

Alexander Schönberg und Klaus Praefcke

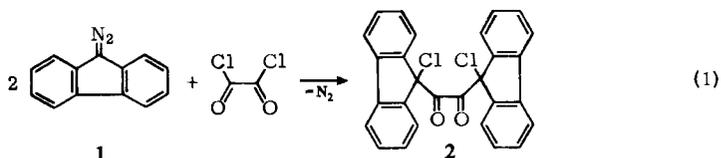
Über *o*-Chinone und 1.2-Diketone, VIII¹⁾

Über das Bis-biphenylen-dichlor-diacetyl

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 30. Juni 1965)

■
Diazofluoren (1) reagiert z. T. sehr heftig mit organischen Säurechloriden. Im Gegensatz zu Oxalylchlorid, das mit 1 das als farblos beschriebene Bis-biphenylen-dichlor-diacetyl (2) liefert, führen andere Dicarbonsäure-dichloride 1 stets in den Graebeschen Kohlenwasserstoff 3 über. Phenylmagnesiumbromid entchlort 2 zum gelben Bis-biphenylen-diacetyl (4). Farbe sowie UV-, IR-, NMR- und Massenspektren von 2 und 4 werden diskutiert.

■
Die von H. Staudinger et al.²⁾ beschriebene Umsetzung von Diazofluoren (1)³⁾ mit Oxalylchlorid ist wenig beachtet worden. Sie erweckte unser Interesse, da das Umsetzungsprodukt 2 — ein 1.2-Diketon — als farblos beschrieben ist.



Es erschien uns deshalb nötig, die Konstitution von 2 nachzuprüfen. Weiterhin haben wir uns mit dessen Reaktionen beschäftigt.

Darstellung und Konstitution von Bis-biphenylen-dichlor-diacetyl (2)

2 erhielten wir in benzolischer Lösung in Ausbeuten über 90%. Die Konstitution von 2 kann aus folgenden Gründen nicht angezweifelt werden:

1. die Chromsäure-Oxydation liefert in 97-proz. Ausbeute Fluorenon,
2. die Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid führt zu Bis-biphenylen-diacetyl (4),
3. die Tatsache, daß 2 mit *o*-Phenyldiamin in siedendem *N,N*-Dimethylanilin⁴⁾ kein Chinoxalinderivat liefert, ist infolge sterischer Behinderung der Carbonylgruppen in 2 mit dessen Formulierung vereinbar (vgl. S. 209).

1) VII. Mitteil.: A. Schönberg und W. Bleyberg, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3753 (1922).

2) H. Staudinger und A. Gaule, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1959 (1916).

3) H. Staudinger und O. Kupfer, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2207 (1911), vgl. Fußnote²²⁾.

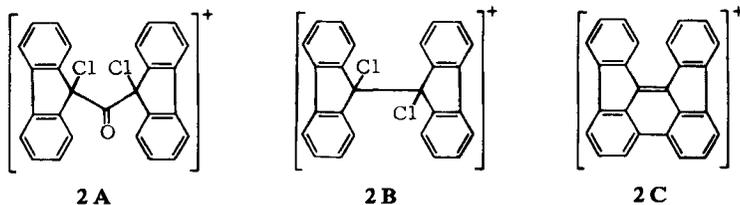
4) A. Schönberg und W. Malchow, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3746 (1922).

4. die massenspektrometrische Untersuchung bestätigt das erwartete Molekulargewicht⁵⁾ (s. Tab. 1). Das Massenspektrum ließ sich aufgrund der Konstitution von **2** deuten.

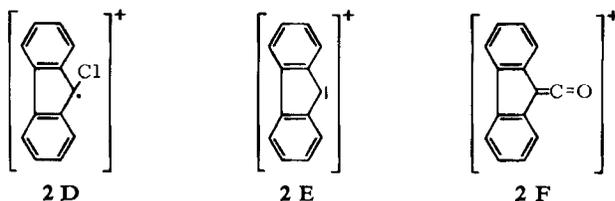
Tab. 1. Massenspektrometrische Untersuchung von **2**

Peak-bezeichnung	ber. und gefundene Massenzahl	Summenformel	relative Peak-Intensitäten in %	
			ber.	gef.
P	454	$C_{28}H_{16}^{35}Cl_2$	56.25	56.14
P + 2	456	$C_{28}H_{16}^{35}Cl^{37}Cl$	37.50	37.43
P + 4	458	$C_{28}H_{16}^{37}Cl_2$	6.25	6.43

Da Verbindung **2** zwei Chloratome enthält und Chlor in zwei Isotopen (^{35}Cl und ^{37}Cl) auftritt, sind für **2** die in Tab. 1 angegebenen Summenformeln möglich. Die dort angegebenen berechneten relativen Intensitäten der Peaks P, P + 2 und P + 4 ergeben sich aus der relativen Häufigkeit der Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl , die annähernd 3:1 beträgt⁶⁾. Die ebenfalls gefundenen Peaks mit ungeraden Massenzahlen (455, 457 und 459) werden vom Kohlenstoffisotop ^{13}C verursacht. Ihre beobachteten relativen Intensitäten entsprechen der Theorie. Die im Massenspektrum von **2** außerdem festgestellten Massenzahlen 426, 428 und 430 entsprechen der Abspaltung einer CO-Gruppe (MZ 28), vgl. **2A**; die relativen Intensitäten dieser drei Peaks sind abgestuft wie bei P, P + 2 und P + 4 (s. Tab. 1). Wie das Fehlen von Massenzahlen zwischen



398 und 402 zeigt, werden keine zwei CO-Gruppen (was zu **2B** führen würde) abgespalten. Die Massenzahl 326 (454 minus 128) entspricht **3** minus zwei Protonen, vgl. **2C** oder Isomeres. Die Massen 199 und 201 beziehen sich auf das Bruchstück **2D**. Das Verhältnis der Massen 199:201 beträgt ca. 3:1 und steht somit in Übereinstimmung mit der Gegenwart eines Chloratoms. Die Massenzahl 164 entsteht aus der Masse 199 bzw. 201 durch Abspaltung eines Chloratoms (^{35}Cl bzw. ^{37}Cl) und entspricht ver-

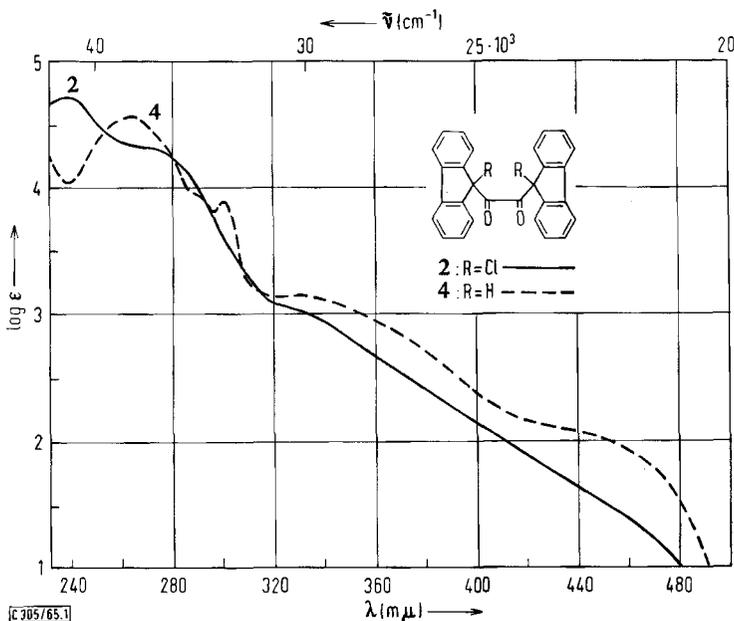


⁵⁾ Das Molekulargewicht ließ sich wegen der Schwerlöslichkeit dieser Substanz mit klassischen Methoden nicht bestimmen.

⁶⁾ J. H. Beynon, „Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry“, S. 556, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, New York, London, Princeton 1960.

mutlich dem Bruchstück-Ion 2 E. Daß dieser Vorgang wahrscheinlich ist, sieht man aus einem kleinen, metastabilen Peak bei der Masse ± 135 . Die Masse 164 kann aber auch aus der gefundenen Masse 192 durch Verlust der Masse 28 (eine CO-Gruppe) entstehen. Dieser Vorgang gibt einen kleinen, metastabilen Peak bei der Masse ± 140 . Aus diesen Folgerungen könnte man der Masse 192 die Struktur 2 F geben.

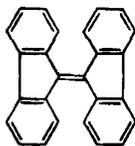
Im IR-Spektrum zeigt 2 eine aufgespaltene Carbonylbande bei 1710–1717/cm (in KBr) und im UV (s. Abbild.) zwischen 220 und 360 m μ Maxima bei 238 und 269 (Sch.) m μ (vgl. auch Tab. 2) und zwischen 360 und 480 m μ keine weiteren Maxima, oberhalb 480 m μ keine Absorption.



UV-Spektren *) von Bis-biphenylen-dichlor-diacetyl (2) und von Bis-biphenylen-diacetyl (4) in Methylenchlorid⁷⁾

Umsetzung von Diazofluoren mit Carbonsäurechloriden außer Oxalylchlorid

Unter denselben Versuchsbedingungen, die zur Bildung von 2 führten, ließen wir die im Versuchsteil S. 212 genannten Säurechloride auf 1 einwirken. In allen Fällen verliefen die Umsetzungen träger als mit Oxalylchlorid. Unter Rotfärbung der Reaktionslösungen trat Gasentwicklung ein.



3 Nach dem Einengen wurde Bis-biphenylen-äthen (3)⁸⁾ isoliert; dieser Kohlenwasserstoff trat bei den Umsetzungen mit Oxalylchlorid nur in sehr kleinen Mengen auf.

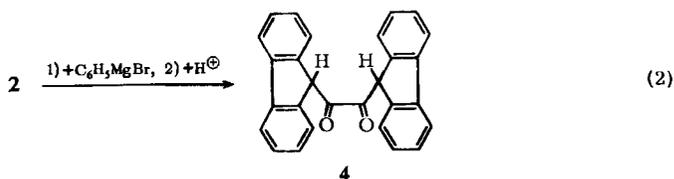
*) Diese beiden Kurven wurden im Laboratorium für UV-Spektroskopie, Dr. E. Schmitz und Dr. H. Schulz, Bad Godesberg, mit einem Beckman Spektralphotometer Modell DU mit UV-Ausrüstung gemessen.

⁷⁾ Methylenchlorid für Spektroskopie der Firma E. Merck, Darmstadt.

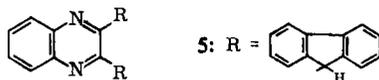
⁸⁾ C. Graebe, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 3148 (1892).

Synthese von Bis-biphenylen-diacetyl (4)

Die Synthese von 4 haben schon *Stollé* et al.⁹⁾ vergeblich versucht. Wir erhielten 4 durch Umsetzung von 2 mit Phenylmagnesiumbromid, gefolgt von Säurezersetzung, in über 80-proz. Ausbeute. Ähnliche Umwandlungen von α -Halogen-carbonylverbindungen — Ersatz von Halogen durch Wasserstoff — sind schon früher durchgeführt worden¹⁰⁾.



4 ist im Gegensatz zu 2 tiefgelb. 4 liefert bei der Chromsäure-Oxydation in 95-proz. Ausbeute Fluorenon und mit *o*-Phenyldiamin in siedendem *N,N*-Dimethylanilin⁴⁾ das Chinoxalin 5.



Das IR-Spektrum (in KBr) von 4 weist eine aufgespaltene Carbonylbande bei 1700—1715/cm auf. IR-Messungen in KBr und Methylenchlorid⁷⁾ bestätigen, daß 4 nicht enolisiert ist. Dieser Befund wird durch das NMR-Spektrum in Arsentrichlorid bestätigt. Das Singulett bei δ 6.53 ppm verbinden wir mit den beiden symmetrischen tert. Protonen. 4 gibt weder in 45-proz. wäßriger Kaliumhydroxyd/Tetrahydrofuran-Lösung noch in äthanolischer Natriumäthylat-Lösung eine Farbvertiefung. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion ist ebenfalls negativ.

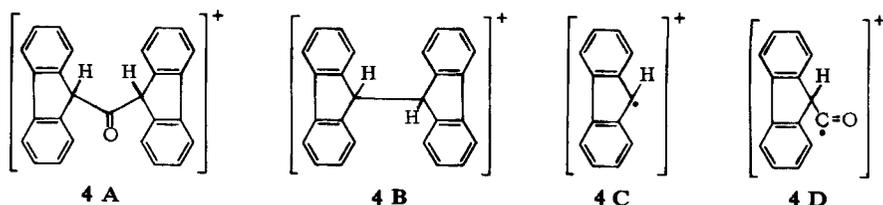
Die UV-Spektren von 2 und 4 bietet die Abbild. Tab. 2 enthält die Absorptionsdaten von 2, 4 sowie zum Vergleich diejenigen von 9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-chlorid (6), 9-Chlor-9-phenyl-fluoren (7) und 9-Phenyl-fluoren (8). 6 zeigt im spektralen Verhalten Verwandtschaft mit 2. Ein Vergleich von 2 mit 4 und von 7 mit 8 zeigt den Einfluß der Chlorsubstitution in 9-Stellung.

Massenspektrum. Das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht von 4⁵⁾ beträgt 386. Die Massenzahlen 358 (386 minus 28) und 330 (386 minus 56) sind durch Abspaltung einer bzw. zweier CO-Gruppen entstanden¹¹⁾. Wir verbinden diese Massenzahlen mit den Bruchstücken 4A und 4B oder isomeren Strukturen. Die Intensitäten dieser Peaks sind gleich. Die Massenzahlen bei 165 und 193 entsprechen den Fragment-Ionen 4C und 4D oder Isomeren.

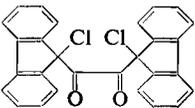
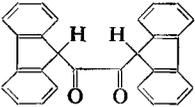
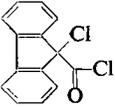
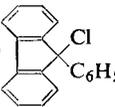
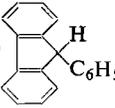
⁹⁾ *R. Stollé* und *L. Ester*, *J. prakt. Chem.* [2] **132**, 5 (1932).

¹⁰⁾ *E. P. Kohler* und *R. M. Johnston*, *Amer. chem. J.* **33**, 35 (1905), *C.* **76** I, 523 (1905); *A. Löwenbein* und *L. Schuster*, *Liebigs Ann. Chem.* **481**, 106 (1930); *A. Schönberg* und *R. Moubasher*, *J. chem. Soc.* [London] **1944**, 462.

¹¹⁾ Hier sei daran erinnert, daß das entsprechende Bruchstück 2B aus 2 nicht entsteht.



Tab. 2. UV-Daten des Bis-biphenylen-dichlor-diacetyls (2), des Bis-biphenylen-diacetyls (4), des 9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-chlorids (6), des 9-Chlor-9-phenyl-fluorens (7) und des 9-Phenyl-fluorens (8) in Methylenchlorid⁷⁾

Konstitution	Kristallfarbe	Farbe in Lösung	λ_{\max} (m μ)	ϵ_{\max}
	farblos ¹²⁾	gelb	238 269 (Sch.)	48540 20320
	gelb	gelb	265 288 (Sch.) 299.5 326 (Sch.)	35980 7800 6720 1320
	farblos	farblos	240.5 277 (breite Bande)	29450 8260
	farblos	farblos	238 (Sch.) 244 272 (Sch.) 279 290 (Sch.)	30230 32400 8160 8840 7350
	farblos	farblos	234 (Sch.) 259 (Sch.) 263 (Sch.) 268 275 (Sch.) 291 303	11460 15060 16440 16860 12600 5670 7630

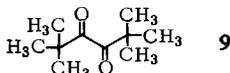
Stereochemie von 2 und 4

In 2 ist die Dicarboxylgruppierung durch raumerfüllende Gruppen flankiert. Durch diese sterische Hinderung läßt sich die Resistenz von 2 gegenüber *o*-Phenylen-

¹²⁾ Nach unseren Beobachtungen ist 2 in der Tat praktisch farblos (nur große Kristalle sind ganz schwach gelblich). Im Tageslicht färben sich die Kristalle gelb.

¹³⁾ Andere stark abweichende UV-Daten in *n*-Hexan haben C. Eaborn und R. A. Shaw, J. chem. Soc. [London] 1954, 2028, gefunden. Unsere Meßdaten in *n*-Hexan und Methylenchlorid stimmen unter Berücksichtigung der durch die zwei verschiedenen Lösungsmittel hervorgerufenen Unterschiede gut überein und sind auch bezüglich Verbindung 8 mit den UV-Meßergebnissen von Mme. Ramart-Lucas und M. J. Hoch, Bull. Soc. chim. France [5] 2, 1376 (1935), vgl. C. 107 I, 38 (1936), und von C. K. Bradsher und L. J. Wissow, J. Amer. chem. Soc. 68, 2149 (1946), die 95-proz. Äthylalkohol als Lösungsmittel verwendeten, vergleichbar.

diamin erklären. Aus demselben Grunde bildet das gelbe Dipivaloyl (**9**) kein Chinoxalinderivat¹⁴⁾. *Bouveault* und *Locquin* erhielten von **9** nur das Monoxim¹⁵⁾.

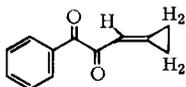
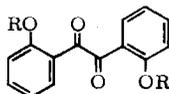
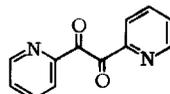


Beim Übergang von **2** nach **4** wird die sterische Abschirmung verringert: eine Chinoxalinbildung zu **5** mit *o*-Phenylendiamin tritt ein, wenn auch in schlechten Ausbeuten.

Farbe von **2** und **4**

2 ist nach *Staudinger* et al.²⁾ farblos¹²⁾. Die Lösungsfarben in Arsenrichlorid, Methylchlorid und Benzol sind nach unseren Beobachtungen dagegen gelb, auch wenn die Auflösung im Dunkeln erfolgt; es liegt somit kein Photoeffekt vor. **2** weist in Methylchlorid zwischen 280 und 480 m μ kein ausgesprochenes Absorptionsmaximum auf. Dies ist bemerkenswert, da Diacetyl und auch Dipivaloyl (**9**) in Äthylalkohol folgende Banden zeigen: λ_{\max} 420, 280 m μ ($\epsilon_{\max} = 10, 20$)^{16,17)} bzw. λ_{\max} 365, 285 m μ ($\epsilon_{\max} = 21, 53$)^{14,17)}.

1,2-Dicarbonylverbindungen werden im sichtbaren Licht gewöhnlich als farbig angesehen. Einige Ausnahmen, nämlich **10**¹⁸⁾, **11**^{4,19)} und **12**²⁰⁾, sind beschrieben^{20a)}.

**10****11a:** R = CH₃**11b:** R = C₂H₅**12**

Eine zusammenfassende, erklärende Untersuchung dieser Farbanomalien fehlt noch. Es scheint uns zweifelhaft, ob man eine Theorie aufstellen kann, die allen Fällen gerecht wird. Eingehend untersucht sind auf ihr chemisches Verhalten die im festen Zustand vollkommen farblosen Benzile **11a** und **11b**; während sich **11a**¹⁹⁾ z. B. in Benzol gelb löst, ist **11b**⁴⁾ in Lösung farblos. Die dort vertretene Ansicht, daß eine Valenztautomerie vorliege²¹⁾, ist überholt. Sie stützte sich insbesondere auf die große Reaktionsträgheit dieser Dicarbonylverbindungen gegenüber Carbonylreagenzien.

14) *N. J. Leonard* und *P. M. Mader*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5388 (1950).

15) *L. Bouveault* und *R. Locquin*, *Bull. Soc. chim. France* [3] **35**, 657 (1906), vgl. C. 77 II, 1115 (1906).

16) *R. T. Holman*, *W. O. Lundberg* und *G. O. Burr*, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1669 (1945).

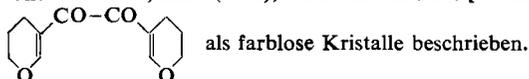
17) *S. F. Mason*, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **15**, 313 (1961).

18) *J. G. Cannon* und *L. L. Darko*, *J. org. Chemistry* **29**, 3420 (1964).

19) *A. Schönberg* und *O. Kraemer*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **55**, 1174 (1922).

20) *W. Mathes*, *W. Sauermilch* und *T. Klein*, *Chem. Ber.* **84**, 456 (1951). **12** wird als fast farblos beschrieben.

20a) *Nachtrag b. d. Korr.* (9. 8. 65): In einer kürzlich erschienenen Arbeit von *F. Effenberger*, *Chem. Ber.* **98**, 2260 (1965), wird auch das Bis-[5,6-dihydro-pyranyl-(3)]-glyoxal



21) Vgl. I. c.¹⁹⁾: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{C} - \text{C} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{C} = \text{C} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

Wie das Modell von **2** zeigt, ist es unmöglich, die Verbindung so aufzubauen, daß die α -Dicarbonylgruppierung *s-cis*-planar liegt. Auch die Ausbildung der *s-trans*-Stellung ist sehr erschwert. Vielleicht läßt sich die Farbanomalie von **2** u. a. mit diesen Hinderungen verknüpfen. Die Bedeutung der Planarität der α -Dicarbonylgruppe für das spektrale Verhalten ist von *Mason*¹⁷⁾ diskutiert worden. Der Ersatz von Chlor durch Wasserstoff verringert diese intramolekulare Rotationsbehinderung. Daher ist bei **4** im Modell eine sowohl *s-trans*- als auch *s-cis*-planare Einstellung der α -Dicarbonylgruppe erleichtert.

Dem Herrn *Senator für Wirtschaft (Berlin)* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau Dr. *U. Faass* danken wir für die Analysen. Herrn Ir. *M. C. ten Noever de Brauw*, Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek, Zeist, Nederland, fühlen wir uns für seine großzügige und freundliche Assistenz bei der Interpretation der Massenspektren sehr verbunden.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit dem Beckman IR 9 in KBr und Methylenchlorid⁷⁾, die UV-Spektren der Tab. 2 mit dem Beckman DK 1 in Methylenchlorid⁷⁾ und die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 in Arsenrichlorid gemessen. Die Analysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. *U. Faass*. Die Massenspektren wurden von Herrn Ir. *M. C. ten Noever de Brauw*, Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek, Zeist, Nederland, mit dem Atlas CH 4 mit Vakuumschleuse und Festkörperperionquelle TO4 (Elektronenenergie 70 eV) gemessen.

1. *Bis-biphenylen-dichlor-diacetyl (2)*: Zu 76.90 g (0.40 Mol) **1**²²⁾ in 550 ccm absol. Benzol wurden unter Wasserkühlung 25.40 g (0.20 Mol) *Oxalylchlorid* in 50 ccm absol. Benzol getropft. Die Reaktion ist sehr heftig. Die Lösung wurde auf die Hälfte ihres Vol. i. Vak. eingeeengt, das ausgeschiedene Kristallisat abgesaugt und mehrere Stdn. i. Vak. stehengelassen. Ausb. 87 g (96%). Nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol schmilzt **2** bei 193–194° (Lit.²⁾: Schmp. 190–191°. **2** kristallisiert mit einem Mol. Benzol und muß im Dunkeln gelagert werden, da es sich bereits im diffusen Tageslicht ohne Luftabschluß allmählich oberflächlich gelb färbt. **2** zeigt keine Farbbreaktion in konz. Schwefelsäure und löst sich in Arsenrichlorid und Methylenchlorid gut, in Benzol mäßig und in Äthylalkohol und Aceton sehr schlecht. IR: a) in KBr –CO–CO– 1710–1717/cm (gespalten), b) in Methylenchlorid –CO–CO– 1725/cm. UV: s. Abbild. und Tab. 2. NMR²³⁾: m von 7.57 bis 9.16 ppm.

$C_{28}H_{16}Cl_2O_2$ (455.3) Ber. C 73.85 H 3.54 Cl 15.58

Gef. C 73.72 H 3.68 Cl 15.61

Mol.-Gew. (massenspektrometr.) s. Tab. 1

2. Bestimmung der Kristallbenzol-Menge nach dem Umlösen von **2** aus Benzol

a) *durch thermische Zersetzung*: In einer einfachen Destillierapparatur wurden 9.10 g Rohprodukt **2**²⁴⁾ während 80 Min. bei Normaldruck auf 210–255° erhitzt. In der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage wurden 1.24 g (93% berechnet für die Formel $C_{28}H_{16}Cl_2O_2 \cdot C_6H_6$) farbloses, zunächst kristallisierendes, aufgrund des Vergleiches der Brechungsindices als Benzol erkanntes Destillat aufgefangen, n_D^{25} (Destillat) 1.4969 [n_D^{25} (Benzol) 1.4976]. Der Rückstand (6.62 g) war rotbraun, polymer und chlorfrei.

²²⁾ Hergestellt nach dem verbesserten Verfahren (vgl. Fußnote³⁾) von *A. Schönberg, W. I. Awad* und *N. Latif*, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1368.

²³⁾ Die δ -Werte sind bezogen auf TMS als äußeren Standard; m = Multipllett, s = Singulett.

²⁴⁾ Rohprodukt bedeutet hier im Dunkeln luftgetrocknetes, aus Benzol umkristallisiertes, analysenreines Bis-biphenylen-dichlor-diacetyl (**2**).

b) durch Bestimmung des Gewichtsverlustes nach Aufbewahren i. Vak.: 2.2767 g (4.27 mMol) Rohprodukt 2²⁴) standen bis zur Gewichtskonstanz 38 Stdn. bei 78°/0.05 Torr. Der Gewichtsverlust betrug 0.3317 g, entspr. 4.25 mMol (99.5%, bez. auf die Formel C₂₈H₁₆Cl₂O₂·C₆H₆) Benzol. Das Benzol wurde in einer Kühlfalle aufgefangen, n_D^{25} 1.4974.

3. Oxydation von 2 zu Fluorenon: 4.55 g (8.53 mMol) 2 (mit einem Mol. Kristallbenzol) wurden mit 30 g (0.10 Mol) Kaliumdichromat in 150 ccm Eisessig 8 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. nutschte man ab. Ausb. 3.00 g (98%) Fluorenon. Schmp. und Misch-Schmp. 84°. Rotviolette Farbe in konz. Schwefelsäure.

4. Umsetzung von 1 mit Carbonsäure-chloriden außer Oxalylchlorid: a) mit Succinylchlorid, b) mit Malonylchlorid, c) mit Phthaloylchlorid, d) mit Fumarsäure-dichlorid und e) mit Furan-carbonsäure-(2)-chlorid. In allen Fällen wurde in über 50-proz. Ausbeuten 3 erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 184°.

5. Bis-biphenylen-diacetyl (4) : Zu einer Phenylmagnesiumbromid-Lösung aus 4.86 g (0.20 g-Atom) Magnesium und 31.40 g (0.20 Mol) Brombenzol in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden 26.70 g (0.05 Mol) 2 (mit einem Mol. Kristallbenzol), gelöst in 150 ccm absol. THF, langsam zugetropft. Während der sehr heftigen Reaktion färbte sich der Kolbeninhalt rot. Nach beendeter Zugabe wurde 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt, danach mit Äther verdünnt, mit wäßr. Ammoniumchloridlösung zersetzt, chlorfrei gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der gelb-orangefarbene Rückstand wurde aus Cyclohexan/Benzol (1:4) umgelöst. Schmp. 222° (gelbe, lange Nadeln), Ausb. 15.70 g (81%). Die Lösungseigenschaften ähneln denen von 2 (s. Versuch 1). IR. a) in KBr —CO—CO— 1700—1715/cm (gespalten), tert.H 2910/cm, b) in Methylenechlorid —CO—CO— 1720/cm. UV: s. Abbild. und Tab. 2. NMR²³⁾: arom. H m von 7.23 bis 8.90, tert. H s 6.53 ppm im Verhältnis 16:2. 4 gibt weder eine Farbreaktion in konz. Schwefelsäure noch eine Farbvertiefung in 45-proz. wäßr. Kaliumhydroxyd/Tetrahydrofuran-Lösung, noch in äthanol. Natriumäthylat-Lösung. Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist auch negativ.

C₂₈H₁₈O₂ (386.4) Ber. C 87.02 H 4.69

Gef. C 86.97 H 4.54 Mol.-Gew. 386 (massenspektrometr.)

6. Oxydation von 4 zu Fluorenon: 1.93 g (5.00 mMol) 4 in 75 ccm Eisessig wurden mit 15 g (0.05 Mol) Kaliumdichromat 6.5 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. nutschte man ab. Ausb. 1.71 g (95%) Fluorenon. Schmp. und Misch-Schmp. 84°. Rotviolette Färbung in konz. Schwefelsäure.

7. 2,3-Di-[fluorenyl-(9)]-chinoxalin (5): 1.93 g (5.00 mMol) 4 und 0.87 g (8.00 mMol) o-Phenyldiamin wurden in 15 g N,N-Dimethylanilin 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen gab man 40 ccm ca. 20-proz. Salzsäure zu und ließ 1/2 Stde. stehen. Abnutschen und Umlösen des Rückstands aus Essigester erbrachte 250 mg (11%) 5 vom Schmp. 352° (rote Schmelze).

C₃₄H₂₂N₂ (458.5) Ber. C 89.05 H 4.84 N 6.11 Gef. C 89.25 H 5.25 N 6.41

8. 9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-chlorid (6): 50 ccm absol. Benzol wurden bei Raumtemp. mit gasförmigem Phosgen gesättigt. Hierzu tropfte man bei Raumtemp. unter Rühren und fortgesetzter Phosgeneinleitung 9.61 g (0.05 Mol) 1, gelöst in 80 ccm absol. Benzol, ein. Reaktions-Endfarbe: gelborange. Am anderen Morgen wurde abgesaugt und das ausgefallene Kristallisat mehrmals aus absol. Äther umgelöst. Schmp. 113° (fast farblose, kompakte Kristalle). [Lit.: Schmp. 129° 2); 111.5—112.5° 25)]. IR (mit Beckman IR 4, in Chlf.): —COCl 1782 (stark) und 1825/cm (sehr stark). Ausb. 4.60 g (35%).

C₁₄H₈Cl₂O (263.1) Ber. C 63.91 H 3.07 Cl 26.95 Gef. C 63.62 H 3.21 Cl 27.28

²³⁾ H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3062 (1906).