

Walter Ried und Rolf Neidhardt¹⁾

Reaktionen mit Cyclopentadienonen, XVI²⁾

Über Umsetzungsprodukte von 1.1-Diaryl-propin-(2)-olen-(1) und 1-Methoxy-1.1-diaryl-propinen-(2) mit Cyclopentadienonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 27. November 1968)

1.1-Diaryl-substituierte Propinole **2** setzen sich mit Cyclopentadienonen **1**, **5** zu Triarylcarbinolen **3**, **6** um. Diese reagieren mit Säurehalogeniden unter Ringschluß zu arylsubstituierten Fluorenen **4** bzw. 9*H*-Indeno[1.2-*j*]fluoranthenen **7**, die zum Teil Spirostruktur besitzen. Aus α -methoxycarbonyl-substituierten Cyclopentadienonen **13**, **14** und Propinolen **2** entstehen die substituierten 1-Oxo-1.3-dihydro-fluorantheno[7.8-*c*]furane **15** bzw. **16**. Vom asymm. substituierten Cyclopentadienon **14** erhält man zwei verschiedene Diels-Alder-Addukte **16a** und **17** im Verhältnis 10 : 1. Das Lacton **16a** läßt sich mit einer Aryl-lithium-Verbindung zum Hydroxyprodukt **21a**, nicht jedoch zu **21b** umsetzen. Auch 1-Methoxy-1.1-diarylpropine-(2) (**19**) reagieren mit Cyclopentadienonen. Die NMR-Spektren einiger Verbindungen werden diskutiert.

Während Diels-Alder-Reaktionen von alkyl- und arylsubstituierten Acetylenen, Acetylenketonen und Acetylen-carbonsäuren bzw. -carbonsäureestern mit Cyclopentadienonen seit langem bekannt sind^{3,4)} und unsubstituierte^{5,6)} sowie 1-alkyl-substituierte und 1.1-dialkyl-substituierte Alkin-(2)-ole-(1)^{2,7)} und Alkin-(2)-diole-(1.4)^{2,8)} ebenfalls schon mit „Cyclonen“ zu den entsprechenden α -hydroxyalkyl-substituierten aromatischen Verbindungen umgesetzt wurden, sind Diels-Alder-Reaktionen von 1.1-Diaryl-alkin-(2)-olen-(1) und 1-Methoxy-1.1-diaryl-alkinen-(2) mit Cyclopentadienonen bisher nicht beschrieben worden.

Die Umsetzung der in den beiden α -Stellungen zur Carbonylgruppe phenylsubstituierten Cyclopentadienone **1** („Tetracyclon“) und **5** („Acecyclon“) mit den 1.1-Diaryl-propin-(2)-olen-(1) **2a—d** als Lösungsmittel führt unter Abspaltung von CO zu den substituierten Triarylcarbinolen **3a—d** bzw. **6a, b**. Diese werden trotz der großen Raumerfüllung der Hydroxy-diaryl-methyl-Gruppe durchweg in guten Ausbeuten erhalten, wenn man als Reaktionstemp. etwa 200° einhält. Bei niedrigerer Temperatur tritt offenbar die Diels-Alder-Reaktion langsamer als die Zersetzung der Diarylpropinole ein, während bei höherer Temperatur auch die Zersetzung der Cyclo-

¹⁾ Teil der Dissertat. R. Neidhardt, Univ. Frankfurt/Main 1968.

²⁾ XV. Mitteil.: W. Ried und M. Ritz, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

³⁾ W. Dilthey, W. Schommer und O. Trösken, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1627 (1933).

⁴⁾ M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli und E. I. Becker, Chem. Reviews **65**, 261—367 (1965) (Zusammenf.).

⁵⁾ C. F. H. Allen und J. A. Van Allan, J. org. Chemistry **17**, 845 (1952).

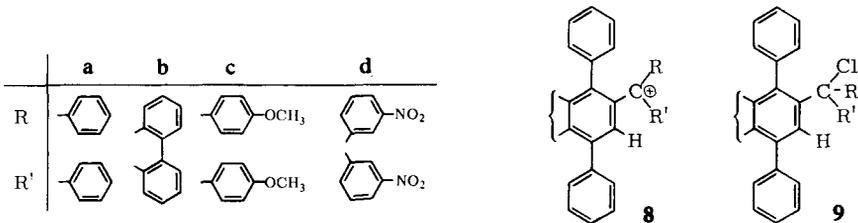
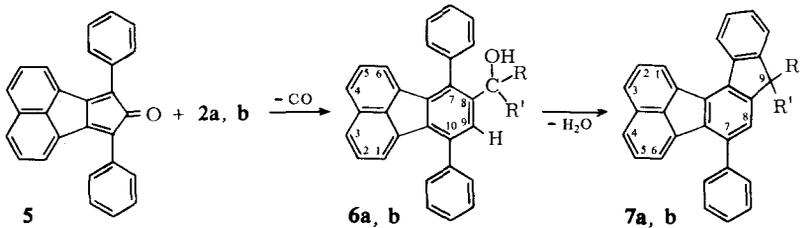
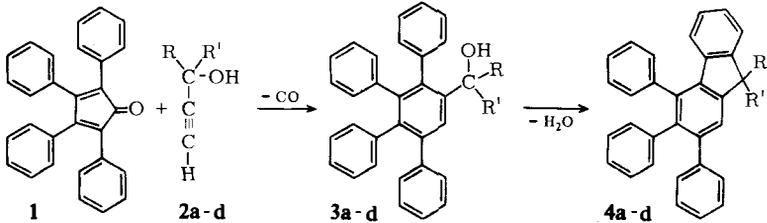
⁶⁾ J. J. Dudkowski und E. I. Becker, J. org. Chemistry **17**, 201 (1952).

⁷⁾ D. Freitag, Diplomarb., Univ. Frankfurt/Main 1965, unveröffentlicht.

⁸⁾ E. F. Bonner, A. G. Finkensieper und E. I. Becker, J. org. Chemistry **18**, 426 (1953).

pentadienone ins Gewicht fällt, was beides – auch bei entsprechender Veränderung der Reaktionszeit – zu einer Ausbeuteverminderung führt. Bereits durch langsames Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 200°, anstatt dieses in ein auf 200° vorgeheiztes Bad einzutauchen, wird die Ausbeute erheblich vermindert, und es kommt nicht mehr zu spontaner Kristallisation der Carbinole.

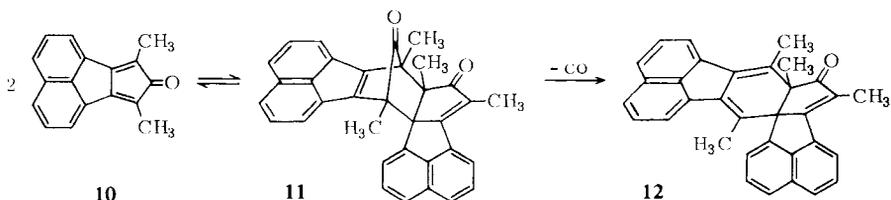
Bei der Darstellung des Carbinols **3d** werden 1.2.3.4-Tetraphenyl-benzol und 3,3'-Dinitrobenzophenon als Nebenprodukte gebildet. Da beim Erhitzen von **3d** auf seine Bildungstemperatur kein entsprechender Zerfall stattfindet, tritt die beobachtete Spaltung vermutlich noch vor oder während der Decarbonylierung des primär entstehenden Addukts ein.



Die Triarylcarbinole **3a–d** und **6a, b** reagieren mit Thionylchlorid bzw. Phosphor-pentachlorid in Methylenechlorid oder mit Acetylchlorid nicht wie Triphenylcarbinol zu den entsprechenden Triarylchlormethanen **9**, die als Ausgangsprodukte für eine allgemeine Synthese von Triarylmethyl-Radikalen von Interesse wären. Statt dessen tritt zum Teil bereits bei -20° unter Wasserabspaltung quantitativ Ringschluß mit der sterisch günstig angeordneten *o*-ständigen Phenylgruppe ein, wobei die mehrfach arylsubstituierten Fluorene **4a–d** und 9*H*-Indeno[1.2-*j*]fluoranthene **7a, b** entstehen.

Die Reaktion verläuft über ein Carbonium-Ion **8** als Zwischenstufe, das sich bei der Umsetzung von **3a, 3c** und **6a** durch eine vorübergehende, tief dunkelrote oder violette Färbung bemerkbar macht. Auch dünnschichtchromatographisch (Kieselgel/Benzol) läßt sich keine chlorierte Zwischenstufe nachweisen.

Das Cyclon **10** bzw. sein reversibles Dimeres **11**⁵⁾ reagiert nicht mit **2** zu den entsprechenden Carbinolen, da es bereits bei 150° unter Abspaltung von CO in das irreversible Dimerisierungsprodukt **12** umgewandelt wird.



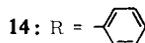
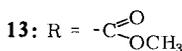
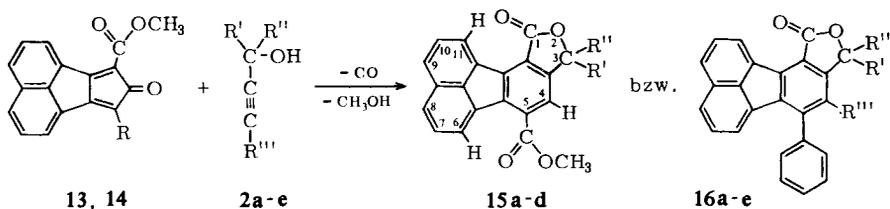
Cyclopentadienone mit α -Alkoxy-carbonylgruppen sind bisher nicht mit Alkin-Abkömmlingen zu Diels-Alder-Addukten umgesetzt worden. Die Cyclopentadienone **13** und **14** entstehen in Anlehnung an die von *Allen* und *Van Allan*⁵⁾ für 7.9-Bis-äthoxycarbonyl-8*H*-cyclopent[*a*]acenaphthylenon-(8), das einzige bisher bekannte Cyclopentadienon dieser Art, gegebene Vorschrift durch basenkatalysierte Kondensation von Acenaphthenchinon mit Aceton-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester bzw. 4-Phenyl-acetessigsäure-methylester in einem Reaktionsschritt als tieffarbige Monomere.

Die Umsetzung von **13** mit den 1.1-Diaryl-propin-(2)-olen-(1) **2a**–**d** führt über die Stufe der erwarteten Triarylcarbinole hinaus unter Abspaltung von Methanol zu den Lactonen **15a**–**d**. Die gegenüber **1** größere Reaktivität von **13**, die sowohl durch die zusätzliche Konjugation des Diensystems mit den Methoxycarbonylgruppen als auch sterisch bedingt sein dürfte, läßt eine im Vergleich zur Darstellung von **3a**–**d** niedrigere Reaktionstemperatur zu, bei der die 1-Oxo-5-methoxycarbonyl-1.3-dihydrofluorantheno[7.8-*c*]furane **15a**–**d** nahezu quantitativ erhalten werden.

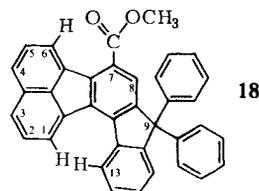
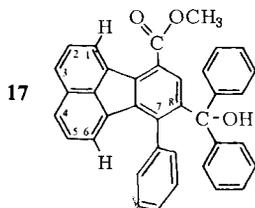
Bei der Umsetzung des asymmetrisch substituierten Cyclopentadienons **14** mit **2** sind jeweils zwei strukturisomere Produkte zu erwarten. Die stark bevorzugte Bildung der Addukte **16a**–**e** zeigt, daß der Diels-Alder-Reaktion eine Orientierung der Reaktionspartner vorausgehen muß. Diese kann sowohl durch sterische Effekte als auch durch polare Wechselwirkungen zwischen der Methoxycarbonylgruppe in **14** und der Hydroxylgruppe in **2** hervorgerufen werden. Eine primäre Umesterung von **14** durch **2** wird nicht beobachtet.

Im Vergleich zu den Lactonen **15a**–**d** liegen die Ausbeuten an **16a**–**d** jedoch um 20–30% niedriger, was sowohl mit der Bildung des „Isomeren“ als auch mit der geringeren thermischen Stabilität des Cyclons **14** zusammenhängen dürfte. Überraschend ist die Bildung von **16e** aus **2e** und dem Cyclon **14**, da bei der Reaktion von **2e** mit den Cyclonen **13**, **1** und **5** unter vergleichbaren Bedingungen keine Diels-Alder-Addukte erhalten werden.

Bei der Umsetzung von **14** mit **2a** kann durch chromatographische Aufarbeitung neben 65% an Lacton **16a** das durch umgekehrte Addition entstandene Carbinol **17** in 7proz. Ausbeute isoliert werden. **17** läßt sich mit Thionylchlorid, in Analogie zu den Carbinolen **6a**, **b**, leicht in das 9*H*-Indeno[1.2-*j*]fluoranthen **18** überführen.



	a	b	c	d	e
R ⁱ					
R ⁱⁱ					
R ⁱⁱⁱ	H	H	H	H	



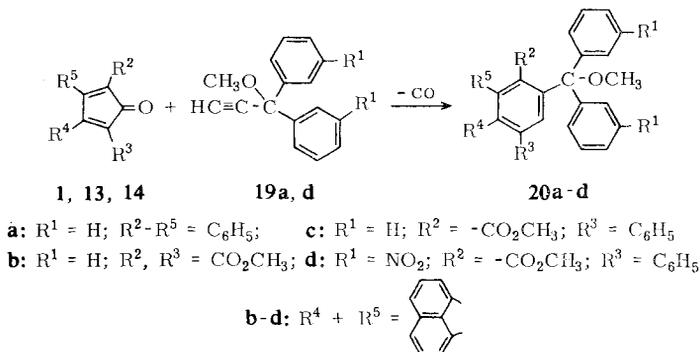
Die Strukturen der Verbindungen **15**–**18** werden darüber hinaus durch IR- und NMR-Spektren bestätigt. Im NMR-Spektrum von **15a** erscheint das durch die Protonen in 10- und 9-Stellung aufgesplante Resonanzsignal des Protons in 11-Stellung – bedingt durch die räumliche Nähe der in der Ebene des Fluorantheno[7.8-c]furanrings fixierten Carbonylgruppe in 1-Stellung – bei dem sehr niedrigen Wert $\tau = 0.70$ ppm. Das durch die Protonen in 7- und 8-Stellung ebenso aufgesplante Signal des 6-Protons erscheint wegen der Methoxycarbonylgruppe in 5-Stellung bei $\tau = 1.39$ ppm.

Auch das NMR-Spektrum von **17** weist Besonderheiten auf. Hier erscheint das Dublett-Signal des Protons in 6-Stellung am Fluoranthengerüst bei $\tau = 4.14$ ppm. Der 7-Phenylring stellt sich wegen des H-Atoms in 6-Stellung und der Hydroxy-diphenyl-methyl-Gruppe in 8-Stellung vorzugsweise senkrecht zur Ebene des Fluoranthengerüsts ein, wodurch das 6-Proton in sehr geringem Abstand senkrecht über dessen Mitte zu stehen kommt. Der erwartete Wert⁹⁾ von etwa 1.5 ppm für die Verschiebung des Signals aus der Normallage nach größeren τ -Werten stimmt mit dem beobachteten gut überein. Im NMR-Spektrum von **18** tritt, der nahezu ebenen Einstellung des gesamten 9*H*-Indeno[1.2-*j*]fluoranthen-Gerüsts entsprechend, an dieser Stelle kein Resonanzsignal mehr auf.

Die 1-Methoxy-1.1-diaryl-propine-(2) **19a** bzw. **19d** reagieren mit den Cyclopentadienonen **13** und **14** zu den substituierten Fluoranthenen **20b**–**d**, **19a** mit **1**

⁹⁾ R. H. Bible jr., „Interpretation of NMR Spectra“, S. 19, Plenum Press, New York 1965.

zum Carbinoläther **20a**. Obwohl 1-Methoxy-propine-(2) im Vergleich zu den entsprechenden Propinolen im allgemeinen thermisch stabiler sind, liegen die Ausbeuten an **20a–d** in diesen als Lösungsmittel erheblich niedriger.

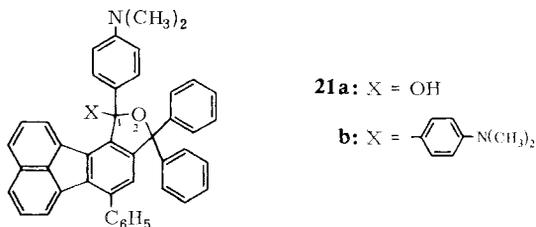


Die Struktur der aus dem Cyclon **14** dargestellten Fluoranthene **20c** und **20d** läßt sich durch Kernresonanzspektroskopie beweisen. Bei umgekehrter Addition des Methoxypropins an **14** müßte bei **20c**, ähnlich wie bei **17**, das Signal des Protons in 6-Stellung am Fluoranthenring zu entsprechend größerem Magnetfeld verschoben sein, was aber nicht der Fall ist.

Bei der Darstellung von **20a** entsteht der Kohlenwasserstoff **4a**, bei der Darstellung von **20b** das Lacton **15a** als Nebenprodukt.

Mit Thionylchlorid oder Acetylchlorid reagiert **20a** bereits bei Raumtemp. rasch zu 2.3.4.9.9-Pentaphenyl-fluoren (**4a**). Auch hier wird intermediär ein tiefrotes Triarylmethyl-Kation **8**, aber kein Triarylchloromethan **9** gebildet. In ähnlicher Weise bildet sich aus **20b** mit Säurechloriden das Lacton **15a**.

Läßt man eine Lösung von 4-Dimethylamino-phenyllithium in Äther auf das Lacton **16a** einwirken, so wird auch bei Anwendung eines hohen Überschusses der metallorganischen Verbindung nach Hydrolyse nur das Lactol **21a** in guten Ausbeuten erhalten, jedoch weder das Addukt **21b** noch das 7.8-Bis-[hydroxy-diaryl-methyl]-10-phenyl-fluoranthen.



Das methoxycarbonylsubstituierte Fluoranthene **20c** liefert mit 4-Dimethylamino-phenyllithium unter denselben Reaktionsbedingungen keine isolierbaren Umsetzungsprodukte, sondern es tritt auch unter N₂-Atmosphäre sofort Dunkelfärbung und Zersetzung ein.

Tab. 1. Auswertung der NMR-Spektren verschiedener Verbindungen (in CDCl₃)

Verbindung	Gruppierung bzw. Position	τ (ppm)	Multiplizität und Kopplungskonstante	relat. Intensität
15a	11-H	0.70	2faches Dublett $J_{AB} = 6.8 \text{ Hz}; J_{AC} = 1.2 \text{ Hz}$	1
	6-H	1.39	2faches Dublett $J_{AB} = 7.1 \text{ Hz}; J_{AC} = 1.0 \text{ Hz}$	1
	4-H	2.05	Singulett	1
	übrige aromat. H	1.95–2.85	Multipllett	14
	CO ₂ CH ₃	5.92	Singulett	3
17	1-H	1.20	2faches Dublett $J_{AB} = 6.7 \text{ Hz}; J_{AC} = 1.4 \text{ Hz}$	1
	9-H	2.55	Singulett	1
	6-H	4.14	Dublett, $J_{AB} = 7.4 \text{ Hz}$	1
	übrige aromat. H	2.05–3.15	Multipllett	19
	CO ₂ CH ₃	6.09	Singulett	3
	OH	6.93	Singulett (austauschbar mit D ₂ O)	1
18	1-, 6- und 13-H	1.16–1.42	Multipllett	3
	8-H	2.12	Singulett	1
	übrige aromat. H	1.97–2.89	Multipllett	17
	CO ₂ CH ₃	6.02	Singulett	3
21a	3- und 5-H am 1-Substituenten	3.36	Dublett, $J_{AB} = 8.9 \text{ Hz}$	2
	übrige aromat. H	2.05–3.00	Multipllett	24
	OH	6.85	Singulett (austauschbar mit D ₂ O)	1
	N(CH ₃) ₂	7.15	Singulett	6

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung eines IR-Gitterspektrographen, dem *Fond der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Mitteln zur Beschaffung wissenschaftlicher Geräte und den *Farbwerken Hoechst* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen, für die Überlassung wertvoller Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurde ein Varian A60 Kernresonanzspektrometer verwendet (innerer Standard TMS). Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem IR-Gitterspektrographen, Modell 337, von Perkin-Elmer (KBr-Preßlinge, 1.5–2.0 mg Subst./300 mg KBr). Zur Bestimmung der Schmelzpunkte (unkorrigiert) diente unterhalb 250° ein gasbeheizter, oberhalb ein elektrisch beheizter Kupferblock.

Darstellung der Triarylcarbinole 3a–d und 6a, b: In einem 50-ccm-Kolben mit Steigrohr und aufgesetztem Waschflaschenaufsatz, durch den ein schwacher, gleichmäßiger N₂-Strom geleitet wird, werden 10.0 mMol gepulvertes *Tetraphenylcyclopentadienon* (**1**) bzw. *7,9-Diphenyl-8H-cyclopent[*a*]acenaphthylenon-(8)* (**5**)¹⁰ und die 1.1- bis 2fache Menge des jeweili-

¹⁰ *W. Dilthey, J. Horst und W. Schommer, J. prakt. Chem.* **143**, 189 (1935).

gen *Propinols* **2**^{11,12)} fest in ein auf 200° vorgeheiztes Siliconölbad eingebracht. Die Reaktion beginnt im allgemeinen sofort unter lebhafter CO-Entwicklung. Die entstehende homogene, violette Schmelze wird 30 Min. bis 8 Stdn. bei 200° gerührt.

Das Ende der Reaktion kann allgemein durch drei verschiedene Kriterien erkannt werden, nach denen sich auch die Aufarbeitung der Rohprodukte richtet.

A) Unter Farbaufhellung tritt Kristallisation ein. Das Gemisch wird noch kurze Zeit weiter erhitzt und dann heiß mit 5–10 ccm Benzol oder Benzol/Heptan (1 : 1) versetzt, durch Stehenlassen bei Raumtemp. die Kristallisation vervollständigt und dann umkristallisiert.

B) Wenn die Farbaufhellung ihr Optimum erreicht hat, wird die Schmelze heiß mit 5–10 ccm Benzol oder Benzol/Heptan versetzt, worauf vielfach die Kristallisation beginnt und wie unter A) weitergearbeitet werden kann. Andernfalls erfolgt die Aufarbeitung, wie unter C) beschrieben.

C) Wenn die Schmelze sich schwarzbraun verfärbt, wird das Ende der Reaktion am Nachlassen der CO-Entwicklung mit aufgesetztem Dräger-Prüfröhrchen im konstanten N₂-Strom erkannt. Das Produkt kann durch chromatographische Auftrennung der benzoischen Lösung an Kieselgel kristallin erhalten werden.

Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Ihre Struktur wird durch IR-Spektren bestätigt. **3a** und **3b**: ν_{OH} 3538; **6a**: ν_{OH} 3568; **6b**: ν_{OH} 3588/cm. Bei **3b** ist die Hydroxybande ganz schwach aufgespalten. **6a** und **6b** fluoreszieren im UV-Licht kräftig blau.

Darstellung der arylsubstituierten Fluorene 4a–d und 9H-Indeno[1.2-j]fluoranthene 7a, b: Die Verbindungen **4a–c** sowie **7a** und **b** werden am besten durch Umsetzung der entsprechenden Triarylcarbinole **3a–c** bzw. **6a, b** mit PCl_5 erhalten, doch kann die Darstellung auch nach B), im Falle von **4a** auch nach C) erfolgen.

A) 2.0 mMol *Triarylcarbinol* werden je nach Löslichkeit in 10–80 ccm trockenem CH_2Cl_2 unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer Lösung von 1.0 g (5 mMol) PCl_5 in 40 ccm CH_2Cl_2 versetzt. Bei **3a** und **3c** tritt sofort eine tiefrote, bei **6a** eine blauviolette Färbung auf, die außer bei **3c** bald wieder verschwindet. Während das Spirobifluoren **4b** nach kurzer Zeit sehr rein auskristallisiert, erfolgt die Aufarbeitung bei den anderen Produkten nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. durch Hydrolyse mit Wasser. Nach Eindampfen wird der Rückstand, wie in Tab. 3 angegeben, umkristallisiert.

B) 2.0 mMol des *Carbinols* **3d** werden in 10 ccm reinem $SOCl_2$ 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei die Lösung sich kaum verfärbt. Nach Abziehen des überschüss. $SOCl_2$ im Rotavapor wird das ölige Rohprodukt in 10 ccm Benzol aufgenommen und langsam mit 50 ccm Hexan gefällt.

C) 2.0 mMol des *Methyläthers* **20a** werden in 10 ccm trockenem Benzol mit 5 ccm *Acetylchlorid* versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation feiner, farbloser Prismen. Nach Einengen und Versetzen mit Hexan Gesamtausbe. 98% **4a**.

Die Verbindungen **4a** und **4b** fluoreszieren im UV-Licht schwach blauviolett, **7a** und **7b** schon am Tageslicht intensiv blau. Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. 3 enthalten.

Irreversibles Dimeres 12 von 7.9-Dimethyl-8H-cyclopent[a]acenaphthylenon-(8) (10): 2.32 g (5.0 mMol) des reversiblen Dimeren **11**⁵⁾ werden in 3.1 g (15 mMol) 9-Äthynyl-fluorenol-(9) (**2b**) durch Einbringen in ein auf 150° vorgeheiztes Ölbad gelöst. Die CO-Abspaltung beginnt sofort. Nach 30 Min. Rühren bei dieser Temperatur ist das Reaktionsgemisch erstarrt. Nach weiteren 10 Min. wird mit 20 ccm Benzol heiß digeriert, nach einiger Zeit

¹¹⁾ P. Cadiot, Ann. Chimie [13] **1**, 214 (1956).

¹²⁾ R. Neidhardt, Dissertat., Univ. Frankfurt/Main 1968, unveröffentlicht.

Tab. 2. Umsetzungsprodukte der Propinole **2a**–**d** mit den Cyclopentadienonen **1** und **5**

Name und Nummer der Verbindung	aus (Überschuß an 2)	Rkt.-Zeit (Methode)	Schmp. % Ausb.	Eigenschaften (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H O
Diphenyl-[2.3.4.5-tetra-phenyl-phenyl]-methanol (3a)	1 + 2a (1.1-fach)	8 Stdn. B ^a)	241,5–242° 85	farblose Säulen (Benzol/Hexan)	C ₄₃ H ₃₂ O (564,7)	Ber. 91.45 5.71 — Gef. 91.53 5.77 —
9-[2.3.4.5-Tetraphenyl-phenyl]-fluorenol-(9) (3b)	1 + 2b (1.1-fach)	3.5 Stdn. A ^a)	221–222° 81	hellbeigefarb. Kristalle (Benzol)	C ₄₃ H ₃₀ O (562,7)	Ber. 91.78 5.37 — Gef. 91.81 5.40 —
Bis-[4-methoxy-phenyl]-[2.3.4.5-tetraphenyl-phenyl]-methanol (3c)	1 + 2c (1.5-fach)	30 Min. A	257–257,5° 73	farblose Säulenbüschel (Benzol/Hexan)	C ₄₅ H ₃₆ O ₃ (624,8)	Ber. 86.51 5.81 7.68 Gef. 86.76 5.86 7.80
Bis-[3-nitro-phenyl]-[2.3.4.5-tetraphenyl-phenyl]-methanol (3d)	1 + 2d (1.1-fach)	6 Stdn. C ^b)	202,5–203° 40.5	hellerkerfarb. Kristallwarzen (Benzol/Heptan)	C ₄₃ H ₃₀ N ₂ O ₅ (654,7)	Ber. 78.88 4.62 12.22 Gef. 78.89 4.58 12.27
7.10-Diphenyl-8-[9-hydroxy-diphenyl-methyl]-fluoranthen (6a)	5 + 2a (2-fach ^c)	4.5 Stdn. B ^a)	269–270° (Zers.) 85	hellgelbbeigefarb. Nadelbüschel (Benzol/Heptan)	C ₄₁ H ₂₈ O (536,6)	Ber. 91.76 5.26 — Gef. 91.47 5.35 —
7.10-Diphenyl-8-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-fluoranthen (6b)	5 + 2b (2-fach ^c)	5 Stdn. C	250,5–251° 49	hellbeigefarb. Prismen (Benzol/Heptan)	C ₄₁ H ₂₆ O (534,6)	Ber. 92.11 4.90 — Gef. 92.17 4.95 —

a) Die anfallenden Produkte enthalten Kristalllösungsmittel, von dem sie durch Trocknen bei 120–150° i. Vak. befreit werden.

b) Aus der ersten Säulenfraktion werden 0,4 g 1.2.3.4-Tetraphenyl-benzol¹³⁾ isoliert. Die Nachfraktion enthält 3.3'-Dinitro-benzophenon¹³⁾.

c) Bei geringerem Propinolüberschuß liegen die Ausbeuten an **6a** bzw. **6b** merklich niedriger.

¹³⁾ E. Barnett und M. Matthews, J. chem. Soc. [London] **125**, 767 (1924).

Tab. 3. Umsetzungsprodukte der Triarylcarbinole **3a-d** und **6a, b** mit Säurehalogeniden

Name und Nummer der Verbindung	aus (Methode)	Schmp. % Ausb.	Eigenschaften (umkrüst. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
2.3.4.9-Pentaphenyl-fluoren (4a)	3a bzw. 20a A, C	310—310.5° 87 bzw. 98	farbl. Prismen (Benzol/Hexan)	$C_{43}H_{40}$ (546.7)	Ber. 94.47 5.33 Gef. 94.48 5.59 Mol.-Gew. 511 (nach Rast)
2.3.4-Triphenyl-9,9'-spiro-bifluoren (4b)	3b A, B ^a)	358.5° 98	farblose, feine Nadeln (CH_2Cl_2)	$C_{43}H_{28}$ (544.7)	Ber. 94.82 5.18 Gef. 94.81 5.26
2.3.4-Triphenyl-9,9-bis-[4-methoxy-phenyl]-fluoren (4c)	3c A ^b)	248.5—249° 95	farbl. Prismen (Benzol/Heptan/Hexan)	$C_{45}H_{34}O_2$ (606.7)	Ber. 89.08 5.65 Gef. 89.15 5.76
2.3.4-Triphenyl-9,9-bis-[3-nitro-phenyl]-fluoren (4d)	3d B	287.5—288.5° 69	blaß bräunliche Prismen (CH_2Cl_2 /Hexan)	$C_{43}H_{28}N_2O_4$ (636.7)	Ber. 81.11 4.43 4.40 Gef. 81.25 4.49 4.28
7.9.9-Triphenyl-9H-indeno[1.2-]fluoranthren (7a)	6a A	238.5—239° 85	blaß gelbgrüne Säulen (Aceton/Methanol)	$C_{41}H_{26}$ (518.6)	Ber. 94.95 5.05 Gef. 94.82 5.07
7-Phenylspiro[fluoren-9,9'-indeno[1.2-]fluoranthren] (7b)	6b A ^c)	299° 91	blaßgelbe, schiefe Quader (Benzol/Heptan)	$C_{41}H_{24}$ (516.6)	Ber. 95.32 4.68 Gef. 95.32 4.68

^a) Die Verbindung **4b** kann im Hochvakuum bei ca. 300° sublimiert werden.

^b) **4c** kristallisiert zunächst in farblosen Nadelbüscheln, die sich nach einiger Zeit in Prismen umwandeln.

^c) **7b** kristallisiert zunächst in zitronengelben Quadern; diese werden durch Trocknen bei 150° i. Vak. vom Lösungsmittel befreit.

abgesaugt und das Rohprodukt zweimal aus 10 ccm heißem Xylol mit 50 ccm Heptan umgefällt. Saturnrote, flache Prismen. Zers.-P. 276–278°. Ausb. 0.67 g (31%).

$C_{33}H_{24}O$ (436.6) Ber. C 90.79 H 5.54 O 3.66

Gef. C 91.10 H 5.60 O 3.50 Mol.-Gew. 402 (osmometr. in $CHCl_3$)

IR: $\nu_{C=O}$ 1699; $\nu_{C=C}$ 1653/cm.

7.9-Bis-methoxycarbonyl-8H-cyclopent[*a*]acenaphthylenon-(8)¹⁴⁾ (**13**): 14.5 g (80 mMol) feinst gepulvertes Acenaphthenchinon, suspendiert in 700 ccm Methanol, werden mit 17.4 g (0.10 Mol) Aceton-dicarbonensäure-(1.3)-dimethylester im Wasserbad zum Sieden erwärmt. Unter gutem Rühren werden 4 ccm 20proz. methanol. KOH-Lösung rasch zugetropft und das Reaktionsgemisch noch 30 Min. am Sieden gehalten. Als bald scheiden sich feine, weinrote Kristalle ab. Nach Stehenlassen über Nacht wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Rohausb. 11 g (43%). Aus Xylol tief weinrote Säulen. Zers.-P. 263–265°.

$C_{19}H_{12}O_5$ (320.3) Ber. C 71.25 H 3.78 Gef. C 71.30 H 3.90

IR: $\nu_{C=O}$ (Ester) 1718 und 1752; $\nu_{C=O}$ (Cyclopentadienon) 1696/cm.

9-Phenyl-7-methoxycarbonyl-8H-cyclopent[*a*]acenaphthylenon-(8) (**14**): 18.4 g (0.10 Mol) Acenaphthenchinon, suspendiert in 700 ccm Methanol, werden mit 21.1 g (0.11 Mol) 4-Phenylacetessigsäure-methylester^{14a)} im Wasserbad zum Sieden erwärmt. Unter gutem Rühren werden 20 ccm einer 10proz. Lösung von Kaliummethylat in Methanol rasch zugetropft. Nach wenigen Min. tritt Dunkelfärbung ein, nach 15–20 Min. beginnt die Abscheidung dunkler Kristalle. Es wird insgesamt 1 Stde. am Sieden gehalten. Nach Abkühlen und Stehenlassen über Nacht wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Rohausb. 13.5 g (40%). Aus Xylol metallisch glänzende, rotviolette Schuppen oder schwarzviolette Säulen. Zers.-P. 235–236°.

$C_{23}H_{14}O_3$ (338.4) Ber. C 81.64 H 4.17 Gef. C 81.68 H 4.25

IR: $\nu_{C=O}$ (Ester) 1711; $\nu_{C=O}$ (Cyclopentadienon) 1699/cm.

Darstellung der 1-Oxo-5-methoxycarbonyl- bzw. -5-phenyl-1.3-dihydro-fluorantheno[7.8-*c*]furane **15a–d** und **16a–e**: Wie bei **3a–d** werden 5.0 mMol des Cyclons **13** bzw. **14** und 6.0–10.0 mMol des jeweiligen Propinols **2** fest in ein auf 160, 180 oder 200° vorgeheiztes Silicönlbad eingetaucht. Die homogene, violette Schmelze wird bei der in Tab. 4 angegebenen Reaktionstemp. gerührt. Vielfach tritt nach einiger Zeit Farbaufhellung oder auch Kristallisation des entstandenen Rohprodukts ein.

Die Aufarbeitung erfolgt (Tab. 4):

A) Bei kristallisierten Rohprodukten durch Digerieren mit 10 ccm heißem Benzol. Nach Stehenlassen über Nacht wird abgesaugt und umkristallisiert. Durch Versetzen der Mutterlauge mit dem gleichen Volumen Heptan kann eine zweite Fraktion gewonnen werden.

B) Durch Versetzen der noch heißen Schmelze mit 10 ccm Benzol, worauf vielfach nach einiger Zeit bei Raumtemp. Kristallisation eintritt und wie unter A) weiter verfahren wird.

C) Wenn keine Kristallisation zu erreichen ist, durch chromatographische Trennung des in Benzol gelösten Rohproduktes an Kieselgel und anschließendes Umkristallisieren.

Die Produkte **15b–d** und **16b** werden durch Trocknen bei 150° i. Vak., **16c–e** bei 100° i. Vak. von anhaftendem und Kristalllösungsmittel befreit. Sowohl fest als auch in Lösung zeigen die Verbindungen **15a** und **b** himmelblaue, **15c**, **16a–c** und **16e** fahlblaue und **15d** und **16d** blaugrüne Fluoreszenz im UV-Licht.

15a IR: $\nu_{C=O}$ (Lactonring) 1765; $\nu_{C=O}$ (Ester) 1739/cm.

16a IR: $\nu_{C=O}$ (Lactonring) 1758/cm.

¹⁴⁾ J. T. Craig und M. D. W. Robin, Austral. J. Chem. **21**, 2237 (1968).

^{14a)} Organikum, 3. Aufl., S. 441, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964.

Tab. 4. Umsetzungsprodukte der Propinole 2a-e mit den Cyclopentadienonen 13 und 14

Name und Nummer der Verbindung	aus (Überschuß an 2)	Rkt.-Zeit Rkt.-Temp. Methode	Schmp. % Ausb.	Eigenschaften (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H O
1-Oxo-3,3-diphenyl-5-methoxycarbonyl-1,3-dihydro-furantheno[7,8-c]furan (15a)	13 + 2a (1.2-fach)	7 Stdn. 180° B	247-248° 93	hell cremefarbene, seidig glänzende Nadeln (Aceton)	C ₃₂ H ₂₀ O ₄ (468.5) Mol.- 464 (nach Rast)	Ber. 82.04 4.30 13.66 Gef. 82.16 4.38 13.58
1-Oxo-5-methoxycarbonylspiro[furantheno[7,8-c]furan-3(1H),9'-fluoren] (15b)	13 + 2b (1.5-fach)	2 Stdn. 180° A a)	295.5-296° 99	blau gelblichgrüne Prismen (Benzol/Heptan) ^{b)} (466.5)	C ₃₂ H ₁₈ O ₄ (466.5) Gew. 471 (osmometr. in CHCl ₃)	Ber. 82.39 3.89 - Gef. 82.35 3.83 -
1-Oxo-3,3-bis-[4-methoxyphenyl]-5-methoxycarbonyl-1,3-dihydro-furantheno[7,8-c]furan (15c)	13 + 2c (1.5-fach)	1.5 Stdn. 180° A a)	326-326.5° 95	hell gelbockerfarbene Krist. (Anisol/Heptan)	C ₃₄ H ₂₄ O ₆ (528.6)	Ber. 77.26 4.58 - Gef. 77.24 4.65 -
1-Oxo-3,3-bis-[3-nitrophenyl]-5-methoxycarbonyl-1,3-dihydro-furantheno[7,8-c]furan (15d)	13 + 2d (2.0-fach)	3.5 Stdn. 160° A a)	274-275° 97	hellbeige farb., feine Nadeln (Anisol/Heptan)	C ₃₂ H ₁₈ N ₂ O ₈ (558.5)	Ber. 68.82 3.25 5.02 Gef. 68.68 3.27 4.70
1-Oxo-3,3,5-triphenyl-1,3-dihydro-furantheno[7,8-c]furan (16a)	14 + 2a (1.5-fach)	6 Stdn. 200° C e)	212-213° 65	fahl grünlichgelbe Säulen (CH ₂ Cl ₂ /Methanol)	C ₃₆ H ₂₂ O ₂ (486.5)	Ber. 88.87 4.56 - Gef. 88.96 4.57 -
1-Oxo-5-phenylspiro[furantheno[7,8-c]furan-3(1H),9'-fluoren] (16b)	14 + 2b (1.5-fach)	1 Stde. 200° B d)	292-293° 64	beige gelbe Säulenbüschel (Benzol/Heptan)	C ₃₆ H ₂₀ O ₂ (484.5)	Ber. 89.23 4.16 - Gef. 89.51 4.18 -
1-Oxo-5-phenyl-3,3-bis-[4-methoxyphenyl]-1,3-dihydro-furantheno[7,8-c]furan (16c)	14 + 2c (1.5-fach)	6 Stdn. 200° C	230.5-231° 77	fahl gelbgrüne Prismen (CH ₂ Cl ₂ /Heptan)	C ₃₈ H ₂₆ O ₄ (546.6)	Ber. 83.50 4.79 - Gef. 83.55 4.81 -
1-Oxo-5-phenyl-3,3-bis-[3-nitrophenyl]-1,3-dihydro-furantheno[7,8-c]furan (16d)	14 + 2d (1.5-fach)	2 Stdn. 200° B	253-254° 78	fahl beige gelbe Prismen (CH ₂ Cl ₂ /Methanol)	C ₃₆ H ₂₀ N ₂ O ₆ (576.5)	Ber. 74.99 3.50 4.86 Gef. 74.86 3.32 4.90
1-Oxo-3,3,4,5-tetraphenyl-1,3-dihydro-furantheno[7,8-c]furan (16e)	14 + 2e (1.2-fach)	5 Stdn. 200° B	306.5-307° 25	hellbeige farb. Prismen (Xylo/Heptan)	C ₄₂ H ₂₆ O ₂ (562.6)	Ber. 89.65 4.66 - Gef. 89.76 4.78 -

a) Die Rohprodukte 15b und 15c sind nach 30 Min., 15d nach 2 Stdn. auskristallisiert.

b) 15b muß zuvor durch Lösen in 10 ccm heißem Butanon, Digerieren mit Aktivkohle und Versetzen der filtrierten Lösung mit 50 ccm Methanol gereinigt werden.

c) Im Anschluß an die Hauptfraktion, die das Lacton 16a enthält, wird aus einer weiteren Fraktion das Carbinol 17 erhalten (s. dort).

d) Zur Kristallisation wird die Schmelze von 16b außer mit 10 ccm Benzol noch mit 5 ccm Heptan versetzt.

15) T. L. Jacobs und D. M. Fenton, J. org. Chemistry 30, 1808 (1965).

8-[Hydroxy-diphenyl-methyl]-7-phenyl-10-methoxycarbonyl-fluoranthen (**17**): Durch chromatographische Trennung des aus 1.69 g (5.0 mMol) Cyclopentadienon **14** und 1.56 g (7.5 Mol) α -Äthynyl-benzhydrol (**2a**) entstandenen Rohprodukts in Benzol an Kieselgel wird außer dem Lacton **16a** aus der nachfolgenden Fraktion nach Einengen auf 5 ccm und Versetzen mit 100 ccm Heptan das Carbinol **17** isoliert. Nach Lösen in wenig heißem Benzol und Versetzen mit dem 3fachen Volumen Hexan werden 0.17 g (7%) hellockerfarbene Prismen vom Schmp. 223–224° erhalten. **17** zeigt sowohl fest als auch in Lösung im UV-Licht tiefblaue Fluoreszenz.

$C_{37}H_{26}O_3$ (518.6) Ber. C 85.69 H 5.05 Gef. C 85.86 H 5.08

IR: ν_{OH} 3552; $\nu_{C=O}$ 1724/cm.

9,9-Diphenyl-7-methoxycarbonyl-9H-indeno[1,2-j]fluoranthen (**18**): 0.13 g (0.25 mMol) **17** in 10 ccm CH_2Cl_2 werden mit 2 ccm reinem $SOCl_2$ versetzt, wobei sich die Lösung nach 2 Min. violett färbt, und 24 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Nach Hydrolyse mit Wasser wird die organische Phase über $CaCl_2$ getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit wenig Aceton aufgenommen. Nach Versetzen mit dem 5fachen Volumen Methanol kristallisieren fahl gelbgrüne Prismen vom Schmp. 288–289°. Ausb. 80 mg (64%). Lösungen von **18** zeigen schon am Tageslicht blaue Fluoreszenz.

$C_{37}H_{24}O_2$ (500.6) Ber. C 88.77 H 4.83 Gef. C 88.55 H 4.94

IR: $\nu_{C=O}$ 1728/cm.

1-[Methoxy-diphenyl-methyl]-2,3,4,5-tetraphenyl-benzol (**20a**): Wie bei **3a–d** werden 3.85 g (10.0 mMol) gepulvertes Tetracyclon (**1**) und 2.66 g (12.0 mMol) 1-Methoxy-1,1-diphenyl-propin-(2) (**19a**)^{12,16} 8 Stdn. bei 220° gerührt. Nach Versetzen der heißen, dunkelbraunen Lösung mit 20 ccm Benzol und Stehenlassen über Nacht kristallisiert das Produkt entweder in farblosen, langen Nadeln, die noch Kristallbenzol enthalten und sich allmählich in der Lösung in schiefe Quader umwandeln, oder direkt in großen, schiefen Quadern, die aus wenig Benzol und der 5fachen Menge Hexan umkristallisiert werden. Schmp. 182–183°; Ausb. 3.21 g (56%).

$C_{44}H_{34}O$ (578.7) Ber. C 91.31 H 5.92 O 2.76 Gef. C 91.51 H 5.92 O 2.76

Durch Chromatographie der Mutterlauge des Rohprodukts mit Benzol an Kieselgel können daneben 1.25 g (23%) 2,3,4,9,9-Pentaphenyl-fluoren (**4a**) gewonnen werden (s. Tab. 3).

8-[Methoxy-diphenyl-methyl]-7,10-bis-methoxycarbonyl-fluoranthen (**20b**): Wie bei **15a–d** werden 3.20 g (10.0 mMol) des Cyclopentadienons **13** und 3.33 g (15.0 mMol) 1-Methoxy-1,1-diphenyl-propin-(2) (**19a**)^{12,16} 16 Stdn. bei 180° gerührt. Danach wird nach C aufgearbeitet. Nach einem größeren Vorlauf, der 450 mg (10%) des Lactons **15a** enthält, wird durch Eluieren mit Benzol/Aceton (10:1) **20b** erhalten, das aus Benzol/Heptan (1:1) nach einiger Zeit kristallisiert. Nach zweimaligem Lösen in wenig heißem Butanon, Digerieren mit Aktivkohle und Versetzen der filtrierten Lösung mit dem gleichen Volumen Methanol blaßgelbe, gekreuzte Säulen, die bei 80° i. Vak. getrocknet werden. Schmp. 189–191.5°; Ausb. 2.54 g (49%).

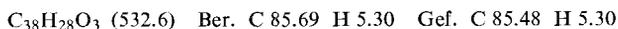
$C_{34}H_{26}O_5$ (514.6) Ber. C 79.36 H 5.09 O 15.55 Gef. C 79.17 H 5.19 O 15.48

IR: $\nu_{C=O}$ 1738 und 1727/cm.

8-[Methoxy-diphenyl-methyl]-10-phenyl-7-methoxycarbonyl-fluoranthen (**20c**): Wie bei **15a–d** werden 1.69 g (5.0 mMol) **14** und 4.44 g (20.0 mMol) 1-Methoxy-1,1-diphenyl-propin-(2) (**19a**)^{12,16} 5 Stdn. bei 200° gerührt und nach C aufgearbeitet. Nach einem beträchtlichen Vorlauf, der nicht umgesetztes **19a** enthält, wird **20c** eluiert, das nach Abziehen

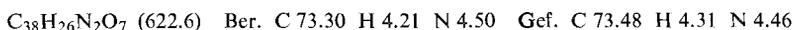
¹⁶ W. Chodkiewicz und P. Cadiot, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **247**, 2383 (1958).

des Benzols durch Lösen in heißem Aceton und Versetzen mit der doppelten Menge Methanol auskristallisiert. Fahl grünliche, gekreuzte Säulen. Schmp. 199–199,5°; Ausb. 0.76 g (29%).

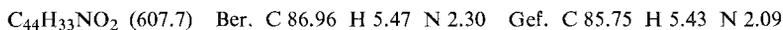


IR: $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1722/cm.

8-[Methoxy-bis-(3-nitro-phenyl)-methyl]-10-phenyl-7-methoxycarbonyl-fluoranthen (20d): Wie bei **15a–d** werden 1.69 g (5.0 mMol) **14** und 3.12 g (10.0 mMol) *1-Methoxy-1.1-bis-[3-nitro-phenyl]-propin-(2)* (**19d**)¹²⁾ 8 Stdn. bei 180° gerührt und nach C aufgearbeitet. Nach einem beträchtlichen Vorlauf, der nicht umgesetztes **19d** enthält, wird **20d** eluiert und aus wenig Benzol/Heptan nach Herausdestillieren des Benzols kristallin erhalten. Aus Aceton/Methanol ockerfarbene, gekreuzte Prismen. Schmp. 212°; Ausb. 0.60 g (19%).



1-Hydroxy-3.3.5-triphenyl-1-[4-dimethylamino-phenyl]-1.3-dihydro-fluorantheno[7.8-c]furan (21a): Zu 0.97 g (2.0 mMol) des *1-Oxo-fluorantheno[7.8-c]furans 16a* in 25 ccm absol. Benzol werden unter Rühren und N₂-Atmosphäre 8 ccm (4 mMol) einer nach *Gilman* und Mitarbb.¹⁷⁾ bereiteten, 0.5 m Lösung von *4-Dimethylamino-phenyllithium* in absol. Äther bei Raumtemp. getropft. Unter Erwärmung auf 30–35° tritt Farbumschlag nach Gelbbraun ein. Nach 20 Min. wird mit Wasser, das mit 3 ccm (6 mÄquiv.) 2*n* H₂SO₄ angesäuert ist, hydrolysiert. Die organische Phase wird nach Verdünnen mit 50 ccm Benzol mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Rotavapor auf 20–30 ccm eingeengt. Nach Versetzen mit 150 ccm Heptan kristallisiert das Rohprodukt über Nacht teils mit, teils ohne Kristalllösungsmittel. Nach 2maligem Umkristallisieren des gesamten Rohprodukts durch Lösen in CH₂Cl₂, Versetzen mit dem doppelten Volumen Methanol und Abdestillieren des CH₂Cl₂ grüngelbe, nach Trocknen bei 100° i. Vak. mattgelbe, rhombische Kristalle. Zers.-P. 252–254°; Ausb. 0.91 g (75%).



In Gegenwart von Säuren färben sich Lösungen von **21a** tief weinrot.

IR: ν_{OH} 3554/cm.

¹⁷⁾ *H. Gilman, E. A. Zoellner und W. M. Selby, J. Amer. chem. Soc.* **55**, 1252 (1933).