

Bernd Eistert, Reiner Müller*) und Arackal Joseph Thommen**)

Umsetzungen von Cyclopentadienonen mit aliphatischen Diazoverbindungen, V¹⁾

Versuche mit 2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadienon und anellierten Cyclopentadienonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 29. März 1968)

„Tetracyclon“ **5** liefert, als Suspension in methanol. Kaliumhydroxidlösung mit äther. Diazomethanolung umgesetzt, hohe Ausbeuten an Epoxid **3** neben Pyrazolin **2a**. — Mit Diazoäthan wurden aus **5** und aus „Phencyclon“ **13** je nach den Reaktionsbedingungen Pyrazoline (**1b**, **2b** bzw. **10b**, **11b**) und Phenole (**4b** bzw. **15**) erhalten. Mit Diazoessigester/ AlCl_3 bilden **5**, **13** und das „Acecyclon“ **19** unter Ringerweiterung die entsprechenden Salicylsäureester **6**, **14** bzw. **22**. Mit Diazoessigester und Methanol/Kupferpulver entstand aus **5** das aldolartige Umsetzungsprodukt **8**, aus **13** dagegen das Ringerweiterungsprodukt **16**. — **19** vermag auch 1 Mol. Phenyl diazomethan (zum Pyrazolin **18**) und sogar 2 Moll. Diazomethan (zum Bis-pyrazolin **23**) zu addieren. — Die Reaktionsfolgen **13** \rightarrow **14** bzw. **13** \rightarrow **15** und **19** \rightarrow **22** bieten einen neuen Zugang zur Triphenylen- bzw. Fluoranthen-Reihe.

In der I. Mitteilung dieser Reihe²⁾ wurden Umsetzungen des Tetraphenylcyclopentadienons (**5**) mit Diazomethan beschrieben, wobei je nach den Versuchsbedingungen u. a. hocharylierte Pyrazoline und Phenole sowie das Epoxid **3** entstehen. Die dabei gewonnenen Erfahrungen wurden dann auf das 2.3-Diphenyl-indenon-(1) übertragen und auf dessen Umsetzungen mit Diazoäthan und Diazoessigester ausgedehnt¹⁾.

Wir berichten im folgenden zunächst über weitere Versuche mit **5** und dann über solche mit den komplizierteren „Cyclonen“ **13** und **19**.

A. Versuche mit „Tetracyclon“ **5**

In der Absicht, eventuell entstehende phenolische Ringerweiterungsprodukte abzufangen³⁾, wurde **5** als Suspension in methanolischer Kalilauge mit ätherischer Diazomethan-Lösung umgesetzt. Statt des erwarteten Phenols entstand als Hauptprodukt die (auch ohne Alkali, wenn auch in schlechteren Ausbeuten erhältliche²⁾) Spiro-Verbindung **3** und daneben das Δ^2 -Pyrazolin **2a**.

*) Aus der Dissertat. R. Müller, Univ. Saarbrücken 1965, ergänzt durch Versuche von A. J. Thommen**).

***) DAAD-Stipendiat; M. S. Universität Baroda, Indien.

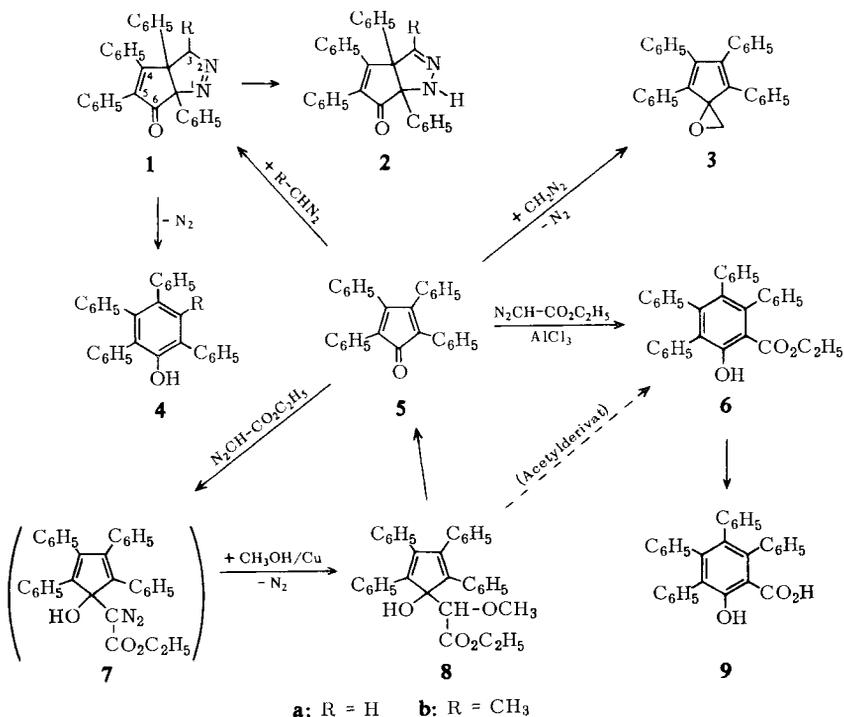
1) IV. Mittell.: B. Eistert und W. Mennicke, Chem. Ber. 100, 3495 (1967).

2) B. Eistert und A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. 678, 78 (1964).

3) B. Eistert und H. Selzer, Chem. Ber. 96, 314 (1963); B. Eistert, D. Greiber und I. Caspari, Liebigs Ann. Chem. 659, 76 (1962).

Durch Umsetzen einer benzolischen Lösung von **5** mit ätherischer Diazoäthan-Lösung im Dunkeln erhielt man ohne N_2 -Entwicklung das Δ^1 -Pyrazolin **1b**. Wurde Äthanol statt Benzol verwendet und am Tageslicht umgesetzt, so entstand ein Gemisch aus **1b**, dem isomeren Δ^2 -Pyrazolin **2b** und einem N-freien, um 2 CH_3CH -Gruppen reicheren Produkt, das sich als der Äthyläther des 5-Methyl-2.3.4.6-tetraphenyl-phenols (**4b**) erwies (s. unten).

1b ließ sich sowohl durch Säure wie auch durch Alkali zu **2b** isomerisieren; mit Acetylchlorid entstand aus beiden Pyrazolinen das gleiche Acetylderivat des Δ^2 -Pyrazolins **2b**.



Pyrolyse von **1b** in hochsiedenden Mitteln (Tetrahydronaphthalin) ergab unter N_2 -Abspaltung das Phenol **4b**, das durch sein Acetyl- und sein Benzoylderivat charakterisiert wurde. Mit Diazoäthan entstand der bereits erwähnte Äthyläther des Phenols **4b**, der durch Jodwasserstoffsäure zum freien Phenol verseift werden konnte. Letzteres war gegen Permanganat und Dichromat beständig.

Mit Phenyldiazomethan und Diazoessigester ohne Katalysator reagierte **5** nicht. Bei Katalyse durch wasserfreies Aluminiumchlorid entstand aus **5** und Diazoessigester unter N_2 -Abspaltung und Ringerweiterung der 3.4.5.6-Tetraphenyl-salicylsäure-äthylester (**6**), der durch sein Acetyl- und Benzoylderivat charakterisiert wurde. Mit Diazomethan bildete **6** den Methyläther. Die durch Verseifung von **6** erhaltene

Tetraphenylsalicylsäure (**9**) wurde in ihr Acetylderivat („Tetraphenyl-aspirin“) umgewandelt. Decarboxylierung lieferte das bereits bekannte *2.3.4.5-Tetraphenyl-phenol*⁴⁾.

Beim Zutropfen einer methanolischen Lösung von Diazoessigester zur siedenden benzolischen Lösung von **5**, die kleine Mengen aktives Kupferpulver enthielt, entstand *1-Hydroxy-1-[methoxy-äthoxycarbonyl-methyl]-2.3.4.5-tetraphenyl-cyclopentadien-(2.4)* (**8**), wobei in Analogie zu früheren Befunden⁵⁾ als Zwischenprodukt das „aldolartige“ Additionsprodukt **7** anzunehmen ist, das sich hier bisher nicht isolieren ließ. Die Konstitution **8** wird durch die im IR-Spektrum auftretende scharfe OH-Bande (bei 3496/cm) und durch das NMR-Spektrum bewiesen, das in CDCl₃ außer den Signalen der aromatischen und der Äthylprotonen ein CH-Singulett bei τ 6.02 und ein OH-Signal bei τ 6.08 zeigt. Die für ein denkbare Isomeres (CH₃O und OH vertauscht) zu erwartende Kopplung wurde nicht gefunden.

Gegen saure Verseifung war **8** beständig; Kochen mit Kalilauge lieferte den Ausgangsstoff **5**. Durch Erhitzen mit Acetanhydrid/Schwefelsäure erfuhr **8** Acetylierung und Ringerweiterung zum Acetylderivat des Tetraphenylsalicylsäure-esters **6**.

B. Versuche mit „Phencyclon“ **13**

Engels⁶⁾ hat in seiner früher²⁾ besprochenen Dissertation auch Umsetzungen von **13** mit Diazomethan beschrieben und den Reaktionsprodukten Formeln zuerteilt, die aufgrund unserer Erfahrungen bei **5** angezweifelt werden mußten. Die Versuche wurden deshalb wiederholt und ergänzt. Die Einwirkung ätherischer Diazomethan-Lösung auf die benzolische Suspension von **13** ergab als Hauptprodukt das Δ^1 -Pyrazolin **11a** neben kleineren Mengen des Phenols **15** und wenig Δ^2 -Pyrazolin **10a**. Bei Methanol-Zusatz erhielt man als Hauptprodukt das Δ^2 -Pyrazolin **10a**, kleinere Mengen **15** und **11a** sowie das Cyclopropanderivat **12**, das als Zwischenprodukt bei der Bildung von **15** anzusehen ist. Ein Epoxid (analog **3**) konnte nicht isoliert werden.

Das Phenol **15** entstand zu 75% durch Thermolyse des Δ^1 -Pyrazolins **11a**. Es wurde durch sein Acetyl- und Benzoylderivat sowie seinen Methyläther charakterisiert. **11a** ließ sich wieder durch alkalische oder saure Behandlung zu **10a** isomerisieren. Bei der Acetylierung entstand aus beiden Pyrazolinen das *N*-Acetylderivat von **10a**.

Mit Diazoäthan lieferte **13** nur die beiden Pyrazoline **11b** und **10b**, die sich i. allgem. wie die mit Diazomethan erhaltenen verhielten; ein Phenol und ein Cyclopropanderivat ließen sich hier nicht isolieren.

Phenyldiazomethan reagierte auch mit **13** nicht. Bei der Umsetzung von **13** mit Diazoessigester in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstand in hoher Ausbeute *3-Hydroxy-1.4-diphenyl-triphenylen-carbonsäure-(2)-äthylester* (**14**), dessen OH-Gruppe sich acylieren und methylieren ließ. Es gelang bisher nicht, **14** sauer oder alkalisch zur freien Carbonsäure zu verseifen.

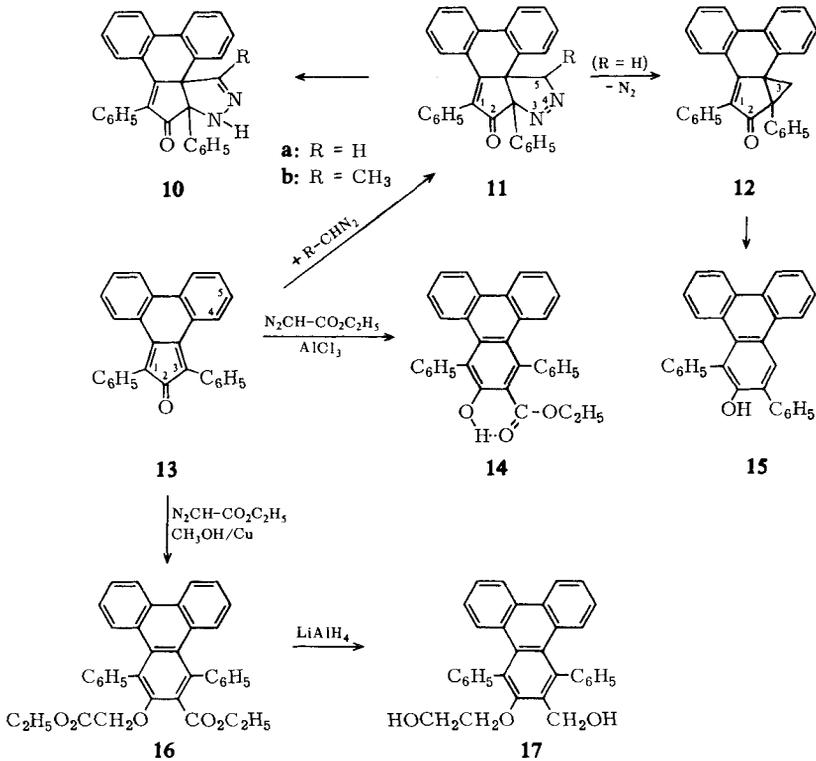
Führte man die Umsetzung von **13** mit Diazoessigester in Gegenwart von Kupferpulver und überschüssigem Methanol aus, so entstand keine dem Produkt **8** analoge

4) P. Yates und J. E. Hyre, J. org. Chemistry **27**, 4101 (1962).

5) B. Eistert, R. Wollheim, G. Fink, H. Minas und L. Klein, Chem. Ber. **101**, 84 (1968), und zwar S. 89 und Formel **21**.

6) H. Engels, Dissertat., Univ. Bonn 1941.

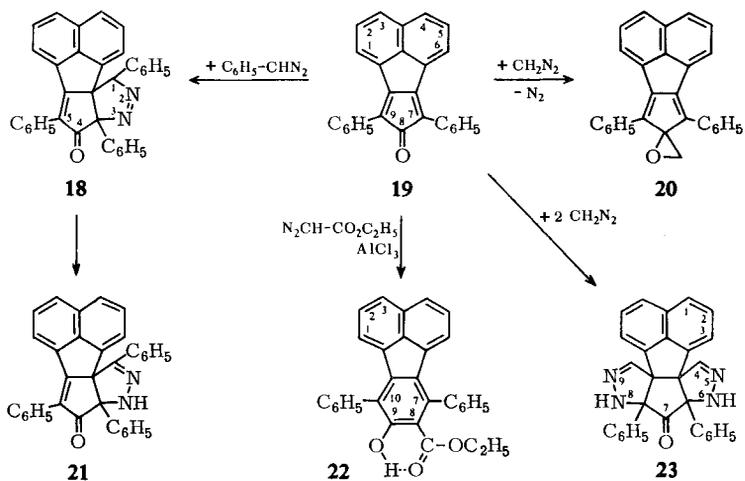
Verbindung, sondern es wurden 2 Äthoxycarbonylmethylen-Gruppen (und kein Methanol) aufgenommen; wir schreiben dem Produkt die Formel **16** zu, wonach Ringerweiterung zu **14** und Verätherung der OH-Gruppe mit einer weiteren Molekel Diazoessigester erfolgt war. Das Produkt ließ sich mit mäßiger Ausbeute zur entspr. Dicarbonsäure verseifen, die als Monohydrat isoliert wurde; mit Lithiumalanat entstand aus **16** erwartungsgemäß ein Produkt, dessen Analyse auf das 3-[2-Hydroxy-äthoxy]-2-hydroxymethyl-1.4-diphenyl-triphenylen (**17**) stimmt.



C. Versuche mit „Acacyclon“ **19**

Auch das aus Acenaphthenchinon und Dibenzylketon erhaltliche „Acacyclon“ **19** reagiert mit Diazomethan⁶⁾. In Gegenwart von Methanol erhielten wir als Hauptprodukt das Bis-pyrazolin **23** neben kleinen Mengen des Epoxids **20**.

Mit Diazoessigester/Aluminiumchlorid entstand in hoher Ausbeute der 9-Hydroxy-7.10-diphenyl-fluoranthen-carbonsäure-(8)-äthylester (**22**), der sich bisher weder sauer noch alkalisch verseifen ließ. **19** reagierte im Gegensatz zu **5** und **13**, wenn auch langsam, mit Phenyl diazomethan, und zwar zum Δ^2 -Pyrazolin **21**.



D. Diskussion

Die beiden „Cyclone“ **5** und **13** ähneln einander am meisten in ihren Reaktionen mit Diazomethan und -äthan; sie addieren nur an *einer* Doppelbindung des Cyclopentadienon-Ringes eine Molekel Diazoalkan zu Pyrazolinen. Das „Cyclon“ **19** erwies sich, vermutlich aus Spannungsgründen, als ausgesprochenes doppelt-unge-sättigtes Keton, indem es an beiden Doppelbindungen je ein Mol. Diazomethan addierte und sogar zur Addition von einem Mol. Phenyldiazomethan befähigt war, mit dem **5** und **13** nicht reagierten.

Alle drei Cyclone erleiden mit Diazoessigester unter Aluminiumchlorid-Katalyse Ringerweiterung zu den entspr. Salicylsäureestern **6**, **14** und **22**.

Die durch Kupferpulver katalysierte Umsetzung mit Diazoessigester und Methanol führte nur beim „Tetracyclon“ **5** zu einem „aldolartigen“ Methoxyessigester-Addukt (**8**), das aber nachträglich zu einem Ringerweiterungsprodukt umgewandelt werden konnte. Aus „Phencyclon“ **13** bildete sich bei gleicher Arbeitsweise von vornherein das Ringerweiterungsprodukt, wobei eine zweite Molekel Diazoessigester mit der OH-Gruppe reagierte und **16** entstand.

Die mit guten Ausbeuten verlaufenden Reaktionen $\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{1} \rightarrow \mathbf{4}$ bzw. $\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{6}$ gestatten den bequemen Aufbau von Tetraphenylphenolen; durch die Reaktionen $\mathbf{13} \rightarrow \mathbf{14}$ (bzw. $\mathbf{13} \rightarrow \mathbf{11} \rightarrow \mathbf{15}$) sind phenylierte Triphenylen-Derivate, durch $\mathbf{19} \rightarrow \mathbf{22}$ Fluoranthren-Derivate leicht zugänglich.

Unsere Arbeit wurde durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und des *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle danken. Verschiedene Werke der Chemischen Industrie halfen uns durch Überlassung wertvoller Chemikalien.

Den Herren Dipl.-Chem. *W. Marks* und *K. Schäfer* danken wir für die C, H, N-Analysen, den Herren Dr. *H. G. Hahn* und *J. Müller* für die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die C,H,N-Analysen wurden nach der Ultramikro-Methode von *Walisch*⁷⁾ durch dessen Mitarbeiter ausgeführt. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR-4-Gerät, die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Diazomethan und -äthan wurden aus reinem, aus Methanol umkristallisiertem Nitrosomethyl- bzw. Nitrosoäthylharnstoff in der üblichen Weise bereitet.

„Tetracyclon“ **5** wurde aus Dibenzylketon und Benzil⁸⁾, „Phencyclon“ **13** aus Phenanthrenchinon⁹⁾ und „Acceyclon“ **19** aus Acenaphthenchinon⁹⁾ hergestellt. Wenn die im reinen Zustand tiefviolett bzw. grünen „Cyclone“ noch farblose aldolartige Vorprodukte enthalten, bewirkt man die Wasserabspaltung durch Kochen mit 1.2-Dihydroxy-äthan¹⁰⁾.

A. Versuche mit „Tetracyclon“ **5**

Umsetzung von 5 mit ätherischer Diazomethanlösung in methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung

Zur Suspension von 15 g (0.04 Mol) *Tetracyclon* (Tetraphenylcyclopentadienon) (**5**) in einer Lösung von 5.5 g *Kaliumhydroxid* in 400 ccm Methanol gab man unter Rühren in diffusem Tageslicht 250 ccm dest. äther. *Diazomethan*-Lösung (0.11 Mol), wobei sich sofort lebhaft N₂ entwickelte. Nach 30 Min. wurde die hellgewordene Lösung auf ca. 200 ccm eingengt, das ausgefallene gelbliche *2.3.4.5-Tetraphenyl-spiro[cyclopentadien-1.2'-oxiran]* (**3**) (10 g) abgetrennt, mit Wasser gewaschen und nach Trocknen aus Benzol/Äthanol (1:1) umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat²⁾ 228–229°.

Man dampfte das alkalische Filtrat und die Mutterlaugen i. Vak. zur Trockne ein, entfernte aus dem Rückstand mit Wasser das Alkali und löste die in Wasser unlöslichen Anteile in Methanol. Beim Eindunsten bei ca. 35° fielen neben einem feinen Kristallpulver große gelbe Kristalle aus, mechanisch gut voneinander abtrennbar. Das Pulver (3.5 g) erwies sich als das obige Epoxid **3** vom Schmp. und Misch-Schmp. 228–229°, die großen Kristalle (1.7 g) als das bekannte²⁾ *6-Oxo-3-a.4.5.6-a-tetraphenyl-1.3-a.6.6-a-tetrahydro-cyclopentapyrazol* (**2a**); Schmp. und Misch-Schmp. 155° (aus Äthanol). Ein Phenol oder ein Cyclopropanderivat konnten nicht nachgewiesen werden. Ausb. an reinem Epoxid **3** 12 g (77%), an reinem Δ^2 -Pyrazolin **2a** 1.4 g (9%).

Umsetzungen von 5 mit ätherischer Diazoäthanlösung

a) *In Benzol*: Zur filtrierten Lösung von 10 g (0.026 Mol) **5** in 320 ccm reinem Benzol gab man 400 ccm einer aus 50 g Nitrosoäthylharnstoff hergestellten, dest. äther. *Diazoäthan*-Lösung (ca. 0.2 Mol) und ließ das lose verschlossene Gefäß 20 Stdn. bei Raumtemp. im Dunkeln stehen. Dabei war die rotviolette Lösung zu Gelb verblaßt, ohne daß N₂ entwickelt wurde. Man engte i. Vak. auf ca. 1/5 ein und gab 600 ccm Petroläther hinzu. Die ausgefallenen schwach gelben Kristalle von *6-Oxo-3-methyl-3-a.4.5.6-a-tetraphenyl-3.3a.6.6-a-tetrahydro-cyclopentapyrazol* (**1b**) wurden abgesaugt und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 9.3 g (81%); Schmp. 105°. IR (KBr): ν_{CO} 1706/cm; keine OH- und NH-Bande.

C₃₁H₂₄N₂O (440.5) Ber. C 84.5 H 5.49 N 6.3 Gef. C 84.2 H 5.53 N 6.3

b) *In Äthanol*: Zur Suspension von 10 g (0.026 Mol) feingepulvertem **5** in 300 ccm Äthanol gab man 400 ccm (ca. 0.2 Mol) dest. äther. *Diazoäthan*-Lösung, rührte am Tageslicht, wobei

⁷⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

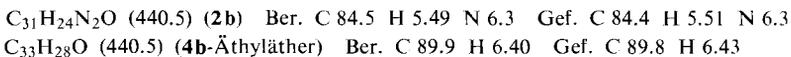
⁸⁾ *W. Dilthey* und *F. Quint*, J. prakt. Chem. (2) **128**, 169 (1930); Org. Syntheses, Coll. Vol. **3**, 806 (1955).

⁹⁾ *W. Dilthey*, *J. ter Horst* und *W. Schommer*, J. prakt. Chem. (2) **143**, 201 bzw. 208 (1935).

¹⁰⁾ *B. Eistert*, *G. Fink* und *M. El-Chahawi*, Liebigs Ann. Chem. **703**, 104 (1967).

unter mäßig lebhafter N_2 -Entwicklung binnen 2 Stdn. alles mit gelber Farbe in Lösung ging, und engte dann i. Vak. auf $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volumens ein. Das ausgefallene Produkt (6.5 g) wurde abfiltriert (Aufarbeitung s. unten). Bei weiterem Einengen der Mutterlauge erhielt man 2.2 g fast reines **1b** (Schmp. und Misch-Schmp. 105°).

Das zuerst ausgefallene Produkt wurde mit heißem Ligroin behandelt, wobei 2.9 g (33%, bez. auf Gesamtausb.) 6-Oxo-3-methyl-3a.4.5.6a-tetraphenyl-1.3a.6.6a-tetrahydro-cyclopentapyrazol (**2b**) vom Schmp. 206° ungelöst blieben. Aus dem Ligroin kristallisierten beim Erkalten 2.4 g (27%, bez. auf Gesamtausb.) Äthyläther des 5-Methyl-2.3.4.6-tetraphenyl-phenols (**4b**) vom Schmp. 154° aus.



Isomerisierung des Δ^1 -Pyrazolins **1b** zum Δ^2 -Pyrazolin **2b**

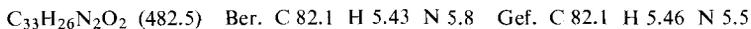
a) 0.5 g **1b** wurden mit der Lösung von 1.0 g *Kaliumhydroxid* in 30 ccm Methanol 30 Min. unter Rückfluß erwärmt. Nach Erkalten goß man in Wasser und kristallisierte den gelben Niederschlag aus Äthanol um. Ausb. 0.4 g (80%); Schmp. und Misch-Schmp. 206°.

b) 0.5 g **1b** wurden mit 30 ccm eines Gemisches aus gleichen Voll. Äthanol und konz. *Salzsäure* 15 Stdn. bei 0° stengelassen. Dann dampfte man i. Vak. ein und kristallisierte den gelben Rückstand aus Äthanol um. Ausb. 0.4 g (80%); Schmp. und Misch-Schmp. 206°.

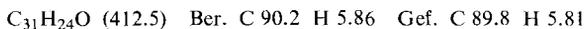
N-Acetylderivat von **2b**

a) 0.5 g **1b** wurden mit 10 ccm *Acetylchlorid* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fielen gelbliche Kristalle aus; aus dem Filtrat schieden sich bei Wasserzusatz weitere Mengen ab. Ausb. 0.5 g (90%); Schmp. 292° (aus Essigsäure).

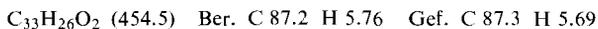
b) 0.5 g **2b** wurden mit 15 ccm *Acetylchlorid* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man gab dann 25 ccm Essigsäure hinzu, kochte kurz auf und verdünnte nach Abkühlen mit Wasser. Ausb. 0.4 g (73%); Schmp. und Misch-Schmp. 292°.



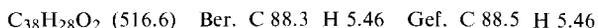
*Pyrolyse des Δ^1 -Pyrazolins **1b** zum 5-Methyl-2.3.4.6-tetraphenyl-phenol (**4b**):* Man trug 3.0 g **1b** in 15 ccm Tetrahydronaphthalin ein, erhitzte 1 Stde. unter Rückfluß, wobei sich N_2 entwickelte, und verdünnte nach dem Erkalten mit 200 ccm Petroläther. Die im Kühlschrank nach 12 Stdn. ausgefallenen farblosen Kristalle wurden aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 2.7 g (96%); Schmp. 214°.



Acetylderivat: 0.70 g **4b** wurden mit 15 ccm *Acetylchlorid* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Wasser versetzt und der Niederschlag aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (90%); Schmp. 193°.



Benzoylderivat: 0.50 g **4b** wurden in der eben ausreichenden Menge Aceton gelöst und mit 3.0 g *Benzoylchlorid* versetzt. Man gab unter dauerndem Schütteln tropfenweise 10 ccm 20proz. *Kalilauge* hinzu. Nachdem der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war, saugte man den Niederschlag ab, wusch ihn mit Wasser und kristallisierte aus Benzol/Äther unter Kohlezusatz um. Ausb. 0.55 g (90%); Schmp. 264°.



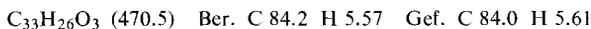
Äthyläther: Aus 0.3 g **4b** mit überschüss. äther. *Diazoäthan*-Lösung. Ausb. fast quantitativ. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem oben direkt erhaltenen Produkt 154° (aus Benzol/Äthanol).

Der Äthyläther (0.3 g) ließ sich durch 10stdg. Kochen mit 15 ccm Essigsäure und 20 ccm 57proz. Jodwasserstoffsäure zum freien Phenol **4b** verseifen. Nach Verdünnen mit Wasser, Absaugen und Umkristallisieren aus Essigsäure farblose Kristalle, Schmp. und Mischschmp. 214°.

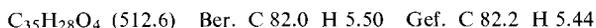
Das Phenol **4b** blieb bei 2stdg. Erwärmen mit alkalischer Permanganat-Lösung bei 60–70° unangegriffen, desgleichen bei 5stdg. Kochen mit Kaliumdichromat in 90proz. Essigsäure. Bei 5stdg. Kochen mit konz. Salpetersäure in Essigsäure bildete sich ein nicht kristallisierendes Harz.

Umsetzung von **5** mit Diazoessigester

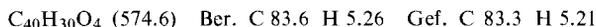
a) Unter Katalyse mit wasserfreiem Aluminiumchlorid: Man gab zu einem Gemisch aus 5.0 g feingepulvertem **5**, 50 ccm absol. Benzol und 4.0 g Diazoessigester (3fache molare Menge) unter Rühren bei 40° alle halben Stunden je eine Spatelspitze Aluminiumchlorid, wobei zunächst lebhaftes N₂-Entwicklung einsetzte, die nach der 10. Zugabe aufgehört hatte. Man entfernte das Benzol i. Vak., zersetzte restlichen Diazoessigester mit Essigsäure und fügte dann noch soviel 50proz. Essigsäure hinzu, daß sich hellgelbe Kristalle abschieden. Aus Benzol/Äthanol (unter Kohlezusatz) Ausb. 4.7 g (77%) 3.4.5.6-Tetraphenyl-salicylsäure-äthylester (**6**) vom Schmp. 176°.



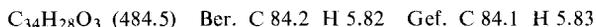
Acetylderivat von **6**: 1.0 g **6** wurde mit 7 ccm Acetanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt, abgesaugt und aus Benzol/Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.90 g (83%), Schmp. 217°.



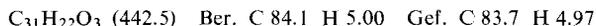
Benzoylderivat von **6**: 1.0 g **6** wurde mit 15 ccm Benzoylchlorid 1 Stde. auf 100° erwärmt. Dann gab man 50 ccm Wasser hinzu und erhitze weiter, bis sich alle Öltröpfchen gelöst hatten, neutralisierte mit Natriumcarbonat-Lösung und entfernte aus dem Niederschlag das Natriumbenzoat mit viel heißem Wasser. Der Rückstand wurde aus Benzol/Äthanol unter Kohlezusatz umkristallisiert. Ausb. 0.90 g (75%), Schmp. 231°.



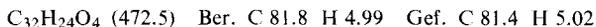
Methyläther von **6**: Aus **6** mit überschüss. äther. Diazomethan-Lösung. Nach Verdampfen des Äthers erfolgte Umkristallisieren aus Benzol. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 182°.



3.4.5.6-Tetraphenyl-salicylsäure (**9**): 2.4 g **6** wurden mit 100 ccm 90proz. Ameisensäure und 1.0 g Methansulfonsäure 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt¹¹⁾. Nach Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und der gelbliche Niederschlag aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (86%), Schmp. 239° (Zers.).



Acetylderivat von **9**: 0.50 g **9** wurden mit 10 ccm Acetanhydrid 1 Stde. auf 120° erhitzt. Nach Verdünnen mit Essigsäure wurde vorsichtig Wasser zugegeben und der Niederschlag aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 0.40 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 209° (Zers.).



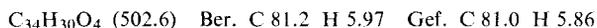
Decarboxylierung der Tetraphenylsalicylsäure (**9**): 1.0 g **9** wurde 1 Stde. auf ca. 250° erhitzt. Unter CO₂-Entwicklung entstand ein Harz, aus dem durch Lösen in heißer Essigsäure und

¹¹⁾ B. Loev, Chem. and Ind. 1964, 193.

Abkühlen kleine Mengen *2.3.4.5-Tetraphenyl-phenol*⁴⁾ vom Schmp. und Misch-Schmp. 182 gewonnen wurden.

b) *In Gegenwart von Methanol und Kupferpulver*

1-Hydroxy-1-[methoxy-äthoxycarbonyl-methyl]-2.3.4.5-tetraphenyl-cyclopentadien-(2.4) (**8**): In einem mit Kühler, Tropftrichter und Magnetrührer versehenen Kolben wurden 5.0 g (0.013 Mol) **5** mit 50 ccm Benzol unter Zusatz einer Spatelspitze aktivem *Kupferpulver*¹²⁾ zum Sieden erhitzt, wobei man allmählich die Lösung von 7.5 g (0.068 Mol) *Diazoessigester* in 10 ccm *Methanol* zutropfte. Man erhitzte ca. 30 Min. unter Rückfluß, filtrierte das *Kupferpulver* ab, dampfte die hellgelb gewordene Lösung i. Vak. ein, zersetzte noch vorhandenen *Diazoessigester* mit einigen Tropfen *Essigsäure* und gab dann etwas *Äthanol* zum Rückstand, wobei sich Kristalle bildeten. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus *Benzol/Äthanol* farblose Kristalle, Schmp. 134°. Ausb. 5.8 g (80%). IR (KBr): ν_{OH} 3496/cm.



Durch 5 Stdn. Kochen von 0.5 g **8** mit 100 ccm 7proz. *Kaliumhydroxid*-Lösung erhielt man in fast quantitat. Ausb. violett-rotes **5**; Schmp. und Misch-Schmp. 218°.

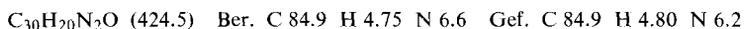
Gegen Kochen mit 90proz. *Ameisensäure* unter Zusatz von *Methansulfonsäure* oder mit *Dioxan/Salzsäure* war **8** beständig.

Durch 5 Min. Erhitzen mit *Acetanhydrid* und einigen Tropfen konz. *Schwefelsäure* erhielt man das *Acetylderivat* des *Tetraphenylsalicylsäure-äthylesters* **6**; Schmp. und Misch-Schmp. 217°.

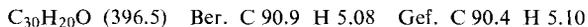
B. Versuche mit „Phencyclon“¹³

Umsetzung von 2-Oxo-1.3-diphenyl-2H-cyclopenta[1]phenanthren (13) mit ätherischer Diazomethanlösung

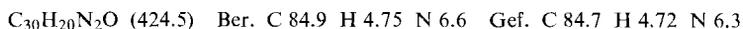
a) *In Benzol*: Zur Suspension von 7.0 g (0.018 Mol) **13** in 300 ccm Benzol (in dem sich **13** etwas löste) gab man 250 ccm dest. äther. *Diazomethan*-Lösung (0.11 Mol) und ließ im Dunkeln 24 Stdn. stehen. Dann saugte man die neu entstandenen gelben Kristalle ab (2.3 g) und engte das Filtrat i. Vak. auf ungefähr $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens ein, wobei erneut Kristalle des gleichen Produkts (2.2 g) ausfielen. Gesamtausb. 4.5 g (70%, bez. auf Gesamtausb.). Aufarbeitung der Mutterlauge s. unten. Schmp. der gelben Kristalle, *2-Oxo-1.2a-diphenyl-2.2a-dihydro-5H-dibenz[4.5:6.7]indeno[1.7a-c]pyrazol* (**11a**), aus *Benzol/Äthanol* 196° (Zers.). IR (KBr): ν_{CO} 1697/cm, keine OH- und NH-Banden.



Die obige Mutterlauge wurde i. Vak. völlig eingedampft und der harzige Rückstand in heißem Chloroform gelöst; beim Abkühlen fielen 1.2 g (19%, bez. auf Gesamtausb.) gelbes *2-Hydroxy-1.3-diphenyl-triphenylen* (**15**) aus, das nach 3 maligem Auskochen mit Petroläther farblos war und nach Umkristallisieren aus *Benzol/Petroläther* bei 188° schmolz. IR (KBr): ν_{OH} 3448/cm.



Durch Einengen der chloroformischen Mutterlauge des Phenols **15** wurden 0.2 g (3% der Gesamtausb.) gelbe Kristalle des *2-Oxo-1.2a-diphenyl-2a.3-dihydro-2H-dibenz[4.5:6.7]indeno[1.7a-c]pyrazols* (**10a**) erhalten, aus *Benzol/Äthanol* Schmp. 283°. IR (KBr): ν_{NH} 3310/cm.



b) *Unter Methanol-Zusatz*: Zur Suspension von 7.0 g (0.018 Mol) **13** in 200 ccm Benzol gab man unter Rühren 100 ccm *Methanol* und dann 250 ccm dest. äther. *Diazomethan*-

¹²⁾ Aktiviert durch 2stdg. Kochen handelsüblichen *Kupferpulvers* mit 8proz. *Salpetersäure*, gründliches Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsikkator.

Lösung (ca. 0.11 Mol). Nach 3 Stdn. war alles mit gelber Farbe gelöst. Man engte i. Vak. auf ca. $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens ein, wobei gelbe Kristalle (4.5 g, 73% der Gesamtausb.) des Δ^2 -Pyrazolins **10a** ausfielen; Schmp. und Misch-Schmp. 283°.

Die restliche Lösung wurde völlig eingedampft. Den Rückstand löste man in heißem Chloroform; beim Abkühlen schieden sich 0.2 g (3% der Gesamtausb.) 2-Oxo-1.2a-diphenyl-2a.3-dihydro-2H-cyclopropa[2.3]cyclopenta[1.2-l]phenanthren (**12**) vom Schmp. 142° aus. IR (KBr): ν_{CO} 1695/cm, keine OH-Bande. NMR (CDCl_3): Cyclopropandublett τ 2.7 und 2.67.

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}$ (396.5) Ber. C 80.9 H 5.08 Gef. C 80.3 H 5.10

Die chloroformische Mutterlauge wurde wieder völlig eingedampft und der Rückstand in heißem Benzol gelöst. Beim Abkühlen fielen 0.4 g (6% der Gesamtausb.) Δ^1 -Pyrazolin **11a** vom Schmp. 196° (Zers.) aus.

Zum Filtrat gab man Petroläther und stellte über Nacht in den Kühlschrank. Dabei erhielt man 1.1 g (16% der Gesamtausb.) 2-Hydroxy-1.3-diphenyl-triphenylen (**15**) vom Schmp. und Misch-Schmp. 188°.

2-Hydroxy-1.3-diphenyl-triphenylen (**15**) entstand aus 1.0 g Δ^1 -Pyrazolin **11a** durch Eintragen in 20 ccm siedendes Tetrahydronaphthalin und 10 Stdn. Kochen unter Rückfluß. Nach dem Erkalten fügte man 200 ccm Petroläther hinzu und ließ über Nacht im Kühlschrank stehen. Ausb. 0.70 g (75%); Schmp. und Misch-Schmp. 188°.

Das Phenol **15** blieb beim Kochen mit Kaliumdichromat/Essigsäure unverändert; es kupelte nicht mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid.

Acetylderivat: 0.50 g **15** wurden mit 10 ccm Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich farblose Kristalle aus. Durch Zusatz von Wasser zum Filtrat erhielt man eine weitere Menge des Produkts. Gesamtausb. 0.40 g (75%), Schmp. 252° (aus Benzol/Äthanol).

$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (438.2) Ber. C 87.6 H 5.06 Gef. C 87.3 H 5.12

Benzoylderivat: 0.50 g **15** wurden in wenig Aceton gelöst und mit 3.0 g Benzoylchlorid sowie unter dauerndem Schütteln allmählich mit 10 ccm 20proz. Kaliumhydroxid-Lösung versetzt. Sobald der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war, wurde der farblose Niederschlag abgesaugt; aus Benzol/Äthanol Schmp. 223°, Ausb. 0.50 g (80%).

$\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (500.6) Ber. C 88.8 H 4.84 Gef. C 88.6 H 4.79

Methyläther: Aus 0.5 g **15** mit überschüss. äther. Diazomethan-Lösung. Ausb. fast quantitativ; Schmp. 191° (aus Benzol/Äthanol).

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (410.5) Ber. C 90.6 H 5.40 Gef. C 90.6 H 5.36

Isomerisierung des Δ^1 -Pyrazolins **11a** zum Δ^2 -Pyrazolin **10a**

a) 0.50 g **11a** wurden mit äthanol. KOH-Lösung 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel in fast quantitat. Ausb. das isomere **10a** aus.

b) 0.50 g **11a** wurden mit 30 ccm äthanol. HCl-Lösung 24 Stdn. bei 0° stehengelassen. Nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol erhielt man 0.40 g (80%) **10a**.

c) 1.0 g **11a** wurden in 50 ccm Äthanol unter Zusatz von 20 ccm konz. Salzsäure 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser erhielt man fast quantitativ **10a**.

Schmp. und Misch-Schmp. der nach a)–c) erhaltenen Produkte 283°; die IR-Spektren stimmten überein.

N-Acetylderivat von **10a**: Aus **10a** oder **11a** durch Erhitzen mit Acetylchlorid. Ausb. ca. 90% gelbe Kristalle, Schmp. 290° (aus Benzol/Petroläther).

Umsetzung von 13 mit Diazoäthan

Zur Suspension von 7.0 g **13** in 300 ccm Benzol gab man unter Rühren 200 ccm dest. äther. *Diazoäthan*-Lösung (aus 25 g Nitrosoäthylharnstoff), wobei sich mäßig N₂ entwickelte. Nach 20 Stdn. wurde auf ca. 200 ccm eingengt. Dabei schieden sich 4.3 g (53 %) einer gelben, etwas harzigen Masse ab, die nur schlecht abfiltrierbar war. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol gab gelbe Kristalle von *2-Oxo-5-methyl-1.2a-diphenyl-2.2a-dihydro-5H-dibenz[4.5:6.7]indeno[1.7a-c]pyrazol* (**11b**) vom Schmp. 207°. IR (KBr): ν_{CO} 1703/cm, keine OH- und NH-Bande.

C₃₁H₂₂N₂O (438.5) Ber. C 84.9 H 5.05 N 6.4 Gef. C 84.6 H 5.06 N 6.4

Bei weiterem Einengen der Reaktionslösung fielen nur Harze an, die bisher nicht kristallisierten. Wenn zum obigen Reaktionsgemisch vor Zugabe der *Diazoäthan*-Lösung noch 300 ccm Äthanol zugesetzt wurden, war die Reaktion zwar schon nach ca. 10 Stdn. beendet, doch behug die Ausb. an rohem **11b** nur 3.2 g (40 %).

Isomerisierung von 11b zu 2-Oxo-5-methyl-1.2a-diphenyl-2a.3-dihydro-2H-dibenz[4.5:6.7]-indeno[1.7a-c]pyrazol (10b): In der oben bei **11a** beschriebenen Weise sowohl mit *Alkali* wie auch mit *Salzsäure*. Ausb. jeweils fast quantitativ. Gelbe Kristalle vom Schmp. 215° (aus Benzol/Äthanol).

C₃₁H₂₂N₂O (438.5) Ber. C 84.9 H 5.05 N 6.4 Gef. C 84.5 H 5.03 N 6.3

Acetylderivat von 10b: Aus **10b** oder **11b** mit *Acetylchlorid* in der oben bei **11a** beschriebenen Weise. Ausb. ca. 85 %, gelbe Kristalle, Schmp. 278°.

C₃₃H₂₄N₂O₂ (480.5) Ber. C 82.5 H 5.03 N 5.8 Gef. C 82.3 H 5.04 N 5.7

Umsetzung von 13 mit Diazoessigester

a) *Unter Zusatz von Aluminiumchlorid zum 3-Hydroxy-1.4-diphenyl-triphenyl-carbonsäure-(2)-äthylester (14)*: Zu 1.0 g **13** und 50 ccm absol. Benzol gab man unter Rühren 3.0 g *Diazoessigester* und dann eine Spatelspitze wasserfreies *Aluminiumchlorid*. Als die N₂-Entwicklung nachließ, gab man erneut etwas *Aluminiumchlorid* hinzu. Nach 1 Stde. war das ursprünglich grünschwarze Gemisch gelb geworden. Man setzte einige Tropfen Essigsäure hinzu, wobei sich alles löste und zugleich unverbrauchter *Diazoessigester* zersetzt wurde, und entfernte das Benzol i. Vak. Der Rückstand wurde mit Essigsäure und dann mit Äthanol versetzt, wobei ein gelbes Pulver anfiel (*Aluminiumkomplex von 14*). Man saugte es ab und behandelte es mit *2n HCl*, wusch mit Wasser neutral und kristallisierte nach Trocknen aus Benzol/Äthanol um. Ausb. 0.90 g (75 %). Schmp. 240°. IR (KBr): ν_{CO} 1666/cm (Ester); ν_{OH} wegen Chelatisierung stark verbreitert.

C₃₃H₂₄O₃ (468.5) Ber. C 84.6 H 5.16 Gef. C 84.3 H 5.24

Versuche, **14** sauer oder alkalisch zu verseifen, ließen es unverändert.

Acetylderivat: Aus 0.50 g **14** und 10 ccm *Acetylchlorid* wie oben bei **6** beschrieben. Ausb. 0.40 g (82 %), Schmp. 202° (aus Essigsäure).

C₃₅H₂₆O₄ (510.6) Ber. C 82.3 H 5.13 Gef. C 81.8 H 5.17

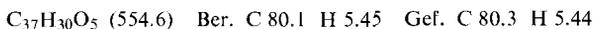
Benzoylderivat: Aus 0.50 g **14** in Aceton mit 3 ccm *Benzoylchlorid* und 25 ccm 7proz. *Natronlauge* wie oben. Ausb. 0.50 g (82 %), Schmp. 226° (aus Benzol).

C₄₀H₂₈O₄ (572.6) Ber. C 83.9 H 4.93 Gef. C 83.7 H 4.97

Methyläther: Aus 0.50 g **14** mit überschüss. äther. *Diazomethan*-Lösung fast quantitativ, Schmp. 193° (aus Benzol).

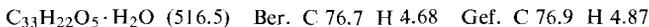
C₃₄H₂₆O₃ (482.5) Ber. C 84.6 H 5.43 Gef. C 84.4 H 5.42

b) *In Gegenwart von Methanol und Kupferpulver*: 5.0 g **13** in 200 ccm Benzol und 50 ccm Methanol wurden mit 3.5 g Diazoessigester und dann unter Rühren bei 60° mit einer Spatelspitze aktiviertem Kupferpulver¹²⁾ versetzt. Es entwickelte sich lebhaft Stickstoff. Nach 1 Stde. war die Umsetzung beendet. Man filtrierte vom Kupferpulver und dampfte das gelbe Filtrat i. Vak. weitgehend ein. Bei Zugabe von 25 ccm Methanol und Kühlen mit Eis fiel ein schwach gelbes Produkt aus, das aus Benzol/Methanol umkristallisiert wurde. Ausb. 6.5 g (90%), Schmp. 234°. IR (KBr): ν_{CO} 1712 und 1754/cm, keine Andeutung einer OH-Bande. Die Analysenwerte stimmen auf 3-Äthoxycarbonylmethoxy-1.4-diphenyl-2-äthoxycarbonyltriphenylen (**16**).

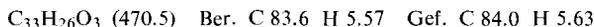


7 Stdn. Kochen mit Dioxan/konz. Salzsäure ließ das Produkt unverändert, ebenso 1 Stde. Kochen mit Acetanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure.

Verseifung von 16 zur 3-Carboxymethoxy-1.4-diphenyl-triphenylen-carbonsäure-(2): 0.50 g **16** wurden mit 40 ccm 10proz. Kaliumhydroxid-Lösung unter Rückfluß gekocht, bis alles gelöst war (5 Stdn.). Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure fiel ein Harz aus, von dem dekantiert wurde. Es wurde beim Verreiben mit Methanol fest und aus Benzol/Methanol oder aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. ca. 0.15 g (33%). Schmp. 220° (Zers.). IR (KBr): ν_{CO} 1769 und Spitze bei 1724; ν_{OH} 2770–3700/cm. Die Analysenwerte stimmen auf das Monohydrat der oben benannten Dicarbonsäure.

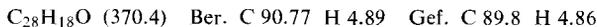


Reduktion von 16 zum 3-[2-Hydroxy-äthoxy]-2-hydroxymethyl-1.4-diphenyl-triphenylen (17): 1.0 g **16** wurde in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran mit 0.2 g Lithiumalanat 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann goß man auf Eis und säuerte mit verd. Schwefelsäure an. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (82%), Schmp. 275°.



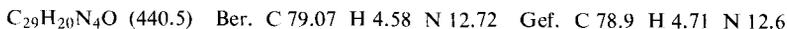
C. Versuche mit „Acacyclon“ **19**

Umsetzung von 8-Oxo-7.9-diphenyl-8H-cyclopent[a]acenaphthylen (19) mit ätherischer Diazomethanlösung in Gegenwart von Methanol: Zur Suspension von 2.0 g (6 mMol) **19** in einem Gemisch aus 100 ccm Benzol und 100 ccm Methanol gab man unter Rühren 125 ccm (55 mMol) dest. äther. Diazomethan-Lösung. Nach 3 Tagen war alles gelöst und die ursprünglich dunkelviolette Farbe in Gelb umgeschlagen. Man engte i. Vak. auf das halbe Volumen ein; dabei fiel ein gelber Niederschlag aus (ca. 0.2 g, 10%), aus Benzol Schmp. 205° (Zers.) (Filtrat s. unten). IR(KBr): Keine CO-, OH- und NH-Banden. Es handelt sich wahrscheinlich um das Epoxid **20** (7.9-Diphenyl-spiro[8H-cyclopent[a]acenaphthylen-8.2'-oxiran]).



Das Produkt wandelte sich bei 10stdg. Kochen mit 57proz. Jodwasserstoffsäure und Essigsäure in ein nicht kristallisierendes Öl um; auch mit äther. HCl-Lösung wurde kein definiertes Produkt erhalten.

Die nach Abfiltrieren des Epoxids **20** verbleibende Lösung wurde i. Vak. völlig eingedampft; der Rückstand gab beim Umkristallisieren aus Benzol 1.7 g (95% der Gesamtausb.) 7-Oxo-6a.7a-diphenyl-6a.7.7a.8-tetrahydro-6H-acenaphtho[1'.2':1.2]cyclopenta[3.2-c:5.1-c']dipyrazol (**23**) vom Schmp. 300°. IR (KBr): ν_{CO} 1742; ν_{NH} 3322/cm.



Diacetylderivat von **23**: Aus 0.50 g **23** bei 1stdg. Erhitzen mit 10 ccm *Acetanhydrid* und 1 Tropfen konz. *Schwefelsäure*. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 315° (aus Essigsäure).

$C_{33}H_{24}N_4O_3$ (524.6) Ber. C 75.5 H 4.61 N 10.6 Gef. C 75.1 H 4.61 N 10.3

4-Oxo-1.3a.5-triphenyl-3a.4-dihydro-1H-acenaphtho[1.2:1'.2']cyclopenta[3.2-c]pyrazol (18): 1.5 g **19** wurden mit 3.8 g reinem *Phenyldiazomethan*¹³⁾ in 50 ccm Benzol 5 Tage unter Rückfluß erhitzt. Aus der hell gewordenen Lösung schieden sich gelbe Kristalle aus, deren Menge durch Zugabe von Petroläther erhöht wurde. Ausb. 1.6 g (85%), Schmp. 235° (aus Benzol). IR (KBr): ν_{CO} 1703/cm; keine OH- und NH-Bande.

$C_{34}H_{22}N_2O$ (474.5) Ber. C 86.06 H 4.67 N 5.9 Gef. C 86.2 H 4.63 N 6.0

Isomerisierung von **18** zu *4-Oxo-1.3a.5-triphenyl-3a.4-dihydro-3H-acenaphtho[1.2:1'.2']cyclopenta[3.2-c]pyrazol (21)*: Wie bei **1** und **11** durch Erwärmen mit Äthanol. *Kalilauge* oder beim Stehenlassen mit Äthanol. *Salzsäure*. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 244° (aus Benzol/Äthanol). IR (KBr): ν_{CO} 1705; ν_{NH} 3289/cm. Wegen der geringen Menge wurde keine Analyse ausgeführt.

Das *N-Acetylderivat* des Δ^2 -Pyrazolins **21** wurde, wie bei **1** und **11** beschrieben, durch 1 stdg. Kochen von **18** oder **21** mit *Acetylchlorid* erhalten. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 290° (aus Essigsäure).

$C_{36}H_{24}N_2O_2$ (516.5) Ber. C 83.6 H 4.69 N 5.4 Gef. C 83.3 H 4.73 N 5.1

Umsetzung von **19** mit *Diazoessigester* in Gegenwart von $AlCl_3$ zum *9-Hydroxy-7.10-diphenyl-fluoranthencarbonsäure-(8)-äthylester (22)*: Man trug in 50 ccm absol. Benzol 1.0 g **19** und 5.0 g *Diazoessigester* ein und fügte unter Rühren 8mal in je einer Stde. Abstand je 1 Spatelspitze wasserfreies *Aluminiumchlorid* hinzu. Am nächsten und übernächsten Tag wurden noch je 3 Spatelspitzen $AlCl_3$ zugesetzt; dann war das Gemisch gelb geworden. Man gab zur Zersetzung noch vorhandenen *Diazoessigesters* einige Tropfen Essigsäure hinzu und dampfte dann i. Vak. ein. Der schmierige Rückstand schied beim Zusatz von Äthanol gelbe Kristalle ab. Ausb. 1.1 g (81%), Schmp. 174° (aus Essigsäure). IR (KBr): ν_{CO} 1658/cm (Ester); infolge Chelatisierung breite OH-Absorption.

$C_{31}H_{22}O_3$ (442.5) Ber. C 84.1 H 4.96 Gef. C 84.0 H 5.00

Benzoylderivat: Aus 0.5 g **22** mit *Benzoylchlorid*/Natronlauge, wie bei **14** beschrieben. Ausb. 0.40 g (65%), Schmp. 196° (aus Benzol).

Methyläther: Aus **22** mit überschüss. äther. *Diazomethan*-Lösung. Ausb. fast quantitativ; Schmp. 171° (aus Benzol/Äthanol).

$C_{32}H_{24}O_3$ (456.5) Ber. C 84.1 H 5.30 Gef. C 83.9 H 5.25

¹³⁾ Modifiziertes Verfahren aus *W. Eifler*, Dissertat., Univ. Saarbrücken 1964; Houben-Weyl-Müller, *Präparative Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. X/4, S. 543, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.