

Theodor Severin und Ingrid Schnabel

Umsetzungen mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen, VI¹⁾

Darstellung und Reaktionen von Nitroäthyliden-Derivaten des Fluorens und Indens

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München

(Eingegangen am 11. November 1968)

Fluoren und Inden lassen sich mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (**2a**) sowie dessen Phenylderivat (**2b**) zu Nitroäthyliden-Derivaten (**4a**, **4b**, **21a** und **21b**) umsetzen. Reaktionen der so erhaltenen Nitroverbindungen werden beschrieben.

In den vorangegangenen Mitteilungen dieser Reihe berichteten wir über die Einführung der *aci*-Nitroäthylidengruppe in Verbindungen, die eine aktivierte Methyl- oder Methylengruppe enthalten. Diese Umsetzung läßt sich in einfacher Weise mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (**2a**) in Gegenwart einer Base, wie Alkoholat, durchführen. Als CH-acide Komponenten verwendeten wir Ketone^{1,2)}, Ester und Nitrile³⁾, also Verbindungen, deren Acidität durch ein Heteroatom bedingt ist. Im folgenden beschreiben wir entsprechende Umsetzungen mit den Kohlenwasserstoffen Inden und Fluoren.

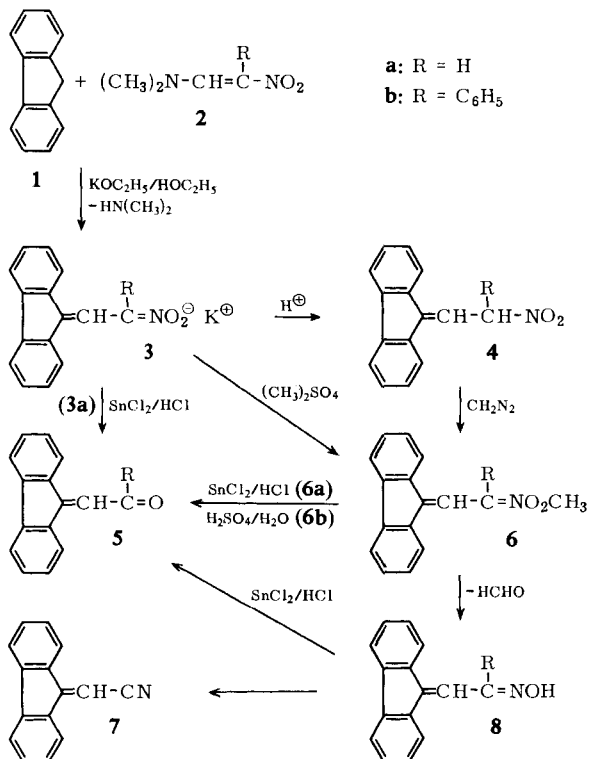
Erhitzt man äquivalente Mengen Fluoren (**1**), 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (**2a**) und Kaliumäthylat in Äthanol einige Minuten zum Sieden, so bildet sich mit hoher Ausbeute unter Abspaltung von Dimethylamin das Kaliumsalz des 9-[2-*aci*-Nitro-äthyliden]-fluorens (**3a**), das sich als gelber kristalliner Niederschlag ausscheidet. Mit Säuren erhält man aus **3a** 9-[2-Nitro-äthyliden]-fluoren (**4a**). Das NMR-Spektrum dieser Verbindung in Deuteriochloroform (Tetramethylsilan als innerer Standard) zeigt ein nach seiner Fläche zwei H-Atomen entsprechendes Dublett, zentriert bei τ 4.40 ($J = 7$ Hz) sowie ein Triplett, zentriert bei 3.23. Danach liegt jedenfalls in Chloroform überwiegend **4a** vor und nicht etwa die tautomere *aci*-Nitroverbindung bzw. das ebenfalls tautomere 9-[2-Nitro-vinyl]-fluoren. **4a** ist jedoch für eine Umsetzung mit Diazomethan genügend acid und liefert dabei in guter Ausbeute die bei Raumtemperatur stabile *O*-Methyl-*aci*-nitro-Verbindung **6a**. Man kann auch das Salz **3a** direkt mit Dimethylsulfat methylieren.

Beim Erhitzen in Dioxan geht **6a** unter Abspaltung von Formaldehyd in das ungesättigte Oxim **8a** über, das sich mit Benzolsulfochlorid in Pyridin oder durch Erhitzen mit Natriumformiat/Ameisensäure in das Nitril **7** überführen läßt. Eine Synthese

1) V. Mitteil.: Th. Severin, P. Adhikary und I. Schnabel, Chem. Ber. 102, 1325 (1969); IV. Mitteil.: Th. Severin und H.-J. Böhme, Chem. Ber. 101, 2925 (1968).

2) Th. Severin und B. Brück, Chem. Ber. 98, 3847 (1965).

3) Th. Severin, B. Brück und P. Adhikary, Chem. Ber. 99, 3097 (1966).



von 9-Cyanmethylfluoren aus Fluorenon und Acetonitril über das Lithiumsalz des Acetonitrils wurde kürzlich beschrieben⁴⁾.

Die Umwandlung der *aci*-Nitrogruppe von **3a** in eine Carbonylfunktion läßt sich auf einfache Weise erreichen. Bei Einwirkung von Zinn(II)-chlorid/Salzsäure auf **3a** erhält man mit 70% Ausbeute Fluorenylidenacetaldehyd (**5a**). Der gleiche ungesättigte Aldehyd entsteht bei der Umsetzung der *O*-Methyl-*aci*-nitro-Verbindung **6a** oder des Oxims **8a** mit Zinn(II)-chlorid/Salzsäure. **5a** ist bereits auf anderen Wegen dargestellt worden⁵⁾.

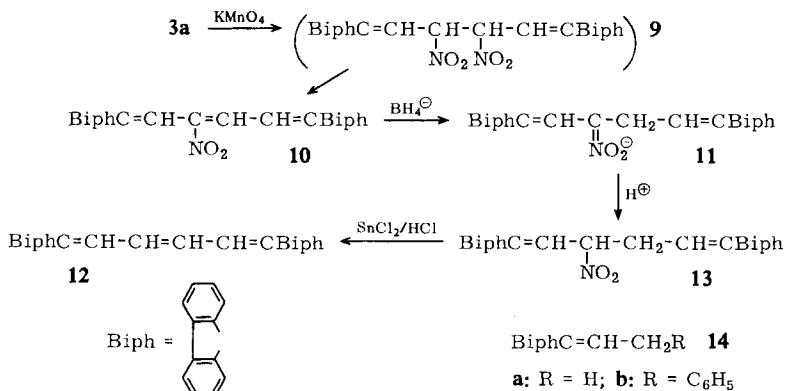
Auf die gleiche Weise wie **2a** läßt sich das Phenylderivat **2b** mit Fluoren zum Salz des 9-[2-*aci*-Nitro-2-phenyl-äthyliden]-fluorens (**3b**) umsetzen. Analog erhält man auch — wie im Formelschema angegeben — die Nitroverbindung **4b**, das *O*-Methyl-Derivat **6b** und das Oxim **8b**. Durch Zinn(II)-chlorid/Salzsäure wird **3b**, anders als **3a**, überwiegend zu einem Kohlenwasserstoff reduziert, auf dessen Struktur weiter unten eingegangen wird. Das Keton **5b** erhält man durch Hydrolyse der *O*-Methyl-*aci*-nitro-Verbindung **6b** mit verdünnter Schwefelsäure.

3a und **3b** gehen mit verschiedenen Reagenzien überraschend leicht in Dehydro-Dimere bzw. deren Folgeprodukte über. Oxydiert man **3a** mit Kaliumpermanganat,

⁴⁾ E. M. Kaiser und C. R. Hauser, J. org. Chemistry 33, 3402 (1968).

⁵⁾ G. F. Hennion und B. R. Fleck, J. Amer. chem. Soc. 77, 3253 (1955); G. Wittig und H.-D. Frommelt, Chem. Ber. 97, 3548 (1964).

Silbernitrat oder Wasserstoffperoxid, so erhält man in hoher Ausbeute eine rote kristalline Substanz $C_{30}H_{19}NO_2$. Die gleiche Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf **3a** und beim Erhitzen von **4a** mit Säuren. Der Elementaranalyse nach sind jeweils 2 Moleküle **3a** unter Abspaltung von salpetriger Säure zusammengetreten. Die Struktur **10** folgt aus weiteren Umsetzungen.



Als Nitroolefin ist **10** durch Natriumborhydrid reduzierbar; man erhält nach dem Ansäuern die um zwei Wasserstoff-Atome reichere Nitroverbindung **13**. Im IR-Spektrum ist diese Hydrierung durch eine charakteristische Verschiebung der Nitrobande von 1510 nach 1545/cm (in KBr) erkennbar. Besonders aufschlußreich ist jedoch das UV-Spektrum des zugehörigen Salzes **11**. Als Vergleichssubstanzen wurden **3a** und Äthylidenfluoren (**14a**) herangezogen. Addiert man die Lichtabsorptionen dieser beiden Verbindungen, so erhält man eine Kurve, die in ihrem Verlauf der Absorptionskurve von **11** weitgehend gleicht. Die Absorption im sichtbaren Bereich ist allein durch die *aci*-Nitroäthyliden-fluoren-Gruppierung bedingt⁶⁾.

Die UV-Absorptionskurve von **13** hat einen ähnlichen Verlauf wie die von **4a**.

Die Reduktion von **13** mit Zinn(II)-chlorid/Salzsäure führt unter Eliminierung der Stickstoff-Funktion zum durchkonjugierten Kohlenwasserstoff **12**. Eine *cis*- und eine *trans*-Form der Struktur **12** sind in der Literatur bereits beschrieben⁷⁾. Die *cis*-Verbindung soll bei 330°⁷⁾, die *trans*-Verbindung bei 331°⁷⁾ oder 340°⁸⁾ schmelzen. Unser Produkt schmilzt nach verlustreicher Kristallisation bei 340°. Die UV-Absorption der gereinigten Verbindung stimmt mit der für die *trans*-Form angegebenen⁷⁾ überein.

Oxydiert man **3b** mit Kaliumpermanganat oder Silbernitrat, so erhält man eine Substanz $C_{42}H_{28}N_2O_4$ (**16**) vom Molekulargewicht 624. Hier bleibt also nach der Dehydro-Dimerisierung die Abspaltung von salpetriger Säure aus. Vermutlich bilden sich bei der Oxydation der [*aci*-Nitro-äthyliden]-fluorene **3a** und **3b** zunächst Radikale. Der Dimerisierung zu **9** bzw. **16** folgt dann im ersten Fall eine Abspaltung von salpetriger Säure.

⁶⁾ Nähere Angaben über die Spektren finden sich im Versuchsteil.

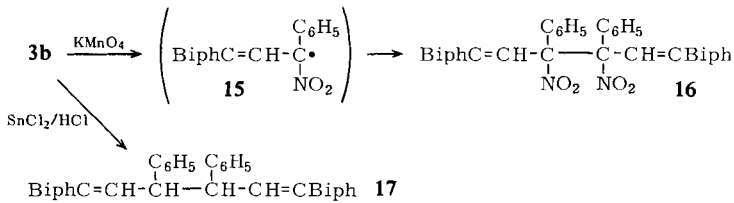
⁷⁾ R. Kuhn und H. Fischer, Chem. Ber. **93**, 2285 (1960).

⁸⁾ R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 116 (1928).

Da **16** bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln farblos ist, kann man eine Rückdissoziation in Radikale (**15**) aus der Lichtabsorption nicht erkennen. Diphenylpikrylhydrazil wird jedoch durch **16** rasch entfärbt.

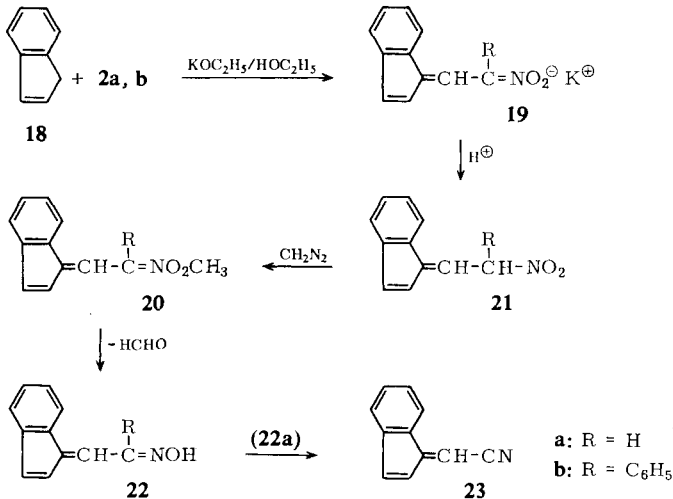
16 entsteht auch aus **3b** in Dioxan mit verdünnter Schwefelsäure bei Raumtemperatur.

Wie bereits erwähnt, erhält man aus **3a** mit Zinn(II)-chlorid/Salzsäure den Aldehyd **5a**. Das Phenylderivat **3b** dagegen geht unter den gleichen Bedingungen in einen



Kohlenwasserstoff **17** über. Die Struktur ergibt sich aus der Elementaranalyse, der Molekulargewichtsbestimmung und dem UV-Spektrum: die Absorptionskurven von **17** und **14b** sind sehr ähnlich.

Wie Fluoren läßt sich auch Inden mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (**2a**) oder dessen Derivat **2b** umsetzen. Die Nitro- bzw. *aci*-Nitro-äthyliden-indene **21** und **19** waren jedoch nicht frei von Verunreinigungen erhältlich.



Erst die *O*-Methyl-*aci*-nitro-Verbindungen (**20a** und **20b**) lassen sich einfach reinigen. Die weitere Umwandlung in die Oxime (**22a** und **22b**) erfolgt wieder beim Erhitzen. Die Dehydratisierung von **22a** zum Nitril **23** gelingt mit Natriumformiat/Ameisensäure.

Auch Cyclopentadien reagiert in Gegenwart von Alkoholat sehr rasch mit **2a**. Es entsteht ein Gemisch von Verbindungen, das wir zur Zeit näher untersuchen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

*9-[2-*aci*-Nitro-äthyliden]-fluoren, Kalium-Salz (3a)*: Zu einer Lösung von 0.40 g *Kalium* in 10 ccm *Äthanol* gibt man eine Lösung von 10 mMol *Fluoren* in 10 ccm *Äthanol*, erhitzt auf 60–70° und setzt eine ebenfalls heiße Lösung von 10 mMol *1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2a)* hinzu. Danach wird noch 3–5 Min. zum Sieden erhitzt. Unter Kühlung mit Eiswasser fügt man soviel Äther zu, bis das Reaktionsprodukt als gelber kristalliner Niederschlag ausfällt. Zur Reinigung kann man das gebildete Salz aus wäbr. Lösung mit gesätt. Kaliumacetat-lösung ausfällen und aus Isopropylalkohol umkristallisieren. Gelbe Plättchen, Ausb. 80%.

IR (KBr): Starke Bande bei 1510/cm, vermutlich *aci*-Nitro-Gruppe.

UV (Methanol): λ_{\max} 208, 244, 400 m μ , $\log \epsilon = 4.23, 4.55, 4.44$.

*9-[2-*aci*-Nitro-2-phenyl-äthyliden]-fluoren, Kalium-Salz (3b)* wird analog **3a** dargestellt. Abweichend von der vorstehenden Vorschrift erhitzt man jedoch 30 Min. zum Sieden, dampft i. Vak. ein und kristallisiert aus Wasser um. Gelbe Kristalle, Ausb. 76%.

IR (KBr): Schwache Bande bei 1485/cm, vermutlich *aci*-Nitro-Gruppe.

9-[2-Nitro-äthyliden]-fluoren (4a): Zu einer Lösung von **3a** in Wasser fügt man langsam unter Eiskühlung *verd. Salzsäure* im Überschuß hinzu. Man nimmt den gelben kristallinen Niederschlag mit CH₂Cl₂ auf, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über CaCl₂ und dampft i. Vak. ein. Rote Nadeln, Schmp. 89–90° (aus Isopropylalkohol), Ausb. 82%.

UV (Chloroform): λ_{\max} 252, 260, 300 m μ , $\log \epsilon = 4.44, 4.56, 3.88$.

C₁₅H₁₁NO₂ (237.3) Ber. C 75.91 H 4.68 N 5.90 Gef. C 75.75 H 4.95 N 5.71

9-[2-Nitro-2-phenyl-äthyliden]-fluoren (4b) wird analog **4a** dargestellt. Gelbe Kristalle, Schmp. 123–125° (aus Chloroform/Isopropylalkohol), Ausb. 80%.

C₂₁H₁₅NO₂ (313.4) Ber. C 80.65 H 4.83 N 4.47 Gef. C 80.40 H 4.69 N 4.24

1-[2-Nitro-äthyliden]-inden (21a) und *1-[2-Nitro-2-phenyl-äthyliden]-inden (21b)*: Die Darstellung folgt jeweils der Vorschrift für das entsprechende Fluorenderivat (**4a** bzw. **4b**). Man erhält jedoch nur Öle, die nicht frei von Verunreinigungen sind (Rohausb. 70%). Auch die zunächst gebildeten Salze **19a** und **19b** fallen ölig oder halbfest an. **21a** und **21b** können als Rohprodukte für die im folgenden beschriebene Methylierung eingesetzt werden.

Methylierung der Nitroverbindungen 4a und 4b, 21a und 21b mit Diazomethan: Man löst die zu methylierende *Nitroverbindung* in CH₂Cl₂ und gibt ätherische *Diazomethan*-Lösung im Überschuß hinzu. Nach 15 Min. dampft man i. Vak. ein und chromatographiert, falls der verbleibende Rückstand nicht durchkristallisiert, mit CH₂Cl₂ an Al₂O₃ (neutral).

*9-[2-(*O*-Methyl-*aci*-nitro)-äthyliden]-fluoren (6a)*: Gelbe Plättchen, Schmp. 92–93° (aus Isopropylalkohol), Ausb. 40%.

C₁₆H₁₃NO₂ (251.3) Ber. C 76.66 H 5.22 N 5.58 Gef. C 76.75 H 5.31 N 5.67

*9-[2-(*O*-Methyl-*aci*-nitro)-2-phenyl-äthyliden]-fluoren (6b)*: Gelbe Kristalle, Schmp. 101° (aus Äther/n-Pentan), Ausb. 40%.

C₂₂H₁₇NO₂ (327.4) Ber. C 80.77 H 5.24 N 4.28 Gef. C 80.91 H 5.45 N 3.93

*1-[2-(*O*-Methyl-*aci*-nitro)-äthyliden]-inden (20a)*: Orangefarbene Plättchen, Schmp. 72° (aus Isopropylalkohol), Ausb. 40% (bez. auf Inden).

C₁₂H₁₁NO₂ (201.2) Ber. C 71.64 H 5.52 N 6.97 Gef. C 71.42 H 5.37 N 6.90

*1-[2-(*O*-Methyl-*aci*-nitro)-2-phenyl-äthyliden]-inden (20b)*: Orangerote Plättchen, Schmp. 95–96° (aus Isopropylalkohol), Ausb. 35% (bez. auf Inden).

C₁₈H₁₃NO₂ (277.2) Ber. C 77.99 H 5.46 N 5.06 Gef. C 78.10 H 5.40 N 4.74

Methylierung des Salzes 3a mit Dimethylsulfat: 5 mMol **3a** in 10 ccm Wasser werden mit 1 ccm 30proz. Kalilauge und 1 g *Dimethylsulfat* versetzt. Das Gemisch wird 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten schüttelt man mit CH_2Cl_2 aus, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein. Der ölige Rückstand wird an Al_2O_3 (neutral) mit Äther chromatographiert. Schmp. 92° , Ausb. 30% **6a**.

Umwandlung der O-Methyl-aci-nitro-Verbindungen 6a, 6b, 20a und 20b in die Oxime 8a, 8b, 22a und 22b: Die betreffende *O-Methyl-aci-nitro-Verbindung* wird in Dioxan 3–4 Stdn. unter Rückfluß gekocht; man dampft i. Vak. ein und chromatographiert an einer Säule von Al_2O_3 (neutral). Die mit Methylenchlorid laufenden Anteile werden verworfen; die *Oxime* anschließend mit Methanol eluiert.

9-[2-Oximino-äthyliden]-fluoren (8a): Gelbe Kristalle, Ausb. 90%.

Durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel HF_{254} (Schichtdicke 2 mm) mit Benzol/Äther (13 : 1) läßt sich das Oxim in 2 Isomere trennen.

Oxim 1 (langsamer wandernd), Schmp. $171-176^\circ$ (aus Isopropylalkohol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$ (221.3) Ber. C 81.43 H 5.02 N 6.34 Gef. C 81.27 H 5.08 N 6.23

Oxim 2 (rascher wandernd), Schmp. $178-179^\circ$ (aus Isopropylalkohol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$ (221.3) Ber. C 81.43 H 5.02 N 6.43 Gef. C 81.30 H 5.01 N 6.45

9-[2-Oximino-2-phenyl-äthyliden]-fluoren (8b): Gelbe Kristalle, Schmp. $65-67^\circ$ (nach Sublimation bei $60-80^\circ/0.1$ Torr), Ausb. 80%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}$ (297.4) Ber. C 84.81 H 5.09 N 4.72 Gef. C 84.90 H 5.04 N 4.54

1-[2-Oximino-äthyliden]-inden (22a): Gelbe Kristalle, Schmp. $135-138^\circ$ und $182-185^\circ$ (nach Sublimation bei $80-100^\circ/0.1$ Torr), Ausb. 90%.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}$ (171.2) Ber. C 77.14 H 5.31 N 8.18 Gef. C 77.11 H 4.97 N 8.17

1-[2-Oximino-2-phenyl-äthyliden]-inden (22b): Gelbe Kristalle, Schmp. $127-130^\circ$ (aus Cyclohexan), Ausb. 88%.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}$ (247.3) Ber. C 82.57 H 5.31 N 5.67 Gef. C 82.90 H 5.20 N 5.65

9-Cyanmethylen-fluoren (7)

a) 200 mg **8a** (Isomerengemisch) in 5 ccm Pyridin werden mit 0.2 ccm *Benzolsulfochlorid* versetzt. Man beläßt 2 Stdn. bei Raumtemperatur und gießt anschließend in überschüss. 10proz. Schwefelsäure, nimmt den entstandenen Niederschlag in CH_2Cl_2 auf, wäscht mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein. Das erhaltene Öl wird mit CH_2Cl_2 an Al_2O_3 (neutral) chromatographiert. Eine rasch wandernde gelbe Zone enthält das *Nitril*. Gelbe Kristalle, Schmp. 110° (aus Isopropylalkohol), Ausb. 54%.

IR: CN-Bande bei $2210/\text{cm}$ (KBr).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}$ (203.2) Ber. C 88.66 H 4.47 N 6.90 Gef. C 88.75 H 4.29 N 6.79

b) 220 mg **8a** und 800 mg *Natriumformiat* werden in 10 ccm *Ameisensäure* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Danach versetzt man mit Wasser und schüttelt mit CH_2Cl_2 aus. Die weitere Reinigung erfolgt wie unter a). Schmp. 110° , Ausb. 50%.

c) 220 mg **8a** und 300 mg *N,N-Dimethyl-acetamid-dimethylacetal* werden 3 Min. zum Sieden erhitzt. Man chromatographiert mit CH_2Cl_2 an Al_2O_3 (neutral). Schmp. 110° , Ausb. 65%.

1-Cyanmethylen-inden (23) wird analog **7** nach der Vorschrift b) aus **22a** dargestellt. Gelbe Kristalle, Schmp. $42-43^\circ$ (aus Äther/n-Pentan), Ausb. 25%.

IR (KBr): CN-Bande bei $2220/\text{cm}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}$ (153.2) Ber. C 86.24 H 4.61 N 9.15 Gef. C 86.89 H 4.79 N 9.07

Fluorenylidenacetaldehyd (5a)

a) Aus **3a**: 1.5 g **3a** werden in 50 ccm Dioxan suspendiert und unter Rühren bei 0° innerhalb von 15 Min. mit einer Lösung von 5 g *Zinn(II)-chlorid* ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 50 ccm 36proz. *Salzsäure* versetzt. Man rührt noch weitere 15 Min. unter Eiskühlung und 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Der gebildete rotbraune Niederschlag wird abgesaugt, in Wasser gegeben und mehrere Stdn. gerührt, wobei er sich in ein gelbes, ebenfalls schwerlösliches Produkt umwandelt. Man nimmt mit CH_2Cl_2 auf, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein. Gelbe Nadeln, Schmp. 115° (aus Cyclohexan), Ausb. 70%.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}$ (206.2) Ber. C 87.38 H 4.89 Gef. C 87.20 H 5.07

b) Aus **8a**: 200 mg **8a** in 5 ccm Dioxan werden mit einer Lösung von 1 g *Zinn(II)-chlorid* ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 5 ccm 36proz. *Salzsäure* versetzt. Man erwärmt 5 Min. auf dem Wasserbad und läßt bei Raumtemperatur erkalten. Es wird mit CH_2Cl_2 aufgenommen und wie unter a) weitergearbeitet. Schmp. 115°, Ausb. 30%.

c) Aus **6a**: 200 mg **6a** werden wie unter b) behandelt. Schmp. 115°, Ausb. 30%.

9-Phenacyliden-fluoren (5b): 800 mg **6b** in 40 ccm Dioxan werden nach Zusatz von 16 ccm 16proz. *Schwefelsäure* eine Stde. unter Rückfluß gekocht, mit Wasser verdünnt und mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der organischen Phase i. Vak. erhält man ein gelbes Öl, das mit Äther über eine Säule von Al_2O_3 (neutral) chromatographiert wird. Eine rasch wandernde Zone enthält **5b**. Gelbe Kristalle, Schmp. 138–139° (aus Isopropylalkohol), Ausb. 40%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}$ (282.3) Ber. C 89.35 H 5.00 Gef. C 89.81 H 5.24

3-Nitro-1.1';6.6-bis-biphenylen-hexatrien-(1.3.5) (10)

a) 1.2 g **4a** in 70 ccm Äthanol werden nach Zugabe von 30 ccm *Eisessig* eine Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann versetzt man mit 10 ccm 36proz. *Salzsäure* und erhitzt weitere 30 Min. zum Sieden. Dabei scheiden sich dunkelrote Kristalle aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation läßt man einige Stdn. stehen und saugt dann ab. Dunkelrote Nadeln, Schmp. 227–228° (aus Chloroform), Ausb. 92%.

UV (Chloroform): λ_{max} 420 m μ , $\log \epsilon = 4.26$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (425.5) Ber. C 84.68 H 4.51 N 3.30 Gef. C 84.90 H 4.56 N 3.20

b) Eine Lösung von 0.6 g **3a** in 10 ccm Wasser wird mit 0.3 g *Kaliumpermanganat* 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Dann säuert man mit verd. Schwefelsäure an, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit CH_2Cl_2 aus. Man wäscht die organische Phase mit Wasser und trocknet über CaCl_2 . Beim Eindampfen erhält man einen roten kristallinen Rückstand. Eine Verunreinigung an Fluorenon kann durch Sublimation bei 0.1 Torr/80–100° entfernt werden. Schmp. 227°, Ausb. 50%.

c) Zu einer Lösung von 500 mg **3a** in 10 ccm Wasser gibt man 500 mg *Silbernitrat* in 5 ccm Wasser und rührt eine Stunde bei 0°. Der zunächst gebildete orangefarbene Niederschlag wird nach kurzer Zeit schwarz. Man schüttelt mit CH_2Cl_2 aus, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und chromatographiert mit CH_2Cl_2 an Al_2O_3 (neutral). Eine rasch wandernde Zone enthält **10**. Schmp. 227°, Ausb. 25%.

d) Zu einer Lösung von 1.3 g **3a** in 10 ccm Äthanol gibt man 0.8 g *Benzolsulfochlorid* bei Raumtemperatur. Nach 15 Min. wird mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man erhält ein rotes Öl, das durch Chromatographie mit CH_2Cl_2 an Al_2O_3 (neutral) gereinigt wird. Schmp. 227°, Ausb. 40%.

3-Nitro-1.1;6.6-bis-biphenylen-hexadien-(1.5) (**13**): Zu einer Lösung von 200 mg **10** in 10 ccm Dioxan gibt man unter Rühren 200 mg *Natriumborhydrid* und 0.5 ccm Wasser. Nach 15 Min. wird unter Eiskühlung durch tropfenweise Zugabe von *verd. Salzsäure* angesäuert. Man schüttelt mit CH_2Cl_2 aus, wäscht die organische Phase mit Wasser und trocknet über CaCl_2 . Beim Eindampfen erhält man ein Öl, das nach Zugabe von Methanol kristallisiert. Gelbe Kristalle, Schmp. $140-142^\circ$ (aus Cyclohexan), Ausb. 90%.

UV (Chloroform): λ_{max} 252, 260, 300, 315 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 4.73, 4.89, 4.29, 4.29$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (427.5) Ber. C 84.29 H 4.96 N 3.28 Gef. C 83.91 H 5.35 N 2.83

UV von **11** (Methanol): λ_{max} 230, 247, 256, 400 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 4.58, 4.57, 4.61, 4.02$.

1.1;6.6-Bis-biphenylen-hexatrien-(1.3.5) (**12**): Ein Gemisch von 500 mg **13** in 15 ccm Dioxan und 3 g *Zinn(II)-chlorid* ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 30 ccm 36proz. *Salzsäure* wird auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei fällt ein braungrüner Niederschlag aus. Nach 15 Min. gibt man 50 ccm Dioxan zu und erhitzt noch 1 Stde. weiter. Man schüttelt mit CH_2Cl_2 aus, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein. Der ölige Rückstand kristallisiert nach Zugabe von Chloroform. Man saugt ab, sublimiert bei 0.1 Torr/200–220° und kristallisiert aus Chloroform um. Rote Nadeln, Schmp. $300-305^\circ$, Ausb. 20%. Bei wiederholter Kristallisation aus Chloroform beträgt der Schmp. 340° .

UV (Chloroform): λ_{max} 470 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 4.81$.

Diese Reinigung ist jedoch verlustreich. Die folgenden Daten gelten für das Produkt vom Schmp. $300-305^\circ$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}$ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.90 H 5.27

3.4-Dinitro-3.4-diphenyl-1.1;6.6-bis-biphenylen-hexadien-(1.5) (**16**)

a) Zu einer Lösung von 200 mg **3b** in 20 ccm Wasser gibt man eine Lösung von 100 mg *Kaliumpermanganat* in 5 ccm Wasser, unterschichtet dann mit CH_2Cl_2 und rührt 30 Min. bei Raumtemperatur. Beim Eindampfen der organischen Phase i. Vak. erhält man farblose Kristalle. Schmp. $154-155^\circ$ (aus Toluol/Äther), Ausb. 62%.

$\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ (624.7) Ber. C 80.75 H 4.52 N 4.48 Gef. C 81.00 H 4.37 N 4.35
Mol.-Gew. 595 (osmometr. in Chloroform)

Die Oxydation kann auf gleiche Weise mit *Silbernitrat* (200 mg) ausgeführt werden. Schmp. 154° , Ausb. 60%.

b) Man versetzt eine Lösung von 500 mg **3b** in 10 ccm Dioxan mit 4 ccm 16proz. *Schwefelsäure* und läßt 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Dann wird mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die erhaltenen Kristalle wäscht man mit Äthanol. Schmp. 154° , Ausb. 10%.

3.4-Diphenyl-1.1;6.6-bis-biphenylen-hexadien-(1.5) (**17**): Eine Lösung von 1 g **3b** in 25 ccm Dioxan wird unter Eiskühlung und Rühren mit 4 g *Zinn(II)-chlorid* ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 30 ccm 36proz. *Salzsäure* versetzt. Der hellgelbe kristalline Niederschlag wird von öligen Beimengungen durch wenig (ca. 30 ccm) Dioxan befreit. Nach 2 stdg. Rühren bei Raumtemperatur setzt man 50 ccm 36proz. *Salzsäure* zu, kühlt die Suspension im Eisbad, saugt ab und wäscht mit Wasser. Farblose Nadeln, Schmp. $237-239^\circ$ (aus Tetrahydrofuran/Äthanol), Ausb. 60%.

UV (Tetrahydrofuran/Äthanol 1 : 9): λ_{max} 230, 248, 258, 290, 303, 318 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 4.88, 4.73, 4.86, 4.42, 4.41, 4.47$.

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}$ (534.8) Ber. C 94.33 H 5.66 Gef. C 94.40 H 5.88
Mol.-Gew. 530 (osmometr. in Chloroform)

[516/68]