

Walter Ried und Dieter Freitag¹⁾

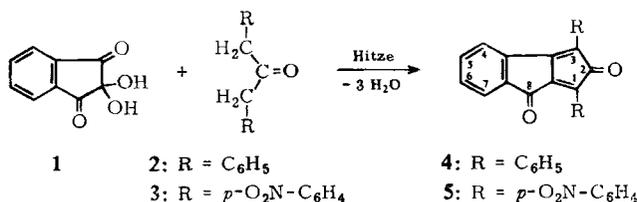
Über ein „Indanocyclon“ und seine Umsetzung mit Alkinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 9. März 1966)

Aus Ninhydrin und Dibenzylketon wurde das „Indanocyclon“ **4** synthetisiert. Dieses setzt sich mit Alkinen bei höherer Temperatur unter CO-Eliminierung zu arylierten Fluorenonen um.

Dilthey und *Quint*²⁾ erhielten aus Benzil und Dibenzylketon Tetraphenylcyclopentadienon. Ebenso³⁾ lassen sich cyclische Benzilabkömmlinge wie Phenanthrenchinon, Acenaphthenchinon und Aceanthrenchinon zu tiefenfarbigen Cyclopentadienon-Derivaten kondensieren. Cyclische Triketone wurden bisher anscheinend nicht zu Cyclonen umgesetzt. Wir fanden, daß die Kondensation von Ninhydrin (**1**) mit Dibenzylketon (**2**) zu 78% des 1.3-diphenyl-substituierten Cyclopent[*a*]inden-Systems (**4**)⁴⁾, von **1** mit *p,p'*-Dinitro-dibenzylketon (**3**) entsprechend zu 59% **5** führt.



Die Konstitution des „Indanocyclons“ **4** ergibt sich aus dessen Umsetzung mit Tolan zu 1.2.3.4-Tetraphenyl-fluorenon (**6a**), das *Dilthey*, *Thewalt* und *Trösken*⁵⁾ schon aus Pentaphenyl-benzoesäure (**7**) synthetisiert hatten. Das IR-Spektrum von **4** weist eine aufgespaltene Carbonylabsorption bei 1681 und 1695/cm auf.

Die Umsetzung von **4** mit Phenylacetylen führt zum 1.2.4-Triphenyl- (**6b**) bzw. 1.3.4-Triphenyl-fluorenon (**6c**), mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester zum 1.4-Diphenyl-fluorenon-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (**6d**) und mit Dibenzoylacetylen zum 1.4-Diphenyl-2.3-dibenzoyl-fluorenon (**6e**).

Diphenyl-diacetylen reagiert nur mit einer Acetylenbindung mit **4** zu 3-Phenyläthynyl-1.2.4-triphenyl- (**6f**) bzw. 2-Phenyläthynyl-1.3.4-triphenyl-fluorenon (**6g**). Das IR-Spektrum (C≡C-Bande bei 2183/cm) sowie die Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die angenommene Struktur.

1) Teil d. Diplomarb. *D. Freitag*, Univ. Frankfurt a. M. 1965.

2) *W. Dilthey* und *F. Quint*, *J. prakt. Chem.* **128**, 139 (1930).

3) *W. Dilthey*, *J. Horst* und *W. Schommer*, *J. prakt. Chem.* **143**, 189 (1935).

4) Die Verbindung wird im folgenden „Indanocyclon“ genannt.

5) *W. Dilthey*, *J. Thewalt* und *O. Trösken*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 1959 (1934).

Die Verbindung löst sich in Toluol mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe.

b) 2.8-Dioxo-1.3-bis-[*p*-nitro-phenyl]-2.8-dihydro-cyclopent[*a*]inden (5): 1.78 g 1 (10 mMol) und 3.00 g *p*.*p*'-Dinitro-dibenzylketon (3) (10 mMol) werden in 40 ccm absol. Äthanol mit 3 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge wie unter a) umgesetzt. Ausb. 2.5 g violette, filzartige Nadeln (59%), Schmp. 263–265°, nach vorherigem Sintern⁶⁾.

$C_{24}H_{12}N_2O_6$ (424.4) Ber. C 67.92 H 2.85 N 6.60 Gef. C 68.18 H 2.95 N 6.63

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

c) Arylierte Fluorenone 6 und 8: Molare Mengen 4 und der Acetylen-Verbindung werden ohne Lösungsmittel bis zum Aufhören der Gasentwicklung und zur weitgehenden Entfärbung erhitzt (mehrere Stdn.). Dann wird abgekühlt, mit Äthanol verdünnt und aus dem in der Tabelle angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Aus 4 gewonnene Fluorenon-Derivate 6 und 8*)

Verbindung	Bezeichnung	Reaktionsbedingungen Temperatur Zeit	gelbe Nadeln aus	Schmp. % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
6a	1.2.3.4-Tetraphenylfluorenon	230–280° 15 Min.	Acetessigester (mikrokrist.)	309–310° 66	$C_{37}H_{24}O$ (484.6)	Ber. 91.71 4.99 Gef. 91.62 4.93
6b oder 6c	1.2.4- oder 1.3.4-Triphenylfluorenon	120–140° 90 Min.	Acetessigester	310–313° 93	$C_{31}H_{20}O$ (408.5)	Ber. 91.15 4.94 Gef. 91.02 5.14
6d	1.4-Diphenylfluorenondicarbon säure-(2.3)-dimethylester	160–180° 40 Min.	Äthanol	208–210° 94	$C_{29}H_{20}O_5$ (448.5)	Ber. 77.67 4.50 Gef. 77.67 4.53
6e	1.4-Diphenyl-2.3-dibenzoylfluorenon	160–200° 180 Min.	Essigester (mikrokrist.)	225–226° 80	$C_{30}H_{24}O_3$ (540.6)	Ber. 86.65 4.48 Gef. 86.95 4.40
6f oder 6g	1.2.4- oder 1.3.4-Triphenyl-3(2)-phenyläthylfluorenon	180–200° 120 Min.	Äthanol	198–200° 79	$C_{39}H_{24}O$ (508.6)**)	Ber. 92.10 4.76 Gef. 91.90 4.87
8a, b oder c	1.4-Bis-[1.2.4- oder 1.3.4-triphenylfluorenonyl-(3) oder -(2)]-benzol oder 1-[1.2.4-Triphenylfluorenonyl-(3)]-4-[1.3.4-triphenylfluorenonyl-(2)]-benzol	230–280° 90 Min.	Xylol	349–354° 96	$C_{68}H_{42}O_2$ (891.0)	Ber. 91.66 4.75 Gef. 91.76 5.44 O 3.59 O ₂ 3.49

*) Die Produkte 6b–e und 8a–c lösen sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter, 6a mit gelber sowie 6f bzw. g mit grüner Farbe, die rasch nach Blau umschlägt.

***) Mol.-Gew. Gef. 508 und 526 (in Campher).

6) Da das nach *W. Manchot* und *P. Krische* (Liebigs Ann. Chem. 337, 170 (1904)) synthetisierte *p*.*p*'-Dinitro-dibenzylketon nicht frei von Isomeren war, dürfte die Depression des Schmelzpunktes ebenfalls von isomeren Beimengungen verursacht worden sein.

[101/66]