

## RICHARD KUHN und DIETER REWICKI

Über Kumulene, XX<sup>1)</sup>

## 1-Phenyl-3.3-biphenylen-allen

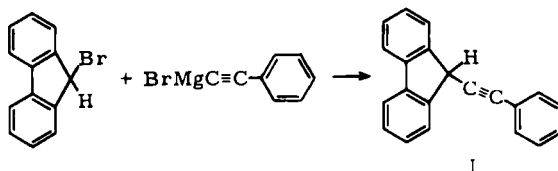
Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 22. Februar 1965)

Die Darstellung von 9-Phenäthynyl-fluoren (I), eines aciden Kohlenwasserstoffs, wird beschrieben. Die Umlagerung von I in 1-Phenyl-3.3-biphenylen-allen (II) wird kinetisch verfolgt. Als Aktivierungsenergie ergaben sich 7.8 kcal/Mol.

HURD und COHEN<sup>2)</sup> erhielten auf drei verschiedenen Wegen eine gelbe kristalline Substanz vom Schmp. 98–100°, der sie die Struktur des 9-Phenäthynyl-fluorens (I) zuerteilten. Wir vermuteten, daß das Triarylpropin I eine beträchtliche CH-Acidität besitzen werde. Die nach den Angaben der genannten Autoren durchgeführte Umsetzung von Phenylacetylnatrium mit 9-Chlor-fluoren bzw. von Fluorenol-(9) mit Phenylacetylen führte jedoch nicht zu der von ihnen beschriebenen Substanz.

9-Phenäthynyl-fluoren (I) konnte schließlich aus Phenäthynylmagnesiumbromid und 9-Brom-fluoren in Äther/Benzol mit ca. 10-proz. Ausbeute erhalten werden:



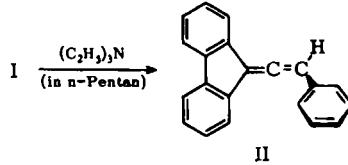
Es ist nicht gelb, sondern farblos (UV-Spektrum s. Abbild. 1) und schmilzt nicht bei 98–100°, sondern bei 129–131°. Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Mikrohydrierung (2 Moll. H<sub>2</sub>) bestätigen die Struktur I. Das Hydrierungsprodukt ist identisch mit 9-[2-Phenyl-äthyl]-fluoren. Im IR-Spektrum zeigt sich eine scharfe Bande bei 2220/cm (—C≡C—). Das NMR-Spektrum besteht aus einem Singulett bei  $\tau = 5.08$  (1 H) und einem Multipllett bei  $\tau = 2.2$ –2.95 (13 H), in Übereinstimmung mit obiger Struktur.

Lösungen des Phenäthynylfluorens I sind sehr empfindlich gegen Basen. Konzentrierte Lösungen in polaren Lösungsmitteln färben sich auf Zusatz von etwas Triäthylamin rasch gelb unter Bildung dimerer Verbindungen. Dagegen erleiden verdünnte Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln durch das Amin keine sichtbare Veränderung; dampft man eine solche Lösung (z. B. in n-Pentan) rasch ein, so erhält man fast farblose Kristalle, die sich durch Tieftemperaturkristallisation aus n-Heptan

<sup>1)</sup> XIX. Mittel.: HERBERT FISCHER und HANS FISCHER, Chem. Ber. 97, 2975 [1964].

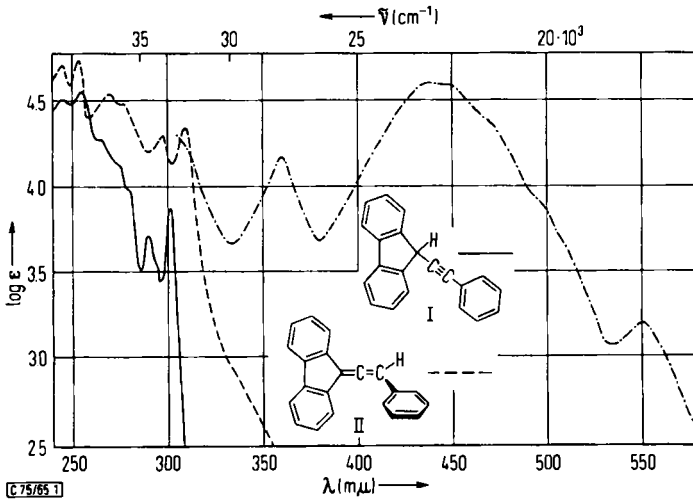
<sup>2)</sup> C. D. HURD und F. L. COHEN, J. Amer. chem. Soc. 53, 1068 [1931].

reinigen lassen und sich als Isomeres von I erweisen. Nach Analyse, Molekulargewicht und IR-Spektrum (starke Allen-Bande bei 1940/cm) handelt es sich um 1-Phenyl-3.3-biphenylen-allen (II):



Die Umlagerung der Acetylen- in die Allen-Verbindung erfolgt erstaunlich leicht und verläuft quantitativ, obwohl im entstehenden II Phenyl- und Fluoren-Rest nicht in einer Ebene liegen können. Dies dürfte auf den Gewinn an Mesomerieenergie beim Übergang des Fluorenyl- in das Fluorenyliden-System zurückzuführen sein<sup>3)</sup>; dabei wird die Dreifachbindung von I zu einer Doppelbindung, die in Konjugation zum Phenylrest bleibt. Bei den von KUHN und FISCHER<sup>4)</sup> beschriebenen prototropen Umlagerungen von arylsubstituierten Kumulenen, die keine Fluorenreste enthielten, waren umgekehrt die Acetylenformen begünstigt. Ähnlich wie bei I liegen die Verhältnisse beim 1.3-Diphenyl-<sup>5)</sup> und 1.3.3-Triphenyl-propin<sup>6)</sup>, deren Umlagerung in die entsprechenden Allene jedoch wesentlich stärkere Basen erfordert.

Das Triarylallen II färbt sich beim Erwärmen i. Hochvak. bereits ab 60° gelb; die schließlich gelbrote Substanz schmilzt bei ca. 180° (Schmelzbereich der Dimeren). Das UV-Spektrum (Abbild. 1) zeigt entsprechend den beiden voneinander weit-



Abbild. 1. UV-Spektren (in n-Heptan) von 9-Phenäthynyl-fluoren (I) (—) und 1-Phenyl-3.3-biphenylen-allen (II) (---) sowie Anion-Spektrum (in Dimethylsulfoxyd/Kalium-tert.-butylat) von I bzw. II (-·-·-).  $c = 4.5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l

3) Vgl. z. B. die Umlagerung von 1-Phenyl-4.4-biphenylen-buten-(2) in das entsprechende Buten-(3) bei R. KUHN und A. WINTERSTEIN, *Helv. chim. Acta* **11**, 116 [1928].

4) R. KUHN und H. FISCHER, *Chem. Ber.* **94**, 3060 [1961].

5) T. L. JACOBS und S. SINGER, *J. org. Chemistry* **22**, 1424 [1957].

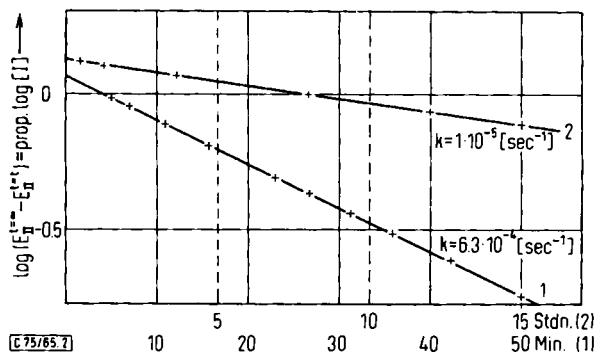
6) T. L. JACOBS, D. DANKNER und S. SINGER, *Tetrahedron* [London] **20**, 2177 [1964].

gehend unabhängigen Chromophoren (Styryl- bzw. Fluorenyliden-Gruppe) eine längstwellige Bande bei  $309 \text{ m}\mu$  sowie eine schwache Schulter um  $335 \text{ m}\mu$ <sup>7)</sup>.

Die Kohlenwasserstoffe I und II besitzen acide Eigenschaften. Mit  $2n \text{ NaOH}$  in Dimethylsulfoxyd gehen sie teilweise in das orangerote Anion über, jedoch verschwindet die Färbung infolge weiterer Reaktionen rasch. Beständige und in ihren Spektren (Abbild. 1) übereinstimmende Anion-Lösungen erhält man aus I und II mittels Kaliumtert.-butylats in Dimethylsulfoxyd. Nach dem Ansäuern der Anion-Lösungen zeigen die Spektren eine starke Bande bei  $311 \text{ m}\mu$ , aus deren Intensität folgt, daß beim raschen Ansäuern überwiegend ( $>60\%$ ) das Allen gebildet wird.

Es gelang bisher wegen der einsetzenden Folgereaktionen nicht, die Acidität von I und II bzw. deren Bruttoacidität durch statische Messungen mit der Acidität anderer Kohlenwasserstoffe in Beziehung zu setzen. Für das energiereichere Acetylen I (mit geringerer  $\pi$ -Elektronenenergie) wäre eine erheblich höhere Acidität zu erwarten als für das energieärmere Allen II (mit höherer  $\pi$ -Elektronenenergie).

Die große Beweglichkeit des 9-ständigen H-Atoms in I kommt in der hohen Geschwindigkeit zum Ausdruck, mit der es sich unter Basenkatalyse in das Allen II umlagert. In Dimethylsulfoxyd/Tri-n-propyl-amin ( $c_{\text{Amin}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ) ist die Umlagerung nach weniger als 30 Sek. vollständig, in n-Heptan beträgt die Halbwertszeit bei gleicher Amin-Konzentration ca. 18 Min. In Dimethylsulfoxyd/p-Toluolsulfonsäure ( $c_{\text{Säure}} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ) verläuft die Umlagerung wesentlich langsamer (Abbild. 2); unter diesen Bedingungen lagert sich 9-Styryl-fluoren<sup>8)</sup> nicht in das isomere 9-[2-Phenyl-äthyliden]-fluoren um, während die Umlagerung des hochaciden 1.1.5.5-Bisbiphenyl-pentadiens-(1.4) in das entsprechende 1.3-Dien ca. 45mal so schnell abläuft<sup>8)</sup>. In n-Heptan mit Tri-n-propyl-amin als Base unterscheiden sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 9-Phenäthynyl-fluoren und 9-Styryl-



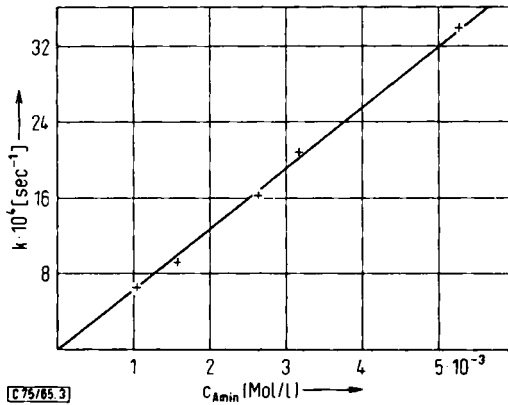
Abbild. 2. Umwandlung von 9-Phenäthynyl-fluoren (I) in 1-Phenyl-3.3-biphenyl-allen (II). Kurve 1: in n-Heptan/Tri-n-propyl-amin ( $c = 1.05 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ); Kurve 2: in Dimethylsulfoxyd/p-Toluolsulfonsäure  $\cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $c = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ). —  $T = 22.7^\circ \text{C}$

<sup>7)</sup> T. L. JACOBS und Mitarbb.<sup>6)</sup> beobachteten beim Triphenylallen ebenfalls eine langwellige gelegene Schulter.

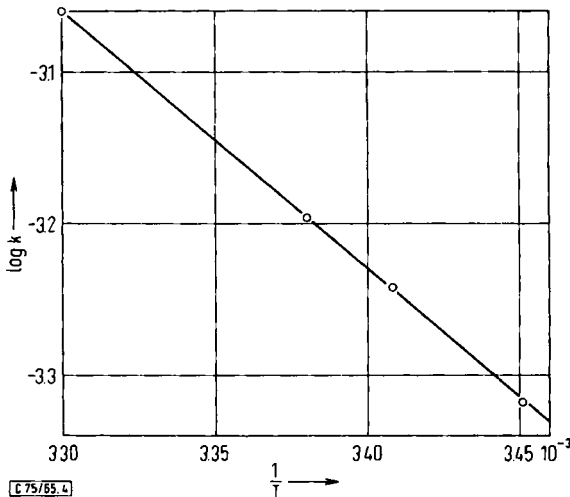
<sup>8)</sup> R. KUHN und D. REWICKI, unveröffentlicht.

fluoren in die entsprechenden Isomeren um den Faktor  $10^5$ , wenn man die unter Berücksichtigung der Amin-Konzentration ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 2. Ordnung miteinander vergleicht.

Die Umlagerung I  $\rightarrow$  II läßt sich UV-spektroskopisch z. B. in n-Heptan verfolgen; es ergibt sich eine Reaktion 1. Ordnung (Abbild. 2). Die Abhängigkeit von der Basenkonzentration zeigt Abbild. 3; für die Reaktion 2. Ordnung ergibt sich:  $k' = k/c_{\text{Amin}} = 6.4 \cdot 10^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ . Den Einfluß der Temperatur gibt Abbild. 4 wieder; für die Aktivierungsenergie folgt hieraus ein Wert von 7.8 kcal/Mol ( $\Delta H^\ddagger = 7.2 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -35 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ). Wir nehmen an, daß die Umlagerung I  $\rightarrow$  II



Abbild. 3. Umlagerung I  $\rightarrow$  II in n-Heptan als Funktion der Konzentration an Tri-n-propylamin.  $T = 23.1^\circ\text{C}$



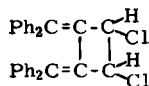
Abbild. 4. Temperaturabhängigkeit der Umlagerung I  $\rightarrow$  II in n-Heptan/Tri-n-propylamin ( $c = 1.05 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ )

eine intramolekulare 1 → 3-Protonenverschiebung darstellt, ähnlich wie die von BERGSON und WEIDLER<sup>9)</sup> an substituierten Indenen beobachteten Umlagerungen<sup>10)</sup>.

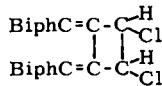
Bei der Dimerisierung des Allens II in Lösung entsteht überwiegend eine gelbe Verbindung vom Schmp. 184—186°; diese läßt sich auch durch Reduktion von 9-Phenäthynyl-fluorenol-(9) mit TiCl<sub>3</sub> in Eisessig/Trinatriumcitrat<sup>11)</sup> gewinnen. Das Dimere liefert beim Ozonabbau 0.6 Mol. Fluorenol, bei der Mikrohydrierung mit Pd/BaSO<sub>4</sub> nimmt es langsam 2 Moll. H<sub>2</sub> auf. Weiterhin besitzt die Verbindung noch acide H-Atome: Mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxyd entsteht eine blaue Anion-Lösung ( $\lambda_{\max} = 584 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 12600$ ), die beim Ansäuern ein farbloses Isomeres des Ausgangsdimeren ergibt. Dieses Isomere absorbiert im UV ca. 20 m $\mu$  kürzerwellig als das Ausgangsprodukt.

Neben dem gelben Dimeren entstand bei der Dimerisierung in Lösung in geringer Ausbeute ein rotes Dimeres vom Schmp. 227—229° ( $\lambda_{\max} = 463 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 29500$ ). Dimerisiert man das kristalline Allen durch Erhitzen auf 100°, so bildet sich dieses Dimere in höherer Ausbeute (ca. 25%). Es stellt kein Doppelbindungsisomeres des gelben Dimeren dar, denn in Dimethylsulfoxyd/Kalium-tert.-butylat entsteht kein blaues Anion.

Die Strukturklärung der Dimeren ist noch nicht abgeschlossen. Mit Sicherheit handelt es sich nicht um ein symmetrisches Cyclobutan-Derivat analog z. B. dem Dimeren des 1-Chlor-3.3-diphenyl-allens<sup>12,13)</sup>, welches die Struktur III besitzt. Dies folgt aus dem NMR-Spektrum, welches deutlich außerhalb des Aromatenprotonen-Bereichs nur ein Proton ( $\tau = 4.86$ , 1H) anzeigt anstelle zweier gleichwertiger aliphatisch gebundener H-Atome.



III



IV

Dagegen steht die Struktur III des Dimeren aus 1-Chlor-3.3-diphenyl-allen mit dem NMR-Spektrum der Verbindung in Einklang: Außer den Signalen der aromatisch gebundenen Protonen (2 Singulets bei  $\tau = 2.70$  und 3.17, jeweils 10 H) erscheint ein Singulett bei  $\tau = 4.86$  (2 H), zwei gleichwertige Protonen anzeigend. Das Dimere des 1-Chlor-3.3-biphenylen-allens, völlig analog III aus dem entsprechenden 1.1-Diaryl-propinol-(1) mit SOCl<sub>2</sub>/Pyridin gewonnen<sup>14)</sup>, besitzt jedoch nicht die analoge Struktur IV, wie es NAGASE<sup>12)</sup> annimmt. Auch

<sup>9)</sup> A.-M. WEIDLER und G. BERGSON, Acta chem. scand. 18, 1487 [1964], sowie dort zitierte frühere Arbeiten.

<sup>10)</sup> Inzwischen berichteten D. J. CRAM, F. WILLEY, H. P. FISCHER und D. A. SCOTT, J. Amer. chem. Soc. 86, 5370 [1964], daß die basenkatalysierte Umlagerung des 1.3.3-Triphenylpropins in 1.1.3-Triphenyl-allen in Dimethylsulfoxyd weitgehend eine intramolekulare 1 → 3-Protonen-Verschiebung darstellt.

<sup>11)</sup> Vgl. Dissertat. F. A. NEUGEBAUER, Univ. Heidelberg 1961.

<sup>12)</sup> T. NAGASE, Bull. chem. Soc. Japan 34, 139 [1961]. — Auch das von H. TANI und F. TODA, ebenda 37, 470 [1964], beschriebene 1-Brom-3.3-biphenylen-allen dürfte in Wirklichkeit dimer sein.

<sup>13)</sup> P. D. LANDOR und S. R. LANDOR, J. chem. Soc. [London] 1963, 2707.

<sup>14)</sup> G. F. HENNING und B. FLECK, J. Amer. chem. Soc. 77, 3253 [1955]; die Autoren halten das in Wirklichkeit Dimere<sup>12)</sup> noch für 1-Chlor-3.3-biphenylen-allen.

hier zeigt das NMR-Spektrum außerhalb des Aromatenprotonen-Bereichs (Multipllett bei  $\tau = 1.8-2.9$ , 17 H) nur noch ein weiteres Proton an ( $\tau = 4.25$ , 1 H). Auf Grund der außerordentlich ähnlichen UV-Spektren unseres gelben Dimeren und des Dimeren aus 1-Chlor-3.3-biphenylen-allen schließen wir ebenfalls auf eine analoge Struktur beider Verbindungen.

Herrn Dr. W. OTTING verdanken wir die IR-Spektren, Herrn Dr. A. MANNSCHRECK die NMR-Spektren und Herrn HANS FISCHER die Molekulargewichtsbestimmungen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Die UV-Spektren wurden mit einem Cary-14-Spektrophotometer, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21, aufgenommen. — Die Molekulargewichte wurden durch isotherme Destillation (Mechrolab) in Tetrahydrofuran bestimmt. — Die  $R_F$ -Werte wurden auf Dünnenschichtplatten an desaktiviertem Kieselgel (Merck) ermittelt. Als Laufmittel diente Benzol/Benzin (50–60°) = 1 : 9 (A) bzw. = 2 : 8 (B). Die Flecken wurden mit konz. Schwefelsäure (bei 140°) sichtbar gemacht.

*9-Phenäthynyl-fluoren (I)*: Zu 75 ccm 2*n* äther. Äthylmagnesiumbromid wurden unter Rühren 15.6 g Phenylacetylen in 30 ccm Äther rasch zugetropft. Nach 30 Min. bei Raumtemperatur wurde 10 Min. zum Sieden erhitzt. In die Phenylacetylenmagnesiumbromid-Lösung ließ man unter Rühren 37 g 9-Brom-fluoren in 100 ccm Äther/Benzol (1 : 5) eintropfen. Dann wurde 4 Stdn. unter N<sub>2</sub> gekocht. Nach Aufarbeiten mit Eis/2*n* HCl wurde die organische Phase i. Vak. eingengt, das braune Öl in warmem Benzin (60–70°) gelöst und bei Raumtemperatur, später im Eisschrank, stehengelassen. Dabei schied sich neben 9-Brom-fluoren ein zähes braunes Öl ab. Aus der überstehenden Lösung kristallisierten im Verlauf mehrerer Wochen feine Blättchen; nach wiederholtem Einengen wurden insgesamt 3.6 g (10%) *I* erhalten. Schmp. 129–131° (aus Äthanol),  $R_F$  (A) 0.31 (blauviolett). UV-Spektrum: s. Abbild. 1. IR-Spektrum (in KBr): Banden bei 2220 (—C≡C—), 754, 733 und 687/cm (mono- und *ortho*-substituiertes Phenyl). NMR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>): Singulett bei  $\tau = 5.08$  (1 H), Multipllett bei  $\tau = 2.2$  bis 2.95 (13 H).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub> (266.3) Ber. C 94.70 H 5.30  
Gef. C 94.35 H 5.05 Mol.-Gew. 268

*Mikrohydrierung*: Mit Pd/BaSO<sub>4</sub> (Heräus) in Dioxan wurden in 90 Min. 2.04 Moläquiv. H<sub>2</sub> aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt war nach  $R_F$ -Wert und IR-Spektrum identisch mit 9-[2-Phenyl-äthyl]-fluoren. Das Vergleichspräparat wurde durch katalyt. Hydrierung von 9-Styryl-fluoren<sup>8)</sup> gewonnen.

*1-Phenyl-3.3-biphenylen-allen (II)*: 200 mg *I* in 80 ccm *n*-Pentan wurden mit 0.1 ccm Triäthylamin versetzt. Nach 5 Min. wurde i. Vak. bei 20° verdampft. Der Rückstand, gelbliche Kristalle, wurde bei Raumtemperatur in *n*-Heptan gelöst. Beim Kühlen (–50°) kristallisierten 115 mg (58%) fast farblose, feine Nadeln. Verhalten beim Erhitzen (i. Hochvak.): ab 65° leichte, ab 80° starke Gelbfärbung, bei 160° Sintern unter Gelbrotfärbung, Schmelzen bei ca. 180°.  $R_F$  (A) 0.42 (graugrün). UV-Spektrum: s. Abbild. 1. IR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>): starke Bande bei 1938/cm (ca. 8fache Intensität der Aromatenoberschwingungen).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub> (266.3) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.38 H 5.07

Mol.-Gew. 268, im Verlauf von 30 Min. auf 308 ansteigend.

*Mikrohydrierung*: Mit Pd/BaSO<sub>4</sub> in Dioxan wurden rasch nur 0.9 Moläquiv. H<sub>2</sub> aufgenommen; dünnschichtchromatographisch wurden 9-[2-Phenyl-äthyl]-fluoren und das gelbe Dimere (s. unten) nachgewiesen.

*Dimerisierung*

a) *In n-Heptan*: 50 mg *Allen II* wurden in 30 ccm n-Heptan 3 Stdn. gekocht. Die Lösung färbte sich tief gelb. Nach Einengen i. Vak. wurde aus Essigester/Methanol umkristallisiert. Die gelben Kristalle (35 mg) wurden abgesaugt, der Rückstand der Mutterlauge wurde an Kieselgel (Merck) mit Benzol/Benzin (50–60°) (1:1) chromatographiert. Nach einer gelben (7 mg) wurde eine gelbrote Zone (4 mg) eluiert. Gesamtausb. an gelbem Dimeren 84% d. Th., an rotem Dimeren 8% d. Th.

b) *In Festschmelze*: 100 mg *Allen II* wurden 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Anschließend wurde in möglichst wenig Benzol/Benzin (1:1) gelöst und an Kieselgel chromatographiert. Ausb. an gelbem Dimeren 55 mg (55%), an rotem Dimeren 25 mg (25%).

*Gelbes Dimeres*: Schmp. 184–186° (aus Essigester/Methanol). —  $R_F$  (B) 0.32. IR-Spektrum (in KBr): 1615 (konjugiertes Dien), 735 und 692/cm (mono- und *ortho*-substituiertes Phenyl). UV-Spektrum (in Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 388 (31 000), 273 m $\mu$  (44 000). NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>): Multiplet bei  $\tau = 2.1$ –3.6 (25 H), zwei Dubletts bei  $\tau = 1.52$  bzw. 3.92 (je 1 H), Singulett bei  $\tau = 4.86$  (1 H). Anion-Spektrum (DMSO/K-*tert.*-Butylat):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 584 (12 600) und 361 m $\mu$  (47 000).

C<sub>42</sub>H<sub>28</sub> (532.6) Ber. C 94.70 H 5.30

Gef. C 94.33 H 5.50 Mol.-Gew. 524

*Mikrohydrierung*: Mit Pd/BaSO<sub>4</sub> in Dioxan wurden im Verlauf von 24 Stdn. 1.9 Moläquiv. H<sub>2</sub> aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt war dünnenschichtchromatographisch nicht einheitlich.

*Ozonabbau*: 50 mg *gelbes Dimeres* wurden in Essigester bei –80° *ozonisiert*. Es wurde auf 30 ccm Wasser + 1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0.5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd gegossen und auf dem Wasserbad erwärmt, wobei der Essigester abdunstete. Dann wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, eingedampft und i. Hochvak. sublimiert: 10 mg *Fluorenon*, dünnenschichtchromatographisch und IR-spektroskopisch identifiziert.

*Isomerisierung*: 340 mg des *gelben Dimeren* wurden i. Hochvak. in einem Thunberg-Rohr mit 300 mg *Kalium-tert.-butylat* in 80 ccm Dimethylsulfoxyd versetzt. Die entstandene blaue Lösung wurde nach 15 Min. mit Eisessig entfärbt, mit Wasser versetzt und der Niederschlag nach Absaugen und Trocknen aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 233–235° (nach Sintern bei 190°).  $R_F$  (B) 0.23. IR-Spektrum (in KBr): 1665 (C=C), 744 und 678/cm (mono- und *ortho*-substituiertes Phenyl). UV-Spektrum (in Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 367 (15 000), 351 (29 000), 336 (29 500) und 261 m $\mu$  (40 000). NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>): Multiplet bei  $\tau = 2.0$ –3.4 (24 H), breites Signal bei  $\tau = 3.8$  (2 H), Singulett bei  $\tau = 4.34$  (1 H) und 4.75 (1 H).

*Mikrohydrierung*: Mit PdSO<sub>4</sub> in Dioxan wurden in 24 Stdn. 0.9 Moläquiv. H<sub>2</sub> aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt war dünnenschichtchromatographisch einheitlich.

C<sub>42</sub>H<sub>28</sub> (532.6) Ber. C 94.70 H 5.30

Gef. C 94.60 H 5.53 Mol.-Gew. 567

*Rotes Dimeres*: Schmp. 227–229° (aus Benzol/Benzin).  $R_F$  (B) 0.20. IR-Spektrum (in KBr): 728 und 694/cm (mono- und *ortho*-substituiertes Phenyl). UV-Spektrum (in Dioxan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 463 (29 200), 280 (42 000, Schulter), 271 (46 500) und 245 m $\mu$  (72 000).

C<sub>42</sub>H<sub>28</sub> (532.6) Ber. C 94.70 H 5.30

Gef. C 94.63 H 5.56 Mol.-Gew. 530

*Reduktion von 9-Phenäthynyl-fluoreno-(9) mit TiCl<sub>3</sub>*

a) *In Eisessig/Natriumcitrat*: 100 ccm Eisessig + 100 g Trinatriumcitrat · 5 $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O wurden unter N<sub>2</sub> auf 70–80° erwärmt und nacheinander mit 15 ccm 15-proz. TiCl<sub>3</sub>-Lösung und 1 g

9-Phenäthynyl-fluorenol-(9) versetzt. Nach 15 Min. Rühren wurde auf Wasser gegossen und mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Der Rückstand der Chloroformlösung wurde an  $\text{SiO}_2$  mit Benzol chromatographiert. Die erste gelbe Zone lieferte aus Essigester/Methanol gelbe Kristalle vom Schmp.  $179-181^\circ$ . Diese wurden noch 2mal aus Essigester/Methanol umkristallisiert: 350 mg (37%) vom Schmp.  $184-186^\circ$ , nach Mischprobe, IR- und UV-Spektrum sowie Anion-Spektrum identisch mit dem gelben Dimeren des 1-Phenyl-3.3-biphenylen-allens.

$\text{C}_{42}\text{H}_{28}$  (532.6) Ber. C 94.70 H 5.30

Gef. C 95.08 H 5.14 Mol.-Gew. 525

b) Führt man die Reduktion in Äthanol<sup>15)</sup> aus, so fällt nach dem Aufarbeiten in 20-proz. Ausbeute ein farbloser, lichtempfindlicher Kohlenwasserstoff vom Schmp.  $268-270^\circ$  (Braunrot-Färbung ab  $180^\circ$ ) an. Dieser liefert mit Dimethylsulfoxyd/K-tert.-Butylat kein Anion. Im NMR-Spektrum treten außerhalb des Aromatenprotonen-Bereichs keine Signale auf. Das IR-Spektrum zeigt eine Allen-Bande bei  $1935/\text{cm}$  (ca. 4fache Intensität der Aromatenober-schwingungen) sowie Banden bei  $740$ ,  $727$ ,  $699$  und  $690/\text{cm}$  (mono- und ortho-substituiertes Phenyl). UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$   $317 \text{ m}\mu$  (in Dioxan). Hiernach könnte es sich um 3.4-Diphenyl-1.6-bis-biphenylen-hexatetraen-(1.2.4.5) handeln, entstanden durch Dimerisierung von 9-Phenäthynyl-fluorenol.

$\text{C}_{42}\text{H}_{26}$  (530.6) Ber. C 95.07 H 4.93

Gef. C 95.15 H 4.93 Mol.-Gew. 490

**Mikrohydrierung:** Mit Pd/Kohle in Dioxan wurden langsam 3.0 Moläquivv.  $\text{H}_2$  aufgenommen.

**Aufnahme der Anion-Spektren:** 0.5–1 mg Substanz wurden in den Seitenarm eines Thunberg-Rohres eingewogen, welches eine Lösung von ca. 30 mg K-tert.-Butylat in 50 ccm gereinigtem, unter  $\text{N}_2$  i. Vak. destilliertem Dimethylsulfoxyd enthielt und mit einer 0.5-ccm-Küvette verbunden war. (Im Falle des Allens II wurde der Seitenarm durch einen Schlißhahn vom Thunberg-Rohr getrennt, so daß keine Dimethylsulfoxyd-Dämpfe an die Probe gelangen konnten; die Substanzprobe wurde außerdem auf  $-40^\circ$  gekühlt.) Das Thunberg-Rohr wurde auf  $-80^\circ$  gekühlt und i. Hochvak. evakuiert. Nach dem Auftauen wurde dieser Prozeß noch 2mal wiederholt. Sodann wurde die Substanzprobe gelöst und die entstehende Anion-Lösung vermessen.

**Kinetische Messungen:** Eine eingewogene Menge 9-Phenäthynyl-fluoren (I) wurde im Thermostaten ( $\pm 0.05^\circ$ ) in 50 ccm einer Lösung von Tri-n-propyl-amin (puriss., Fluka) in n-Heptan (Merck) gelöst ( $t = 0$ ). Ein Teil der Lösung wurde in eine 1-ccm-Küvette gebracht, die durch den gleichen Thermostaten temperiert wurde, und die Zunahme der Extinktion bei  $309.5 \text{ m}\mu$  verfolgt. In jedem Falle wurde der Wert für  $t = \infty$  experimentell ermittelt; er stimmte genau mit dem aus Einwaage und  $\epsilon_{309.5}$ -Wert des 1-Phenyl-3.3-biphenylen-allens berechneten E-Wert überein. — Bei den Messungen in Dimethylsulfoxyd wurde analog verfahren. Zur Messung der tripropylamin-katalysierten Umlagerung wurde I zuvor in Dioxan (0.5 ccm) gelöst und zum Zeitpunkt  $t = 0$  mit 45.5 ccm Dimethylsulfoxyd/Tri-n-butyl-amin ( $c = 1.05 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ ) vermischt. Zum Zeitpunkt der ersten möglichen Messung ( $t = 30 \text{ Sek.}$ ) war die Umlagerung bereits vollständig. — Die Ergebnisse der Messungen geben die Abbild. 2–4 wieder.

<sup>15)</sup> H. WIELAND und H. KLOSS, Liebigs Ann. Chem. **470**, 201 [1929], dimerisierten auf diesem Wege 1.1.3-Triphenyl-propinol zu 1.1.2.2-Tetraphenyl-1.2-bis-phenäthynyl-äthan.