ccm Äther) bei Raumtemperatur umgesetzt. Anschließend wird 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Zu der erkalteten Lösung gibt man wenig Eis und Salzsäure bis zur mineral-sauren Reaktion. Man trennt die äther. Lösung ab, wäscht gründlich mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und dampft den Äther ab. Der Rückstand wird aus wenig Chlorbenzol umkristallisiert. Schmp. 177°. Ausb. 0.8 g (65% d. Th.).

$C_{24}H_{16}$ (304.4) Ber. C 94.70 H 5.29 Gef. C 94.39 H 5.41