

Bernd Eistert und Winfried Mennicke *)

Umsetzungen von Cyclopentadienonen, IV¹⁾

Umsetzungen von 2.3-Diphenyl-indenon-(1) mit aliphatischen Diazoverbindungen und Folgereaktionen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 10. Mai 1967)

■

2.3-Diphenyl-indenon-(1) (**1**) addiert in Benzol/Äther allmählich Diazomethan und -äthan zu Δ^1 -Pyrazolinen **2** bzw. **4**, die zu Δ^2 -Isomeren **3** bzw. **7** umgewandelt werden können. Thermolyse von **2** und **4** gibt die tricyclischen Ketone **5** und 2.4-Diphenyl-naphthole-(1) **6**. Mit Diazoäthan geben 2 Moll. **1** außerdem das Acetal **12**, dessen saure Spaltung unter Pinakolin-Umlagerung zu **14** führt. — In Methanol/Äther entstehen aus **1** mit Diazomethan das Epoxid **8a** und die isomeren 3.4-Diphenyl-naphthole **9a** und **10a** in Form ihrer entspr. Alkyläther (analoge Äther **9b** und **10b** mit Diazoäthan), bei Zusatz von Kaliumhydroxid in Form ihrer Naphtholate. — Diazoessigsäure-äthylester gibt mit **1** unter Zusatz von wasserfreiem AlCl_3 die beiden isomeren 3.4-Diphenyl-naphtholcarbonsäureester **9c** und **10c**, die sich zu den Naphtholen **9a** und **10a** abbauen lassen. **9c** cyclisiert in konz. Schwefelsäure zum Fluorenon-Derivat **15**. Durch Oxydation der Naphthole **9a** und **10a** erhält man das 3.4-Diphenyl-naphthochinon-(1.2) (**11**), das mit Diazomethan das Epoxyketon **16** liefert, welches durch Reduktion und Dehydratisierung in das Naphthol **10b** übergeführt wird.

■

Im Anschluß an die Aufklärung der Umsetzungsprodukte von Tetraphenyl-cyclopentadienon mit Diazomethan^{1a)} untersuchten wir das Verhalten des 2.3-Diphenyl-indenons-(1) (**1**) gegen einige aliphatische Diazoverbindungen.

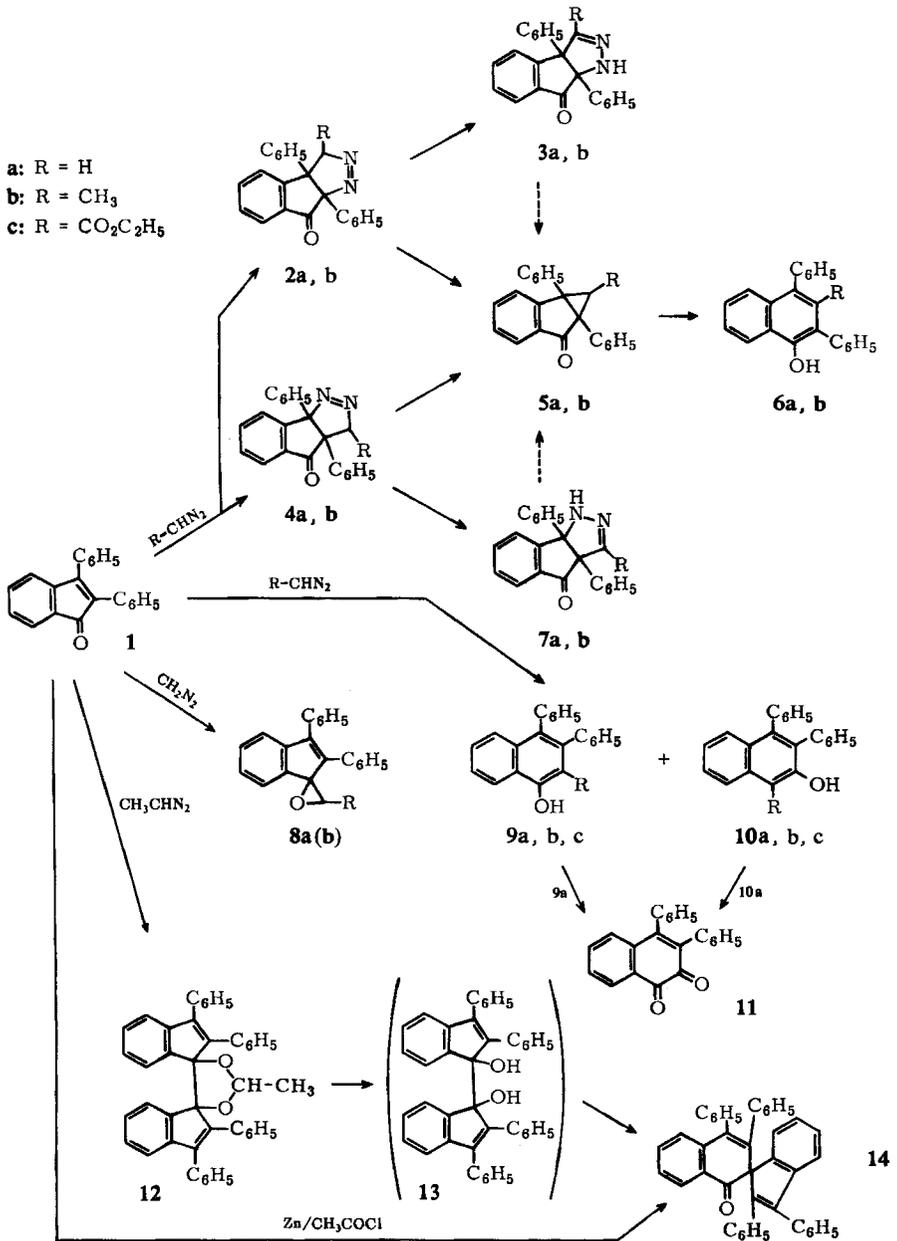
I. Umsetzungen von 2.3-Diphenyl-indenon-(1) (**1**) mit Diazomethan

Bergmann und Mitarbb.²⁾ konnten keine Reaktion von **1** mit Diazomethan feststellen. Tatsächlich erfolgt die Umsetzung u. U. so langsam, daß sich das Diazomethan verflüchtigt, bevor merkliche Mengen an Reaktionsprodukten entstanden sind. Wenn man aber das Reaktionsgefäß verschließt, entfärbt sich das Gemisch allmählich. Auch hier ist, wie beim „Tetracyclon“^{1a)}, das Reaktionsmedium von großem Einfluß auf die Art der entstehenden Produkte.

*) Aus der Dissertat. W. Mennicke, Univ. Saarbrücken 1965.

1) 1a) I. Mitteil.: B. Eistert und A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. **678**, 78 (1964); 1b) II. Mitteil.: B. Eistert, G. Fink und M. El-Chahawi, Liebigs Ann. Chem. **703**, 104 (1967); 1c) III. Mitteil.: B. Eistert und M. El-Chahawi, Mh. Chem. **98**, 941 (1967).

2) E. Bergmann, M. Magat und D. Wagenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2580 (1930).



Ia. Umsetzung in Benzol/Äther

Fügt man absol.-ätherische Diazomethan-Lösung, hergestellt aus reinem, aus Methanol umkristallisiertem, getrocknetem Nitrosomethylharnstoff, zur roten Lösung von **1** in absol. *Benzol* und ließ verschlossen bei Raumtemperatur stehen, so schieden sich im Laufe mehrerer Tage aus der hell gewordenen Lösung farblose Kristalle aus,

deren Menge beim Einengen noch zunahm. Sie erwiesen sich durch die Analyse und das Fehlen einer NH-Bande im IR-Spektrum als ein Δ^1 -Pyrazolin; es ließ sich durch Säuren oder Alkalien zu einem durch eine NH-Bande charakterisierten Δ^2 -Pyrazolin isomerisieren.

Wir bevorzugen für die beiden Pyrazoline die Formeln **2a** bzw. **3a**, die einer „normalen“ Diazomethan-Addition an das α,β -ungesättigte Keton **1** entsprechen, obwohl auch eine „anomale“ Addition nicht ausgeschlossen ist, die zu **4a** bzw. **7a** führen würde. Das gleichzeitige Entstehen von zwei isomeren Δ^1 -Pyrazolinen konnte hier bisher nicht beobachtet werden.

Sowohl aus **2a** wie aus **3a** erhielt man mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid das *N*-Acetylderivat von **3a**³⁾.

2a und **3a** zersetzten sich beim Erhitzen unter N_2 -Abspaltung. Trug man **2a** in siedendes *o*-Xylol ein (144°), so entstand als Hauptprodukt ein farbloses Keton, dem die tricyclische Struktur **5a** zukommen muß: Sein IR-Spektrum zeigt eine CO-Bande bei 1710/cm und eine Dreiring-Bande bei 1020/cm; das NMR-Spektrum enthält bei 2.16 und 2.71 ppm ($J = 5$ Hz) die für geminale Cyclopropan-Protonen typischen „AB-Dubletts“, und die Absorptions-Intensitäten der aromatischen und der CH_2 -Protonen stehen im erwarteten Verhältnis 7:1.

Aus der Mutterlauge von **5a** konnte man kleine Mengen einer isomeren Verbindung isolieren, deren IR-Spektrum eine phenolische OH-Bande (3509/cm) zeigte. Sie entstand in größerer Menge, wenn man **5a** oder **2a** im Ölbad auf 180° oder **3a** auf 220° erhitze. Es handelt sich um das bisher unbekannte 2,4-Diphenyl-naphthol-(1) (**6a**); es wurde durch das Acetyl- und Benzoyl-Derivat charakterisiert.

Ib. Umsetzung in Methanol/Äther

Bei der Umsetzung von **1** mit ätherischer Diazomethan-Lösung in Gegenwart großer Mengen *Methanol* erfolgte sofort lebhaftes N_2 -Entwickeln. Die Aufarbeitung ergab drei N-freie Produkte: Eine mit **5a** und **6a** isomere Verbindung, deren IR-Spektrum jedoch weder eine CO- noch eine OH-Bande zeigte, erwies sich als das Epoxid **8a**. Dessen Konstitution wurde durch eindeutige Synthese aus „in situ“ erzeugtem 2,3-Diphenyl-4,5-benzofulven und Wasserstoffperoxid bestätigt (s. Versuchsteil).

Ferner konnten zwei untereinander isomere, um CH_2 reichere neutrale Produkte isoliert werden, bei denen es sich um Methyläther von Diphenylnaphtholen handeln mußte. Sie ließen sich jedoch weder durch Kochen mit Jodwasserstoff-Lösung noch mit Pyridinhydrobromid zu den zugrundeliegenden Naphtholen verseifen. Um letztere zu gewinnen, führten wir die Umsetzung von **1** mit ätherischer Diazomethan-Lösung unter Zusatz einer Lösung von Kaliumhydroxid in viel Methanol aus, wodurch die zweifellos zunächst entstehenden Naphthole als Naphtholate abgefangen und dadurch vor Methylierung geschützt bleiben sollten⁴⁾. Tatsächlich ließen sich aus dem alka-

³⁾ Die Pyrazoline **2a** und **3a** sowie das Acetylderivat von **3a** wurden unabhängig und nahezu gleichzeitig auch von *H. Paul* und *E. Siewert* hergestellt, wie sich beim Austausch der Dissertationen von *W. Mennicke* und *E. Siewert* (Dissertat. Humboldt-Universität, Berlin 1967) zeigte.

⁴⁾ Vgl. *B. Eistert* und *H. Selzer*, Chem. Ber. **96**, 314 (1963).

lischen Reaktionsgemisch außer erheblichen Mengen Epoxid **8a** durch Ansäuern neben kleinen Mengen Δ^2 -Pyrazolin **3a** zwei mit **6a** isomere Naphthole isolieren. Eines davon erwies sich als identisch mit dem bereits bekannten⁵⁾ *3,4-Diphenyl-naphthol-(1)* (**9a**), so daß für das andere die Konstitution **10a** des bisher unbekanntes *3,4-Diphenyl-naphthols-(2)* übrig blieb. Durch Umsetzen der beiden Naphthole mit Dimethylsulfat/Alkali erhielt man die beiden oben erwähnten Methyläther, deren Konstitution damit festgelegt ist. **10a** wurde außerdem durch sein Acetyl- und Benzoyl-Derivat charakterisiert.

Im Gegensatz zum oben beschriebenen 2,4-Diphenyl-naphthol-(1) (**6a**) ließen sich **9a** und **10a** mit *p*-Chlor-benzoldiazoniumhydrogensulfat in acetat-gepufferter Lösung zu roten Azofarbstoffen kuppeln. Ferner ließ sich **10a**, ebenso wie **9a**⁵⁾, zum *3,4-Diphenyl-naphthochinon-(1,2)* (**11**) oxydieren, zu dessen präparativer Herstellung man also die beiden Naphthole **9a** und **10a** nicht zu trennen braucht.

II. Umsetzungen von 2,3-Diphenyl-indenon-(1) (**1**) mit Diazoäthan

Die Umsetzungen von **1** mit Diazoäthan verliefen weitgehend analog denen mit Diazomethan, doch ergaben sich einige Besonderheiten.

IIa. Umsetzung in Benzol/Äther

Bei der Einwirkung destillierter, trockener, aus umkristallisiertem Nitrosoäthylharnstoff bereiteter ätherischer Diazoäthan-Lösung auf absol.-benzolische Lösungen von **1** entstanden in wechselndem Mengenverhältnis drei farblose Produkte vom Schmp. 136° bzw. 148° bzw. 218°. Die beiden ersten enthielten die einem 1:1-Addukt entsprechende Menge Stickstoff, zeigten aber beide im IR-Spektrum keine NH-Bande. Hier lagen also die beiden isomeren Δ^1 -Pyrazoline **2b** und **4b** vor. Wir haben vorerst keine Zuordnung getroffen. Beide ließen sich durch Säuren oder Alkali zu den isomeren Δ^2 -Pyrazolinen **3b** bzw. **7b** umlagern, die verschiedene *N*-Acetylderivate bildeten.

Beide Δ^1 -Pyrazoline gaben aber beim trockenen Erhitzen auf 160° oder beim Kochen mit *o*-Xylol unter N_2 -Abspaltung das gleiche tricyclische Keton **5b**, das sich, im Gegensatz zu **5a**, bis 230° nicht veränderte. Es ließ sich erst durch konz. Schwefelsäure bei 60° zum *3-Methyl-2,4-diphenyl-naphthol-(1)* (**6b**) isomerisieren. Beim Erwärmen von **5b** mit Acetanhydrid und kleinen Mengen konz. Schwefelsäure entstand das Acetylderivat des Naphthols, das sich zu **6b** verseifen ließ. Dieser Umweg liefert die besten Ausbeuten an letzterem.

Das dritte, aus **1** und Diazoäthan in Benzol/Äther erhaltene Produkt vom Schmp. 218° war stickstoff-frei; Analyse und Molekulargewicht waren mit der Summenformel $C_{44}H_{32}O_2$ eines Additionsprodukts von $CH-CH_3$ an zwei Moll. **1** vereinbar. Wir erteilen ihm die Formel **12** eines cyclischen Äthylidenacetals des Pinakols **13**. Es kann aus 2 Moll. **1** und 1 Mol. Diazoäthan in ähnlicher Weise entstehen wie die Dithioacetale, die Schönberg und Mitarbb.⁶⁾ aus 4-Thio-pyronen und Diazomethan erhielten.

⁵⁾ L. J. Smith und H. H. Hoehn, J. Amer. chem. Soc. 61, 2619 (1939).

⁶⁾ A. Schönberg, M. Elkaschaf, M. Nosseir und M. M. Sidky, J. Amer. chem. Soc. 80, 6312 (1958).

Das IR-Spektrum von **12** zeigt keine OH- und CO-Banden, dagegen bei 1134 und 1099/cm zwei starke, für Acetale charakteristische Banden. Beim Kochen von **12** mit HCl/Dioxan entwich Acetaldehyd, der als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen wurde. Statt des erwarteten Pinakols **13** wurde jedoch nur **1** (in ca. 40% Ausb.) erhalten. Nach den Erfahrungen am Hydrindantin⁷⁾ kann **1** aus **13** durch Retro-Aldol-Reaktion entstanden sein, wobei als zweite Komponente 2,3-Diphenyl-indenol-(1) gebildet werden müßte. Tatsächlich enthielt die Lösung ein zweites Produkt, doch verwandten wir auf dessen Isolierung und Identifizierung keine Mühe, weil sich die Konstitution **12** auf andere Weise bestätigen ließ:

Beim Versuch, das beim Verseifen von **12** entstehende Pinakol **13** als Diacetyl-derivat abzufangen, indem wir **12** mit Acetanhydrid und kleinen Mengen Schwefelsäure erwärmten, erhielten wir ein acetylgruppen-freies *Keton*, das durch Pinakolin-Umlagerung von **13** entstanden war. Da sein IR-Spektrum eine Benzoyl-CO-Bande bei 1686/cm zeigte, kommt ihm die Formel **14** zu (und nicht die gleichfalls mögliche, isomere Formel ohne Benzoyl-Konjugation). Das gleiche **14** bildete sich nun auch, als wir die ätherische Lösung von **1** mit Zinkstaub und Acetylchlorid umsetzten; eine Methode, nach der *Paal*⁸⁾ aus Benzophenon anstelle des Diacetylderivats des Benzpinakols dessen Pinakolin-Umlagerungsprodukt (Triphenylmethyl-phenyl-keton) erhielt. Damit dürfte u. E. die Konstitution **12** für das aus **1** und Diazoäthan entstandene cyclische Acetal erwiesen sein.

IIb. Umsetzung in Methanol/Äther

Die Umsetzungen *methanolischer* Suspensionen von **1** mit ätherischer Diazoäthan-Lösung lieferten, ohne daß bisher ein Epoxid **8b** isoliert wurde, lediglich ein Gemisch der Äthyläther zweier isomerer Naphthole. Beide ließen sich hier durch Kochen mit Jodwasserstoff-Lösung zu den zugrundeliegenden Naphtholen verseifen. Eines davon erwies sich als das bereits bekannte⁹⁾ 2-Methyl-3,4-diphenyl-naphthol-(1) (**9b**), so daß für das Isomere, das auch nicht mit **6b** identisch war, die Formel **10b** des 1-Methyl-3,4-diphenyl-naphthols-(2) übrig blieb. Es wurde durch sein Acetyl- und Benzoyl-Derivat charakterisiert; Azokupplung war hier natürlich nicht möglich.

Die aus **1** und Diazomethan bzw. -äthan auf den geschilderten Wegen erhältlichen Naphthole **6a** und **b**, **9a** und **b** sowie **10a** und **b** zeigten zwar im IR-Spektrum intensive phenolische OH-Banden, lösten sich aber nicht in wäßrigen Alkalilauge, sondern, wie andere Kryptophenole, erst in „Claisen-Lauge“, d. h. einem Gemisch aus Methanol und Alkalilauge.

III. Umsetzungen von 2,3-Diphenyl-indenon-(1) (**1**) mit Diazoessigsäure-äthylester

Beim Stehenlassen von fein zerriebenem **1** mit Diazoessigester war auch nach 1 Woche kein Anzeichen einer Reaktion bemerkbar; auch Kochen der Komponenten in Methanol mit und ohne Kupferpulver blieb ohne erkennbare Wirkung.

⁷⁾ M. Regitz, H. Schwall, G. Heck, B. Eistert und G. Bock, Liebigs Ann. Chem. **690**, 125 (1965).

⁸⁾ C. Paal, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 911 (1884).

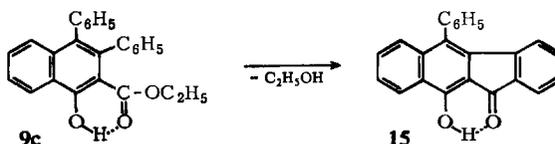
⁹⁾ H. M. Crawford, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1070 (1941).

Dagegen trat bei Zusatz von wasserfreiem Aluminiumchlorid zur benzolischen Lösung von **1** und Diazoessigester allmähliche Umsetzung unter N_2 -Entwicklung und Verblässen der ursprünglich roten Farbe ein. Es bildete sich ein gelblicher, unlöslicher Aluminiumkomplex eines ringerweiterten *o*-Hydroxy-carbonsäureesters, und zwar, wie unten bewiesen wird, des *3.4-Diphenyl-naphthol-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters* (**9c**), aus dem dieser leicht durch verd. Salzsäure freigesetzt werden konnte; ferner entstand ein aluminiumfreies Gemisch des Esters **9c** und des isomeren *3.4-Diphenyl-naphthol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters* (**10c**), das nur unter großen Verlusten in seine Komponenten zerlegt werden konnte.

Die reinen Ester gaben mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung grüne Farbreaktionen und mit Acetanhydrid isomere Acetylderivate. Gegen die üblichen Verseifungsmethoden waren sie ziemlich beständig; beim Erhitzen mit ca. 1 Äquivalent Methansulfonsäure in 90proz. Ameisensäure¹⁰⁾ erfolgte neben der Verseifung Decarboxylierung zu den bereits oben beschriebenen *3.4-Diphenyl-naphtholen* **9a** und **10a**, wodurch für die Ester die oben bereits benützten Strukturen bewiesen wurden. Auch bei längerem Kochen mit starker methanol. KOH-Lösung wurden die Ester verseift; beim Ansäuern erhielt man anstelle der erwarteten *o*-Hydroxy-carbonsäuren ebenfalls unter Decarboxylierung die Naphthole **9a** und **10a**.

Da diese beiden isomeren Naphthole, wie bereits erwähnt, in gleicher Weise zum *3.4-Diphenyl-naphthochinon-(1.2)* (**11**) oxydiert werden können, besteht der z. Z. einfachste und ergiebigste Weg zur präparativen Herstellung von **11** darin, daß man **1** mit Diazoessigester/Aluminiumchlorid umsetzt, den abgetrennten Aluminiumkomplex mit Salzsäure zerlegt, das gesamte Gemisch der aus dem Komplex und der aus dem Filtrat gewonnenen Ester **9c** und **10c** gemeinsam verseift und decarboxyliert und das so erhaltene Gemisch der Naphthole **9a** und **10a** oxydiert.

Während sich der Ester **10c** in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löste und mit Wasser unverändert wieder ausfällbar war, gab **9c** beim Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure eine rote Lösung, aus der mit Wasser ein grünlich-gelbes, chelatisiertes Hydroxyketon ausfiel. Es handelt sich offenbar¹¹⁾ um das bisher unbekannte *1-Hydroxy-4-phenyl-2.3-benzo-fluoren* (**15**):



Das IR-Spektrum von **15** zeigt eine chelatisierte CO-Bande bei 1678/cm und breite, flache Absorption im OH-Gebiet. Mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung gab es eine schwarzgrüne Farbreaktion.

IV. Umsetzung von *3.4-Diphenyl-naphthochinon-(1.2)* (**11**) mit Diazomethan

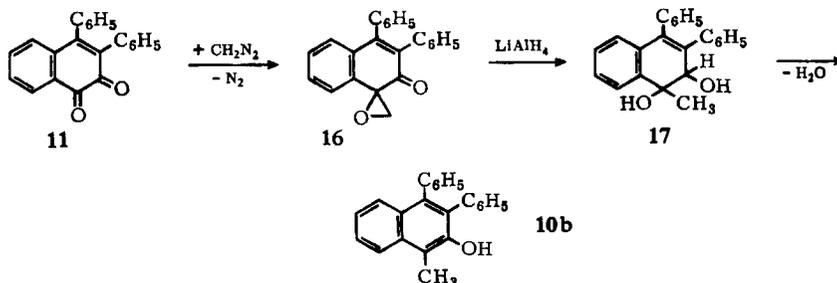
Das auf dem oben beschriebenen Wege relativ leicht zugänglich gewordene Chinon **11** zeigt nicht nur formale Ähnlichkeit mit dem Phenanthrenchinon. Es reagiert wie

¹⁰⁾ B. Loev, Chem. and Ind. 1964, 193; C. A. 60, 9192 (1964).

¹¹⁾ Vgl. den analogen Ringschluß des *3.4.5-Triphenyl-brenzcatechin-carbonsäure-(6)-äthylesters* zum *1.2-Dihydroxy-3.4-diphenyl-fluoren*on, B. Eistert und E. A. Hackmann, Liebigs Ann. Chem. 657, 122 (1962).

dieses¹²⁾ mit Diazomethan teils unter Aufnahme von 1 CH₂ und Bildung eines Mono-Epoxids, teils unter Aufnahme von 2 CH₂ zu einem noch nicht aufgeklärten Produkt.

Das Epoxid, das im IR-Spektrum eine CO-Bande bei 1674/cm zeigt, gab bei der Umsetzung mit Lithiumalanat ein neues Produkt, welches bei nachfolgendem Erwärmen mit Eisessig/Schwefelsäure als bereits im Abschnitt IIb. beschriebene, aus **1** und Diazoäthan erhaltene *1,2,3,4-diphenyl-naphthol-(2)* (**10b**) umgewandelt wurde. Nachdem die Konstitution des letzteren erwiesen ist, muß das aus **11** und Diazomethan entstandene Epoxid die Konstitution **16** haben:



Das aus **16** mit Lithiumalanat erhaltene farblose Harz besteht also im wesentlichen aus dem Glykol **17** (Stereomeren-Gemisch?); durch Wasserabspaltung erhält man daraus **10b**.

Wir danken dem Saarländischen Ministerium für Kultus, Unterricht und Volksbildung für ein Forschungsstipendium und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für Sachbeihilfen. Verschiedenen Werken der Chemischen Industrie verdanken wir wertvolle Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Die Elementaranalysen wurden nach der Methode von Walisch¹³⁾ durch dessen Mitarbeiter ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR-4-Gerät, UV-Spektren mit dem Beckman-DK-1-Spektrographen und NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät gemessen.

2,3-Diphenyl-indenon-(1) (**1**) wurde nach bekannten Methoden¹⁴⁾ in der angegebenen Ausb. hergestellt; Schmp. 153–154° (Lit.¹⁴⁾: 150–151°).

Ia. Umsetzung von **1** in Benzol-Lösung mit ätherischer Diazomethan-Lösung und Folgereaktionen

8-Oxo-3a,8a-diphenyl-3,3a,8,8a-tetrahydro-indeno[2,1-c]pyrazol (**2a**): Zur Lösung von 7.5 g (0.027 Mol) **1** in 160 ccm absol. Benzol gab man 200 ccm (ca. 0.1 Mol) äther. Diazomethan-Lösung (hergestellt aus reinem, aus Methanol umkristallisiertem Nitrosomethylharnstoff

¹²⁾ F. Arndt, J. Amende und W. Ender, Mh. Chem. **59**, 210 (1932); B. Eistert, G. Fink und R. Wollheim, Chem. Ber. **91**, 2710 (1958).

¹³⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961); Trans. New York Acad. Sci., Ser. II **25**, 693 (1963); W. Walisch, G. Scheuerbrandt und W. Marks, Microchem. J. [New York] **11**, 315 (1966).

¹⁴⁾ R. L. Shriner und H. W. Johnston, Organ. Synth., Coll. Vol. **3**, 353 (1962).

und über KOH getrocknet), verschloß das Gefäß mit einem Korkstopfen und ließ die intensiv rote Lösung bei Raumtemp. stehen. Nach 3 Tagen hatten sich aus der blaß gewordenen Lösung farblose, gut ausgebildete Kristalle von sehr reinem **2a** ausgeschieden. Sie wurden abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausb. 2.6 g, Schmp. 147°. Das an der Wasserstrahlpumpe bei ca. 30° auf ca. 75 ccm eingeeengte Filtrat lieferte beim Erkalten, Zusetzen von 150–200 ccm Petroläther, Schütteln und 2stdg. Stehenlassen im Eisschrank weitere 4.5 g eines etwas weniger reinen Produkts, das aus Äthanol oder Petroläther umkristallisiert wurde. Gesamtausb. an reinem Produkt 6.1 g (71%), Schmp. 147° (Zers.).

$C_{22}H_{16}N_2O$ (324.4) Ber. C 81.3 H 4.97 N 8.6 Gef. C 81.4 H 5.07 N 8.3

8-Oxo-3a,8a-diphenyl-1,3a,8,8a-tetrahydro-indeno[2,1-c]pyrazol (3a)

a) 1.2 g **2a** wurden in 10 ccm *Eisessig* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.9 g, Schmp. 196° (Zers.).

b) Zur siedenden methanolischen Lösung von 4.0 g **2a** gab man 30 ccm kalt gesättigte methanolische *Kalilauge*. Die ausfallenden Kristalle gingen nach weiteren 20 Min. Kochen in Lösung. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle wurden abgesaugt. Ausb. 2.6 g, Schmp. und Misch-Schmp. 196° (Zers.) (aus Äthanol).

$C_{22}H_{16}N_2O$ (324.4) Ber. C 81.3 H 4.97 N 8.6 Gef. C 81.4 H 4.91 N 8.9

1-Acetylderivat von 3a: 0.7 g **2a** oder **3a** wurden unter gelindem Erwärmen in 10 ccm *Acetylchlorid* gelöst. Nach Stehenlassen über Nacht wurde die Lösung vorsichtig in Wasser eingerührt, der entstehende voluminöse Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 244°.

$C_{24}H_{18}N_2O_2$ (366.4) Ber. C 78.7 H 4.95 N 7.9 Gef. C 78.8 H 4.86 N 8.1

1,5-Diphenyl-2,3-benzo-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-on-(4) (5a): Man trug 2.9 g **2a** in kleinen Portionen in siedendes *o*-Xylol ein, wobei man jeweils das Ende der N_2 -Abspaltung abwartete, erhitze noch 5 Min. unter Rückfluß und dampfte die grün gewordene Lösung i. Vak. ein. Dabei schieden sich warzenartige, graue Kristalle ab. Aus Petroläther und Äthanol farblose, lange Nadeln vom Schmp. 168°, Ausb. 1.8 g (68%).

$C_{22}H_{16}O$ (296.3) Ber. C 89.1 H 5.44 Gef. C 89.3 H 5.27

Aus den Mutterlaugen konnten kleine Mengen **6a** isoliert werden (s. nächsten Absatz).

2,4-Diphenyl-naphthol-(1) (6a): 0.5 g **5a** wurden in einem Ölbad 10 Min. auf 180° erhitzt. Das erhaltene braune Öl wurde in wenig Petroläther aufgenommen. Man ließ die grüne Lösung über Nacht stehen. Beim Kühlen und Anreiben mit einem Glasstab schieden sich allmählich graue Kristalle aus. Ausb. 0.2 g (40%).

Das gleiche Produkt entstand, als das Δ^1 -Pyrazolin **2a** in gleicher Weise auf 180° oder das Δ^2 -Pyrazolin **3a** auf 220° erhitzt wurde.

Schwach graues, feinkristallines Pulver, Schmp. 112–114° (aus wenig Petroläther).

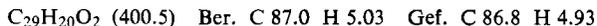
$C_{22}H_{16}O$ (296.3) Ber. C 89.1 H 5.44 Gef. C 88.5 H 5.47

Acetylderivat von 6a: 0.2 g **6a** wurden 3 Stdn. mit 15 ccm *Acetanhydrid* unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gab man vorsichtig 6 ccm Wasser hinzu und ließ über Nacht stehen. Ausb. 0.2 g farblose Kristalle, Schmp. 144–144.5°.

$C_{24}H_{18}O_2$ (338.4) Ber. C 85.2 H 5.36 Gef. C 84.7 H 5.08

Benzoylderivat von 6a: Zur Lösung von 0.6 g **6a** in wenig Aceton gab man 2 ccm *Benzoylchlorid* und dann unter Schütteln allmählich soviel 10proz. *Natronlauge*, bis der Geruch des

Chlorids nahezu verschwunden war. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser und verd. Salzsäure gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.7 g farblose, feine Nadelchen, Schmp. 162.5°.



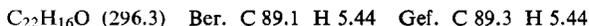
Ib. Umsetzungen von 1 in methanolischer Suspension mit ätherischer Diazomethan-Lösung

a) *Ohne Alkali-Zusatz*: Zur Suspension von 21 g (0.075 Mol) feingepulvertem 1 in 360 ccm reinstem Methanol gab man 600 ccm (ca. 0.3 Mol) äther. *Diazomethan*-Lösung. Nach 2 Tagen hatte sich der rote Bodenkörper völlig gelöst und eine gelbliche Kristallhaut ausgeschieden. Ohne diese zu isolieren, wurde das Reaktionsgemisch i. Vak. eingedampft. Das hinterbleibende gelbe, mit farblosen Kriställchen durchsetzte Harz wurde ca. 30 Min. mit Äther gekocht und dann abgekühlt. Dabei fielen 2.05 g eines farblosen, feinkristallinen Pulvers von *1-Methoxy-3.4-diphenyl-naphthalin* (Methyläther von 9a) aus. Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat⁵⁾: 203—204°.

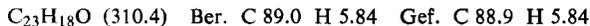
Beim Eindunsten des Filtrats hinterblieb eine zähflüssige gelbe Masse, die in der ausreichenden Menge siedendem Äthanol gelöst wurde. Beim Abkühlen schied sich zunächst ein orangefarbenes Harz ab, von dem dekantiert wurde. Bei weiterem Abkühlen der Lösung fielen 14.9 g eines Kristallgemisches aus. Es wurde in heißem Petroläther gelöst; bei allmählichem Abkühlen schieden sich zunächst gelbe Kristalle des Epoxids 8a vom Schmp. 120—122° aus, die isoliert wurden. Aus der Mutterlauge schied sich über Nacht ein Gemisch gelber Kristalle von 8a und farbloser Kristallbüschel aus, das mechanisch getrennt wurde. Die farblosen Kriställchen erwiesen sich als *2-Methoxy-3.4-diphenyl-naphthalin* (Methyläther von 10a, s. unten).

Nachdem jedes der drei Reaktionsprodukte aus Petroläther umkristallisiert worden war, wurden alle Filtrate und Mutterlauen vereinigt, eingedampft und die Behandlung mit Äther und Petroläther wiederholt. Insgesamt wurden so erhalten:

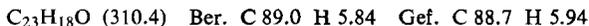
6.4 g (29%) *2.3-Diphenyl-spiro[inden-1.2'-oxiran]* (8a), Schmp. 120—122° (aus Äthanol oder Petroläther).



3.85 g (17%) *1-Methoxy-3.4-diphenyl-naphthalin*, Schmp. 204° (aus Petroläther oder Äthanol).



2.25 g (9.8%) *2-Methoxy-3.4-diphenyl-naphthalin*, Schmp. 159—160° (aus Petroläther oder Äthanol).



b) *Unter Zusatz von Kaliumhydroxid*: Zu der Lösung von 9.7 g (0.173 Mol) *Kaliumhydroxid* in 300 ccm reinstem Methanol gab man unter kräftigem Rühren 20 g (0.071 Mol) feingepulvertes 1 und dann binnen 30 Min. portionsweise 400 ccm (ca. 0.2 Mol) äther. *Diazomethan*-Lösung, wobei der Bodenkörper unter N₂-Entwicklung in Lösung ging. Man rührte noch 1 Stde. weiter, bis sich die Farbe der Lösung aufgehellt und die N₂-Entwicklung aufgehört hatte, und engte dann die gelbe Lösung auf ca. 150 ccm ein. Die ausfallenden gelben Kristalle von 8a wurden auf einem Faltenfilter gesammelt und mit etwas Methanol gewaschen. Ausb. 9.8 g (46%), Schmp. und Misch-Schmp. 120—122°. Aus dem Filtrat schied sich im Kühlschrank über Nacht nach Anreiben mit einem Glasstab ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag des *Δ²-Pyrazolins* 3a aus; Ausb. 1.1 g (4.8%), Schmp. und Misch-Schmp. 196°.

Die alkalischen Mutterlauge wurden vereinigt, auf ca. 50 ccm eingeeengt, dann mit 200 ccm Äther, Wasser und verd. Salzsäure geschüttelt und die erhaltene äther. Schicht eingedampft. Zum gelben, öligen Rückstand gab man 100 ccm Methanol und schüttelte ca. 5 Min. kräftig. Die ausgefallenen Kristalle von *3,4-Diphenyl-naphthol-(2)* (**10a**) wurden abfiltriert; aus der Mutterlauge fiel nach 24 Stdn. im Eisschrank eine weitere Menge davon aus. Gesamtausb. 3.4 g blaßgelbe Kristalle. Weiteres s. unten.

Die Mutterlauge gab beim Eindampfen ein zähes, rotes Öl, das sich bei längerem Erwärmen in Petroläther fast völlig löste; beim Abkühlen schied sich wieder rotes Öl aus, von dem man dekantierte. Die dekantierte Lösung wurde mit Kohle erwärmt und filtriert. Das bei erneutem Abkühlen ausfallende gelbe Öl erstarrte beim Anreiben allmählich. Man dekantierte wieder und versetzte den Niederschlag mit 10 ccm Methanol. Über Nacht hatte sich alles bis auf 0.3 g **10a** gelöst. Man vereinigte dieses mit dem oben erhaltenen **10a** und kristallisierte aus Butanol um. Gesamtausb. 3.7 g (18%) farblose Nadeln, Schmp. 221–222°.

$C_{22}H_{16}O$ (296.3) Ber. C 89.1 H 5.44 Gef. C 89.2 H 5.44

Die nach Abfiltrieren von **10a** verbliebene methanolische Lösung lieferte nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Petroläther 0.6 g (2.9%) *3,4-Diphenyl-naphthol-(1)* (**9a**), Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat⁵⁾ 142–143°.

Derivate des 3,4-Diphenyl-naphthols-(2) (10a)

Acetylderivat: Man kochte 0.2 g **10a** in 8 ccm *Acetanhydrid* 3 Stdn. unter Rückfluß, goß nach dem Erkalten in Wasser und ließ stehen, bis das zunächst harzige Produkt erstarrt war. Aus Petroläther 0.15 g (66%) farblose Kristalle vom Schmp. 131–132°.

$C_{24}H_{18}O_2$ (338.4) Ber. C 85.2 H 5.36 Gef. C 85.3 H 5.34

Benzoylderivat: 0.25 g **10a** wurden in wenig Aceton gelöst und mit einem kleinen Überschuß *Benzoylchlorid* und 10proz. *Natronlauge* 1 Stde. geschüttelt. Das beim Eingießen in Wasser ausfallende Öl war nach 4 Tagen erstarrt. Ausb. 0.15 g (45%) farblose Kristalle vom Schmp. 165–167° (aus Äthanol).

$C_{29}H_{20}O_2$ (400.5) Ber. C 87.0 H 5.03 Gef. C 86.9 H 5.04

Methyläther: Die Lösung von 0.1 g **10a** in 15 ccm Methanol wurde mit 0.25 g *Kaliumhydroxid* und dann unter kräftigem Schütteln tropfenweise mit 2 ccm *Dimethylsulfat* versetzt und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Man goß in 100 ccm Wasser; die aus der anfangs trüben Lösung über Nacht ausfallenden Kristalle wurden aus wenig Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.06 g (57%) Schmp. und Misch-Schmp. mit dem unmittelbar aus **1** und Diazomethan ohne Zusatz von KOH erhaltenen Produkt 159–160°.

3,4-Diphenyl-naphthochinon-(1,2) (11): In Anlehnung an die Vorschrift zur Oxydation des isomeren Naphthols **9a**⁵⁾ gab man zur Lösung von 0.6 g **10a** in 25 ccm Eisessig 1.7 g *Blei(IV)-acetat* und kochte 5 Stdn. unter Rückfluß. Die Aufarbeitung lieferte eine blaßrote Substanz; aus Butanol erhielt man 0.35 g (53%) orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 248–249°. Der Misch-Schmp. mit einer aus **9a** hergestellten Probe gab keine Depression.

Zur präparativen Herstellung von **11** braucht man die beiden Naphthole **9a** und **10a** nicht voneinander zu trennen.

Herstellung eines authentischen Vergleichspräparats des Epoxids 8a: 15 g *1-Hydroxy-1-methyl-2,3-diphenyl-inden*, erhalten durch Umsetzen von **1** mit *Methylmagnesiumjodid*¹⁵⁾, wurden in der Kälte in 300 ccm Eisessig gelöst. Man leitete 2 Stdn. einen lebhaften Strom von trockenem *HCl*-Gas hindurch, ließ über Nacht stehen, verdünnte mit 400 ccm Äther und gab unter Rühren vorsichtig solange verd. Natriumcarbonatlösung hinzu, bis die wäbr. Phase neutral war. Nach Waschen und Verdampfen des Äthers i. Vak. wurde das entstandene gelbe

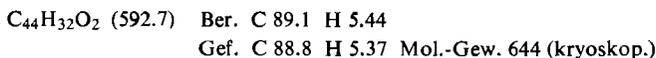
¹⁵⁾ R. C. Fuson und F. E. Mumford, J. org. Chemistry 17, 257 (1952).

Harz, das im wesentlichen aus *1-Chlor-1-methyl-2.3-diphenyl-inden* bestand¹⁵⁾, in 150 ccm reinem Dioxan gelöst. Man gab unter Rühren 20 g *Kaliumhydroxid* und 50 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* hinzu, ließ 24 Stdn. stehen, fügte weitere 8 g *Kaliumhydroxid* und 50 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* hinzu und kochte 2 Stdn. unter Rückfluß. Dann wurde in der Kälte mit 500 ccm Äther verdünnt und zur Entfernung anorganischer Anteile mit Wasser gewaschen. Man entfernte den Äther i. Vak. und löste in 100 ccm siedendem Äthanol. Beim Abkühlen erhielt man neben einem rotbraunen Harz (vermutlich polymerem *2.3-Diphenyl-4.5-benzo-fulven*) blaßgelbe Kristalle von **8a**, Ausb. 5.3 g (38%), Schmp. 120—122°. Der Misch-Schmp. mit dem aus **1** und Diazomethan erhaltenen Produkt zeigte keine Depression.

IIa. Umsetzung von **1** in Benzol-Lösung mit ätherischer Diazoäthan-Lösung

Aus 50 g reinem, aus Methanol umkristallisiertem Nitrosoäthylharnstoff wurden in der üblichen Weise ca. 400 ccm einer äther. *Diazoäthan-Lösung* (ca. 0.25 Mol) hergestellt. Sie wurde 2 Stdn. in der Kälte über KOH-Pastillen getrocknet und nach Filtrieren über frische KOH-Pastillen in eine eisgekühlte Vorlage destilliert, die 100 ccm absol. Äther enthielt. Diese Lösung gab man unter Rühren zur Lösung von 10 g (0.035 Mol) **1** in 250 ccm absol. Benzol, wobei vorübergehend schwache N₂-Entwicklung auftrat, und ließ das Gefäß verkorkt 5 Tage ohne Lichtausschluß stehen. Aus der orangefarben gewordenen Lösung entfernte man die Lösungsmittel bei ca. 60°. Das hinterbleibende rote Öl wurde in 150 ccm siedendem Petroläther gelöst. Die Lösung schied im Eisschrank 4.3 g eines Kristallgemisches aus („A“).

Das nach Verdampfen des Petroläthers aus dem Filtrat hinterbleibende rote Öl wurde mit 100 ccm Methanol zum Sieden erhitzt. Dabei schieden sich bereits in der Hitze farblose Kristalle des *Äthylidenäthers* **12** aus, deren Menge beim Abkühlen noch zunahm. Gesamtausb. 0.75 g, Schmp. 218° (aus Butanol).



Das Kristallgemisch „A“ ließ sich durch verlustreiches mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol, Einengen der Mutterlaugen und erneute fraktionierte Kristallisation sowie mechanisches Auslesen der verschiedenartigen Kristalle in folgende Verbindungen trennen:

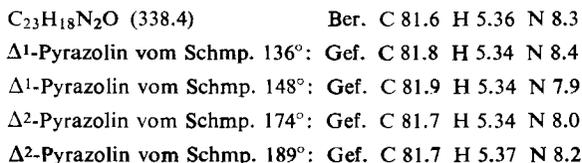
2.1 g (17%) fast farblose, kompakte Kristalle eines Δ^1 -*Pyrazolins* **2b** (oder **4b**) vom Schmp. 148° (aus Petroläther).

0.4 g (3.3%) farblose Nadeln des isomeren Δ^1 -*Pyrazolins* **4b** (oder **2b**) vom Schmp. 136° (aus Methanol) und

0.2 g (1.7%) farblose Kristalle der Tricyclo-Verbindung **5b** vom Schmp. 164—165° (aus Petroläther, s. unten).

Die beiden Δ^1 -*Pyrazoline* **2b** und **4b** ließen sich in der für **2a** beschriebenen Weise zu den entsprechenden Δ^2 -*Pyrazolinen* **3b** bzw. **7b** umlagern. Aus dem Δ^1 -*Pyrazolin* vom Schmp. 136° entstand ein Δ^2 -*Pyrazolin* vom Schmp. 174—175° (aus Petroläther); aus dem Δ^1 -*Pyrazolin* vom Schmp. 148° ein Δ^2 -*Pyrazolin* vom Schmp. 189° (aus Petroläther).

Elementaranalysen der vier isomeren *Pyrazoline*:



Die *N*-Acetylderivate der Δ^2 -Pyrazoline **3b** und **7b** wurden aus den Δ^1 - oder Δ^2 -Pyrazolinen durch 30 Min. Kochen mit *Acetylchlorid* erhalten:

Aus dem Δ^1 -Pyrazolin vom Schmp. 136° und dem Δ^2 -Pyrazolin vom Schmp. 174° wurde das gleiche *N*-Acetylderivat vom Schmp. 262° (aus 70proz. Äthanol) erhalten; aus dem Δ^1 -Pyrazolin vom Schmp. 148° und dem Δ^2 -Pyrazolin vom Schmp. 189° entstand das gleiche *N*-Acetylderivat vom Schmp. 181–182.5°.

$C_{25}H_{20}N_2O_2$ (380.5) Ber. C 78.9 H 5.30 N 7.4

N-Acetylderivat vom Schmp. 262°: Gef. C 78.6 H 5.30 N 7.2

N-Acetylderivat vom Schmp. 182°: Gef. C 78.9 H 5.31 N 7.0

6-Methyl-1.5-diphenyl-2.3-benzo-bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-on-(4) (**5b**): 0.1 g Δ^1 -Pyrazolin vom Schmp. 136° wurden in einem Reagenzglas im Ölbad auf 160° erhitzt, bis keine N_2 -Bläschen mehr entwickelt wurden. Die abgekühlte Schmelze ergab aus Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 164–165°.

Das gleiche Produkt wurde beim Eintragen von 0.8 g Δ^1 -Pyrazolin vom Schmp. 148° in 15 ccm siedendes *o*-Xylol und 15 Min. Kochen erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 164–165° (aus Methanol).

$C_{23}H_{18}O$ (310.4) Ber. C 89.0 H 5.84 Gef. C 88.6 H 5.74

Zur präparativen Herstellung von **5b** erhitzte man das rohe Gemisch der beiden Δ^1 -Pyrazoline **2b** und **4b** auf ca. 160°.

1-Acetoxy-3-methyl-2.4-diphenyl-naphthalin (Acetylderivat des Naphthols **6b**): Man löste 1.2 g **5b** in 20 ccm *Acetanhydrid*, gab einen Tropfen konz. *Schwefelsäure* hinzu und kochte die rot gewordene Lösung 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei sie braun wurde. Nun gab man tropfenweise Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu und ließ im Eisschrank über Nacht stehen, wobei sich Kristalle abschieden, die man aus Äthanol unter Kohlezusatz umkristallisierte. Ausb. 1.1 g (81%) farblose Kristalle, Schmp. 159–160.5° (aus Petroläther).

$C_{25}H_{20}O_2$ (352.4) Ber. C 85.2 H 5.72 Gef. C 85.4 H 5.76

3-Methyl-2.4-diphenyl-naphthol-(1) (**6b**)

a) *Durch Verseifen des vorstehenden Acetylderivates*: 1.0 g *Acetylderivat* wurden in 40 ccm Äthanol und 2 ccm Wasser nach Zugabe von 1.5 g *Kaliumhydroxid* 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der beim Ansäuern mit verd. *Salzsäure* ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. fast quantitativ, Schmp. 162° (aus Petroläther).

b) *Direkt durch Umlagerung der Tricycloverbindung 5b*: 0.4 g **5b** wurden in 20 ccm konz. *Schwefelsäure* eingetragen und auf 60° erwärmt, bis sich alles unter Grünfärbung gelöst hatte. Nach Abkühlen goß man auf Eiswasser und kristallisierte den Niederschlag aus Äthanol und Petroläther um. Ausb. 0.15 g (38%), Schmp. und Misch-Schmp. 162°.

$C_{23}H_{18}O$ (310.4) Ber. C 89.0 H 5.84 Gef. C 88.8 H 5.82

Saure Hydrolyse des Äthylidenäthers 12: 1.0 g **12** wurden in 20 ccm *Dioxan* und 4 ccm konz. *Salzsäure* unter Rückfluß gekocht. Der entweichende *Acetaldehyd* lieferte, in einer schwefelsauren äthanol. Lösung von *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* aufgefangen, gelbes *Acetaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]*, Schmp. (aus Äthanol) und Misch-Schmp. mit einer Vergleichsprobe 164°.

Die rot gewordene Lösung ergab, i. Vak. eingedampft, aus Äthanol 0.4 g **1**.

1'-Oxo-2.3.3'-4'-tetraphenyl-spiro[inden-1.2'(1'H)-naphthalin] („*Pinakolon*“ **14**)

a) *Aus dem Äthylidenäther 12*: 0.45 g **12** wurden mit 15 ccm *Acetanhydrid* und einem Tropfen konz. *Schwefelsäure* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten und vorsichtigem Fällen mit Wasser aus Petroläther/Kohle, dann aus Butanol 0.25 g (60%) farblose Kristalle, Schmp. 254°.

b) *Durch Reduktion von 1*: 3.0 g **1** in 200 ccm Äther versetzte man unter Rühren mit 0.7–0.8 g Zinkstaub und 20 ccm Acetylchlorid⁸⁾, rührte 3 Tage bei Raumtemp. weiter und filtrierte die braunroten Kristalle ab. Zum Filtrat gab man Wasser und verdampfte den Äther, wobei sich ein schwarzrotes Produkt ausschied. Es wurde abgesaugt, getrocknet und 30 Min. mit Benzin (100–160°) ausgekocht. Das tiefrote Filtrat lieferte über Nacht im Eisschrank braune Kriställchen, die man mit den oben erhaltenen vereinigte; aus Butanol/Kohle 1.1 g (38%) farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 254°.

$C_{42}H_{28}O$ (548.7) Ber. C 92.0 H 5.14 Gef. C 92.0 H 5.07

IIb. Umsetzungen von **1** in methanolischer Suspension mit ätherischer Diazoäthan-Lösung

a) *Ohne Alkali-Zusatz*: Zur Suspension von 10 g **1** in 200 ccm Methanol gab man unter Rühren und Eiskühlung 500 ccm (ca. 0.25 Mol) nicht-destillierte, aber aus reinem Nitrosoäthylharnstoff hergestellte äther. Diazoäthan-Lösung, rührte 2 Stdn. unter Eiskühlung weiter und ließ dann bei Raumtemp. stehen. Nachdem die N_2 -Entwicklung abgeklungen war und die rote Suspension sich in eine orangefarbene Lösung umgewandelt hatte, wurden die Lösungsmittel verdampft. Das hinterbleibende rote Harz wurde in 200 ccm siedendem Äthanol gelöst. In der Kühltruhe schieden sich über Nacht 4.5 g eines Kristallgemisches („K“) ab. Aus der Mutterlauge wurde das Äthanol verdampft und der Rückstand in 100 ccm siedendem Methanol gelöst. Auch aus dieser Lösung schieden sich in der Kühltruhe über Nacht wieder Kristalle (3.3 g „M“) aus.

Das Kristallgemisch „K“ ergab beim Umkristallisieren aus Methanol einen farblosen Kristallkuchen, der mit warzenförmigen Gebilden durchsetzt war. Beim Umschütteln verteilten sich letztere in feinen Stäbchen in der überstehenden Lösung, so daß sie mit dieser vom Kristallkuchen dekantiert werden konnten. Die nach mehrmaligem Dekantieren auf einem Filter gesammelten Stäbchen wurden aus Butanol bis zur Schmp.-Konstanz (151–154°) umkristallisiert, was mit großen Verlusten verbunden war. Ausb. daher wechselnd.

Der beim Dekantieren im Gefäß verbliebene Kristallkuchen wurde mit den aus Methanol erhaltenen Kristallen („M“) vereinigt und ebenfalls (verlustreich) bis zur Schmp.-Konstanz (115°) umkristallisiert.

Aus den unten beschriebenen Versuchen und den Elementaranalysen ergab sich, daß es sich um die Äthyläther der beiden isomeren Naphthole **9b** und **10b** handelt:

$C_{25}H_{22}O$ (338.5) Ber. C 88.7 H 6.54

1-Äthoxy-2-methyl-3.4-diphenyl-naphthalin (Schmp. 151–154°): Gef. C 88.4 H 6.44

2-Äthoxy-1-methyl-3.4-diphenyl-naphthalin (Schmp. 115°): Gef. C 88.7 H 6.38

Verseifung der beiden Äthyläther zu den Naphtholen 9b und 10b: Je 0.5 g Äthyläther wurden mit je 15 ccm 45proz. Jodwasserstoff-Lösung 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wurde der Bodenkörper abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und umkristallisiert. Ausb. ca. 0.4 g (85%).

2-Methyl-3.4-diphenyl-naphthol-(1) (**9b**) (aus dem Äthyläther vom Schmp. 151–154°), farblose Nadeln vom Schmp. 184° (aus Eisessig oder Petroläther).

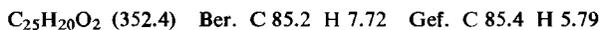
$C_{23}H_{18}O$ (310.4) Ber. C 89.0 H 5.84
Gef. C 89.2 H 5.86

1-Methyl-3.4-diphenyl-naphthol-(2) (**10b**), Schmp. 222–223° (aus Methanol oder Äthanol).
Gef. C 89.3 H 5.86

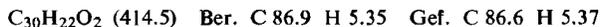
b) *Unter Zusatz von Kaliumhydroxid:* Man löste 5.0 g (0.89 Mol) *Kaliumhydroxid* in 200 ccm Methanol, trug unter Rühren 10 g (0.035 Mol) feingepulvertes **1** ein und ließ im Laufe von 30 Min. 300 ccm (ca. 0.15 Mol) äther. *Diazoäthan*-Lösung zufließen. Dabei entwickelte sich lebhaft N_2 . Man rührte noch 1 Stde. kräftig weiter, engte die orangefarbene Lösung auf ca. 100 ccm ein, gab 200 ccm Äther hinzu und schüttelte mit Wasser aus. Nach Abtrennung der wäßr. Schicht wurde die äther. mit verd. Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Beim Eindunsten hinterließ ein orangefarbenes Harz, das sich beim Erwärmen mit 120 ccm Methanol in farblose Kristalle umwandelte. Man erhitzte ca. 30 Min. unter Rückfluß, bis alles gelöst war. Über Nacht schieden sich im Eisschrank 1.35 g (12.3%) farblose Kristalle von **10b** aus; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus dem Äthyläther erhaltenen Produkt 222–223° (aus Äthanol). Aus der Mutterlauge wurden nach Verdampfen des Methanols und Umkristallisieren aus Petroläther 1.6 g (15%) **9b** erhalten; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus dem Äthyläther erhaltenen Produkt 184°.

Derivate des Naphthols 10b

Acetylderivat: Durch 5stdg. Kochen von 0.5 g **10b** mit 15 ccm *Acetanhydrid*, Zersetzen mit Wasser und Umkristallisieren aus 50proz. Essigsäure und wenig Methanol wurden 0.35 g (62%) farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 149–150° erhalten.



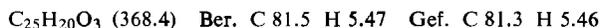
Benzoylderivat: Die Lösung von 0.4 g **10b** in wenig Aceton wurde mit einem kleinen Überschuß *Benzoylchlorid* und 10proz. *Natronlauge* geschüttelt. Das beim Eingießen in Wasser ausfallende Öl erstarrte nach 2 Tagen. Ausb. 0.4 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 212–214° (aus Butanol).



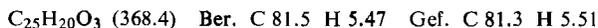
III. Umsetzungen von **1** mit Diazoessigsäure-äthylester und Folgereaktionen

In einem mit Rührer und Calciumchlorid-Rohr versehenen Kolben wurden in 250 ccm absol. Benzol 20 g (0.071 Mol) **1** und 10 g (0.088 Mol) *Diazoessigsäure-äthylester* gelöst. Unter stetem Rühren setzte man eine Spatelspitze wasserfreies *Aluminiumchlorid* hinzu. Viermal in Abständen von 24, 24, 12 und 12 Stdn. gab man weitere je 4.0 g Diazoessigeste hinzu, und tagsüber (vom ersten Tag an) stündlich je eine Spatelspitze *Aluminiumchlorid*.

Nach 4 Tagen wurde das blaß-orangefarbene Reaktionsgemisch filtriert und mit Benzol nachgewaschen (Filtrat „F“ siehe unten). Der Filterinhalt, der im wesentlichen aus einem Aluminiumkomplex des Naphtholcarbonsäureesters **9c** bestand, wurde getrocknet (Ausb. 12.5 g), fein zerrieben und mit 600 ccm 16proz. *Salzsäure* unter Rühren 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, wobei sich die wäßr. Phase gelb färbte. Der farblose Niederschlag lieferte, mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, aus Äthanol ca. 10 g *3.4-Diphenyl-naphthol-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (9c)* vom Schmp. 161–162°; mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung türkisgrüne Farbreaktion.



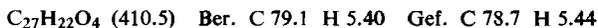
Das obige Filtrat („F“) wurde zunächst mit 100 ccm Wasser kräftig geschüttelt. Dann fügte man zu der viskosen Masse soviel Äther und Wasser, bis sie sich in zwei Schichten trennte. Die organische Schicht wurde mit verd. Salzsäure geschüttelt, bis die (durch Aluminiumverbindungen verursachte) Trübung verschwunden war, über Natriumsulfat getrocknet, auf ca. 100 ccm eingengt, mit 100 ccm Methanol verdünnt und im Eisschrank stehengelassen. Nach 2 Tagen hatten sich Kristalle abgeschieden, die nach Umkristallisieren aus Äthanol 2.1 g reinen *3.4-Diphenyl-naphthol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (10c)* vom Schmp. 141 bis 143° ergaben; mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung moosgrüne Farbreaktion.



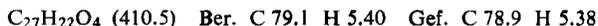
Aus dem methanol. Filtrat und der äthanol. Mutterlauge erhielt man beim Eindampfen einen orangefarbenen Kristallbrei (ca. 10–11 g), aus dem man durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig und aus Äthanol weitere Mengen der beiden Ester **9c** und **10c** isolieren konnte. Gesamtausb. an beiden Estern ca. 22 g (85%).

Mit wasserfreiem Zinkchlorid statt Aluminiumchlorid als Katalysator erhielt man nur eine Ausb. von ca. 20% Estergemisch.

Acetylderivat von 9c: Aus 0.6 g **9c** wurden durch 4stdg. Kochen mit 10 ccm *Acetanhydrid*, Eingießen in Wasser und Umkristallisieren aus Eisessig 0.4 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 147° erhalten.



Acetylderivat von 10c: Aus **10c** wie vorstehend. Ausb. ca. 89% farblose Kristalle, Schmp. 165–166.5° (aus Äthanol).



Benzoylderivat von 10c: Aus 0.6 g **10c** in wenig Aceton mit *Benzoylchlorid* und 10proz. *Natronlauge*. Ausb. 0.55 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 127° (aus Äthanol).



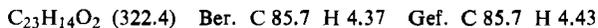
Verseifung der Ester 9c und 10c

a) *In saurem Medium*: Je 1.0 g **9c** bzw. **10c** wurden in je 30 ccm 90proz. *Ameisensäure* nach Zusatz von 0.3 g *Methansulfonsäure*¹⁰⁾ 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, abgesaugt und das getrocknete Naphthol **9a** bzw. **10a** aus Petroläther/Kohle umkristallisiert. Ausb. ca. 80%.

b) *In alkalischem Medium*: Je 0.5 g **9c** bzw. **10c** wurden in je 20 ccm 90proz. Äthanol nach Zusatz von 1.5 g *Kaliumhydroxid* 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei CO₂ entwickelt wurde, abgesaugt, getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. fast quantitativ.

Die auf diese Weise erhaltenen Naphthole **9a** und **10a** gaben mit den durch Umsetzen von **1** mit äther. Diazomethan-Lösung in Gegenwart von methanol. Kaliumhydroxid-Lösung erhaltenen Produkten keine Schmp.-Depression.

Ringschluß des Esters 9c zum 1-Hydroxy-4-phenyl-2.3-benzo-fluorenon (15): Man trug 1.0 g **9c** in 8 ccm konz. *Schwefelsäure* ein und ließ unter gelegentlichem Umschütteln ca. 30 Min. bei Raumtemp. stehen, bis sich alles gelöst hatte. Dann rührte man die rote Lösung in Wasser ein, wobei sich unter Gelbfärbung allmählich ein amorph erscheinender Niederschlag ausschied, den man auf einem Faltenfilter sammelte, mit Wasser wusch, trocknete und aus Petroläther oder Butanol umkristallisierte. Ausb. 0.35 g (40%) grünlich-gelbe Nadeln vom Schmp. 272–274°; mit methanol. FeCl₃-Lösung schwarzgrüne Farbreaktion.



Der isomere Ester **10c** löste sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und wurde durch Wasser unverändert ausgefällt.

IV. Umsetzung des 3.4-Diphenyl-naphthochinons-(1.2) (11) mit Diazomethan und Umwandlung des erhaltenen Epoxids 16 zum 1-Methyl-3.4-diphenyl-naphthol-(2) (10b)

Zur Suspension von 9.5 g (0.031 Mol) **11** in 200 ccm Methanol gab man unter kräftigem Rühren 200 ccm (ca. 0.1 Mol) reine, aus umkristallisiertem Nitrosomethylharnstoff bereitete äther. *Diazomethan*-Lösung. Dabei ging das rote Chinon binnen 10 Min. unter lebhafter N₂-Entwicklung in Lösung, während sich ein gelblicher Niederschlag ausschied. Man rührte

noch bis zur Entfärbung weiter (ca. 5 Min.) und saugte den Niederschlag ab. Er bestand aus 1.55 g *2-Oxo-3,4-diphenyl-spiro[naphthalin-1(2H),2'-oxiran]* (**16**) vom Schmp. 204° (aus Butanol).

$C_{23}H_{16}O_2$ (324.4) Ber. C 85.2 H 4.97 Gef. C 85.4 H 5.02

Aus dem Filtrat konnte man durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln noch weitere ca. 1.4 g **16** sowie ca. 2.5 g einer farblosen Verbindung vom Schmp. 177–178° isolieren, die noch eine CH_2 -Gruppe mehr zu enthalten schien als **16**, doch wurde ihre Konstitution vorerst nicht aufgeklärt.

Umwandlung von 16 in 1-Methyl-3,4-diphenyl-naphthol-(2) (10b): Zu 75 ccm über Lithiumalanat destilliertem, reinem Tetrahydrofuran gab man 1.5 g (5 mMol) **16** und dann 0.5 g (13 mMol) *Lithiumalanat*, ließ 15 Std. bei Raumtemp. stehen und erhitze 1 Stde. unter Rückfluß. Nach Erkalten wurde überschüss. Lithiumalanat durch tropfenweise Zugabe von verd. Salzsäure zerstört; dann gab man überschüss. Salzsäure hinzu und extrahierte mit Äther. Der Extrakt gab nach Trocknen und Eindampfen ein farbloses, zähes Öl, das sich in warmem Petroläther fast vollständig löste. Beim Abkühlen schied sich zunächst ein Harz ab, von dem man dekantierte, und nach längerem Stehenlassen ein amorpher Niederschlag. Letzterer wurde in 20 ccm *Eisessig* gelöst und nach Zugabe von 5 Tropfen konz. *Schwefelsäure* 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man ließ die rot gewordene Lösung erkalten, verdünnte mit Wasser und saugte den dabei ausgefallenen Niederschlag ab. Aus Äthanol oder Petroläther farblose Kristalle von **10b** vom Schmp. 222–223°. Der Misch-Schmp. mit dem aus **1** und äther. Diazoäthanlösung unter Zusatz methanol. Kaliumhydroxid-Lösung erhaltenen **10b** zeigte keine Depression; die IR-Spektren stimmten überein.

[206/67]