

Bernd Eistert und Moustafa A. El-Chahawi<sup>1)</sup>

Umsetzungen von Cyclopentadiononen mit aliphatischen Diazoverbindungen, 6<sup>2)</sup>

## Versuche mit „Indanocyclon“

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

(Eingegangen am 11. August 1969)

Das aus Ninhydrin (**1**) und Dibenzylketon (**2**) erhältliche „Indanocyclon“ **3** gibt mit ätherischer Diazomethanlösung ein 1:1-Addukt **4a** und zwei isomere 1:2-Addukte, vermutlich **12** und **13**. **4a** zerfällt unter N<sub>2</sub>-Abspaltung zum Cyclopropanderivat **7**, zum Fluorenderivat **6** und unter Phenylwanderung zum neuen Cyclon **8a**; **12** und **13** geben bei der N<sub>2</sub>-Abspaltung keine definierten Produkte. Aus **5** wird über sein Hydrazone die Diazoverbindung **10** und mit Diazomethan unter Ringerweiterung das Phenanthrenderivat **9** erhalten.

Mit Diazoäthan entsteht aus **3** das instabile 1:1-Addukt **4b**, das bei der N<sub>2</sub>-Abspaltung unter Phenylwanderung das Cyclon **8b** bildet; dieses gibt erneut ein Diazoäthan-Addukt (**11**?).

Mit Phenyl Diazomethan liefert **3** ein ziemlich stabiles 1:1-Addukt **14** und sein Isomeres **16** sowie das Epoxid **15**. Bei der N<sub>2</sub>-Abspaltung entsteht aus **14** das Fluorenderivat **17**, das mit Diazomethan zum Phenanthrenderivat **18** ringerweitert wird.

### Reactions of Cyclopentadienones with Aliphatic Diazo Compounds, 6<sup>2)</sup>

#### Experiments with „Indanocyclone“

„Indanocyclone“ **3**, prepared from ninhydrin (**1**) and dibenzylketone (**2**), reacts with an ethereal diazomethane solution to form an 1:1-adduct **4a** and two isomeric 1:2-adducts, presumably **12** and **13**. Elimination of N<sub>2</sub> from **4a** leads to the formation of the cyclopropane **7**, the fluorenone **6** and, by way of phenyl migration, the new cyclone **8a**; elimination of N<sub>2</sub> from **12** and **13** leads to undefined products. **5** is converted via its hydrazone into the diazo compound **10**. Ring enlargement of **6** with diazomethane produces the phenanthrene **9**.

Reaction of diazoethane with **3** gives the instable 1:1-adduct **4b**, which yields the new cyclone **8b** by N<sub>2</sub>-elimination and phenyl migration. **8b** also forms an 1:1-adduct (**11**?). Phenyl diazomethane adds to **3** giving a rather stable 1:1-adduct **14**, the isomeric **16** and the epoxide **15**. Elimination of N<sub>2</sub> from **14** yields the fluorenone derivative **17**, which upon treatment with excess diazomethane undergoes ring enlargement to form the phenanthrene derivative **18**.

Aktiviert Acetonderivate vom Typus des Dibenzylketons (**2**) kondensieren mit Benzil oder ähnlichen  $\alpha$ -Diketonen in Gegenwart alkoholischer Kalilauge zu sogen.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. M. A. El-Chahawi, Universität Saarbrücken 1967.

<sup>2)</sup> 5. Mitteil.: B. Eistert, R. Müller und A. Thommen, Chem. Ber. 101, 3138 (1968).

Cyclonen (substituierten Cyclopentadienonen)<sup>3)</sup>. Diese Reaktion läßt sich, wie unabhängig von uns auch *Ried*<sup>4)</sup> fand, auf vicinale Tricarbonylverbindungen oder deren Hydrate übertragen, wobei man „Ketocyclone“ erhält. Der erste Vertreter dieser Substanzklasse war das „Indanocyclon“ **3**, das aus Ninhydrin (**1**) und Dibenzylketon (**2**) in Gegenwart alkoholischer Kalilauge<sup>4)</sup>, besser mit Triäthylamin als Katalysator, in fast quantitativer Ausbeute entsteht.

Wir berichten im folgenden über Umsetzungen von **3** mit aliphatischen Diazoverbindungen.

### a) Versuche mit Diazomethan

Gab man zur tiefvioletten Lösung von **3** in Benzol oder Methanol bei Raumtemperatur in einem Guß einen kleinen Überschuß ätherischer Diazomethanlösung, so schlug die Farbe alsbald nach Gelb um, und es schied sich in quantitativer Ausbeute ein wenig stabiles, hellgelbes 1:1-Addukt aus. In Analogie zur Addition von Diazoalkanen an Alkyl- und Phenyl-*p*-benzochinone<sup>5)</sup> war Anlagerung an die durch die beiden CO-Gruppen aktivierte C=C-Doppelbindung zu einem  $\Delta^1$ -Pyrazolin **4a** wahrscheinlich. Das IR-Spektrum des Addukts zeigt keine NH-Bande, jedoch bei 1718/cm eine kaum aufgespaltene CO-Bande. (Die CO-Banden von **3** liegen bei 1695 und 1704/cm.) Isomerisierung zu einem  $\Delta^2$ -Pyrazolin gelang nicht, weil stets N<sub>2</sub>-Abspaltung eintrat.

Schon bei kurzem Kochen von **4a** in Äthanol unter Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure fiel unter N<sub>2</sub>-Entwicklung bereits in der Hitze eine kleine Menge eines neuen Produkts aus (Filtrat s. unten), dessen violette Farbe Cyclon-Struktur nahelegte. Es enthielt eine CH<sub>2</sub>-Gruppe mehr als **3**, aber sein IR-Spektrum zeigte CO-Banden an der gleichen Stelle wie **3**. Dem Produkt kommt daher die Formel **8a** zu, wobei also unter Rückbildung des Cyclon-Gerüsts eine Phenylgruppe unter Bildung einer Benzylgruppe an das ursprüngliche Diazo-C-Atom gewandert war. Es ist dies u. W. die erste Beobachtung einer solchen Phenylwanderung. In Übereinstimmung mit Formel **8a** zeigt das NMR-Spektrum neben einem Multipllett ( $\tau$  1.7 bis 2.9 ppm), das den aromatischen Protonen entspricht, ein scharfes Signal bei  $\tau$  5.83 ppm, dem Benzyl-CH<sub>2</sub> zukommend (Flächenverhältnis 14 : 2).

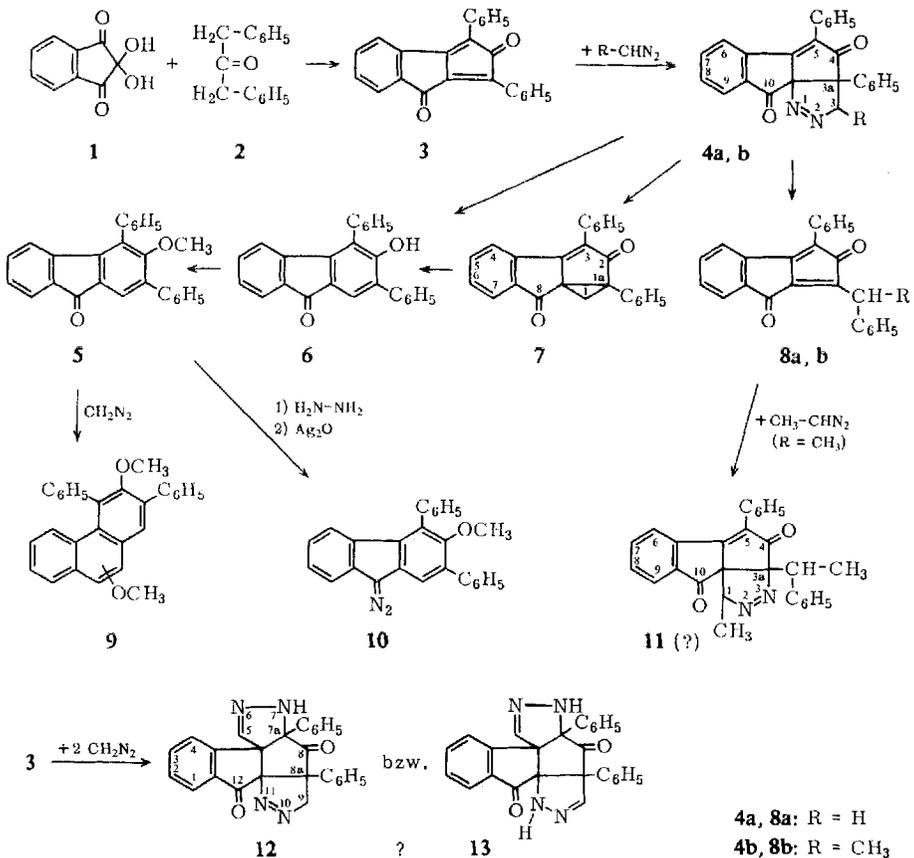
Das schwefelsaure äthanolische Filtrat von **8a** enthielt zwei weitere, mit **8a** isomere Produkte, die sich durch Chromatographie an einer Kieselgel-Säule und Elution mit Benzol/Petroläther (70 : 30) oder durch Schütteln mit Alkalilauge trennen ließen. Für das alkali-unlösliche Isomere kommt, in Analogie zu früheren Befunden<sup>6)</sup>, die Cyclopropan-Formel **7** in Betracht, und für das alkali-lösliche die Struktur eines durch Ringerweiterung gebildeten Hydroxy-fluorens **6**.

<sup>3)</sup> *W. Dilthey* und *F. Quint*, *J. prakt. Chem.* [2] **128**, 169 (1930); *W. Dilthey*, *J. Ter Horst* und *W. Schommer*, ebenda **143**, 208 (1935).

<sup>4)</sup> *W. Ried* und *D. Freitag*, *Chem. Ber.* **99**, 2675 (1966); *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 3135.

<sup>5)</sup> *B. Eistert*, *H. Fink*, *J. Riedinger* und *H. Dürr*, *Chem. Ber.* **102**, 3111 (1969); dort weitere Literatur.

<sup>6)</sup> *B. Eistert* und *A. Langbein*, *Liebigs Ann. Chem.* **678**, 78 (1964), und zwar S. 84; *B. Eistert* und *W. Mennicke*, *Chem. Ber.* **100**, 3495 (1967), und zwar S. 3497.



Die Cyclopropan-Struktur 7 wird durch das NMR-Spektrum bestätigt, welches neben dem aromatischen Multipllett ( $\tau$  1.76 bis 2.70) zwei Dubletts (bei  $\tau$  7.20 und 7.56 ppm,  $J = 2.5$  Hz) aufweist, charakteristisch für das AB-System von Cyclopropan-CH<sub>2</sub>-Protonen<sup>7)</sup>. Die Flächenintegrale verhalten sich wie 14:1:1, wie nach Formel 7 zu erwarten. Im IR-Spektrum sieht man eine aufgespaltene CO-Bande (Spitzen bei 1695 und 1725/cm).

Das alkali-lösliche Isomere 6, auch durch trockene Pyrolyse von 4a erhältlich, zeigt im IR-Spektrum eine nicht-aufgespaltene Fluorenon-CO-Bande (bei 1704/cm) und eine kräftige OH-Bande (bei 3344/cm). Die OH-Gruppe ließ sich acetylieren, benzoylieren und mit Diazomethan methylieren. Die Fluorenon-Struktur des Methyläthers 5 wurde weiterhin durch Umsetzen mit Hydrazin zum Hydrazone und dessen Dehydrierung<sup>8)</sup> zum (wenig stabilen) Diazofluorenon 10 erhärtet. Mit überschüssigem Diazomethan entstand aus 6 oder 5 unter Ringerweiterung ein Dimethoxy-phenanthren-derivat 9, wobei noch ungeklärt ist, ob die neu entstandene OCH<sub>3</sub>-Gruppe in Stellung 9 oder 10 steht; das freie Phenanthrol ließ sich nicht abfangen<sup>9)</sup>.

<sup>7)</sup> Siehe H. Weitkamp, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. **95**, 2280 (1962).

<sup>8)</sup> W. Schroeder und L. Katz, J. org. Chemistry **19**, 718 (1954).

<sup>9)</sup> B. Eistert und M. A. El-Chahawi, Mh. Chem. [Wien] **98**, 941 (1967).

Beim Umsetzen einer *benzolischen* Suspension von **3** mit mehr als zwei Äquivalenten ätherischer Diazomethanlösung entstand ein farbloses 1:2-Addukt, dem wir die  $\Delta^1, \Delta^2$ -Bis-pyrazolin-Formel **12** zuschreiben<sup>10)</sup>. Wir nehmen dabei an, daß sich die zweite Diazomethan-Molekel „kreuz-symmetrisch“ zur ersten anlagert. Das IR-Spektrum des Produkts zeigt eine NH-Bande (bei 3335/cm) und eine aufgespaltene CO-Bande (Spitzen bei 1716 und 1742/cm).

Ließ man dagegen auf die *methanolische* Suspension von **3** überschüssige ätherische Diazomethanlösung einwirken, so entstand ein isomeres Bis- $\Delta^2$ -pyrazolinderivat, vermutlich **13**, dessen IR-Spektrum außer den beiden CO-Banden (bei 1716 und 1742/cm) eine nach 3302/cm verschobene NH-Absorption zeigt.

Mit Acetylchlorid entstand sowohl aus **12** wie aus **13** das gleiche *N,N'*-Diacetyl-derivat.

Bei trockenem Erhitzen oder Behandeln mit Säuren spalteten **12** und (schwerer) auch **13** Stickstoff ab, doch ließen sich keine definierten Produkte isolieren.

### b) Versuche mit Diazoäthan

Die Umsetzung von **3** mit Diazoäthan gab nur bei Verwendung reiner Reagentien bei ca.  $-15^\circ$  ein hellgelbes 1:1-Addukt **4b**, noch unbeständiger als **4a**. Also war auch hier keine Isomerisierung zum  $\Delta^2$ -Pyrazolin, aber auch keine Ringerweiterung zu einem Fluorenderivat analog **6** möglich. Beim Kochen in Äthanol gab **4b** seinen Stickstoff ab und lieferte in hoher Ausbeute ein rotvioletttes Produkt, dessen IR-Spektrum eine aufgespaltene CO-Bande (Spitzen bei 1650 und 1701/cm) zeigte. Die Farbe weist bereits auf eine Cyclon-Struktur **8b** hin, wobei also wieder Phenylwanderung an das ursprüngliche Diazo-C-Atom unter Rückbildung des Cyclon-Systems eingetreten war. In Übereinstimmung mit Formel **8b** zeigt das NMR-Spektrum außer dem Multiplett der aromatischen Protonen (bei  $\tau$  1.70 bis 2.83 ppm) ein Methyl-Dublett (bei  $\tau$  8.10;  $J = 7.5$  Hz) und ein Methin-Quartett (bei  $\tau$  5.57 ppm;  $J = 7.5$  Hz) im Verhältnis 14:3:1.

Außerdem erwies **8b** seine Cyclon-Struktur dadurch, daß es ein Äquivalent Diazoäthan zu einem gelblichen, wenig beständigen  $\Delta^1$ -Pyrazolin addierte, das jedoch nicht näher untersucht wurde. Wir schreiben ihm unter Vorbehalt Formel **11** zu.

Die Umwandlung von **4b** zu einem Cyclopropanderivat (analog **7**) gelang ebenso wenig wie die zu einem Fluorenderivat analog **6**; auch die Addition einer weiteren Diazoäthan-Molekel ließ sich nicht realisieren.

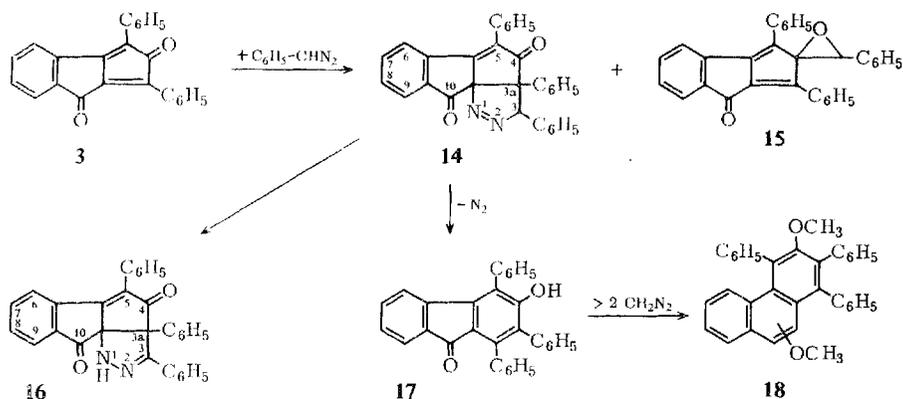
### c) Versuche mit Phenyldiazomethan

Mit Phenyldiazomethan reagierte **3** rasch unter Bildung eines gelblichen 1:1-Addukts; als Nebenprodukt entstand ein N-freies Produkt, das eine  $C_6H_5CH$ -Gruppe mehr enthielt als **3**.

Bei dem Hauptprodukt handelt es sich um das  $\Delta^1$ -Pyrazolin **14**. Sein IR-Spektrum enthält keine NH-Bande; die schwach aufgespaltene CO-Bande liegt bei 1709/cm. **14** ist, im Gegensatz zu **4a** und **4b**, recht beständig; die Phenylgruppe stabilisiert also

<sup>10)</sup>  $\Delta^1, \Delta^2$ -Bis-Pyrazoline wurden u. W. erstmals durch Addition von 2 Mol. Diazomethan an Durochinon in Petroläther-Suspension erhalten; s. I. c.<sup>3)</sup>.

den Pyrazolinring. Beim Kochen mit Äthanol erfolgte lediglich Isomerisierung zum  $\Delta^2$ -Pyrazolin **16**. Dieses zeigt im IR-Spektrum eine NH-Bande (bei 3225/cm) und eine deutlich aufgespaltene CO-Bande (Spitzen bei 1704 und 1724/cm). Mit Acetylchlorid gaben **14** und **16** das gleiche, von **16** abgeleitete *N*-Acetylderivat.



Bei der Thermolyse von **14** in siedendem Tetralin erfolgte keine Phenylwanderung, sondern man erhielt in hoher Ausbeute das durch Ringerweiterung gebildete Fluorenon-Derivat **17**. Sein IR-Spektrum zeigt eine OH-Bande (bei 3448/cm) und eine nicht aufgespaltene CO-Bande (bei 1700/cm). Das phenolische Hydroxyl ließ sich acetylieren, benzoylieren und mit Diazomethan methylieren. Längere Einwirkung von überschüssigem Diazomethan auf **17** oder seinen Methyläther führte wieder unter Ringerweiterung zu einem Phenanthrenderivat **18**.

Das N-freie gelbe Nebenprodukt der Umsetzung von **3** mit Phenyldiazomethan erwies sich als ein Epoxid, und zwar muß die Epoxid-Bildung an der Cyclon-CO-Gruppe erfolgt sein; wäre sie an der Indanon-CO-Gruppe eingetreten, so hätte der Cyclon-Chromophor bestehen bleiben, das Produkt also violett sein müssen.

Im IR-Spektrum von **15** findet sich keine OH-Bande, aber eine scharfe CO-Bande (bei 1718/cm). Das NMR-Spektrum zeigt außer dem Multiplett der aromatischen Protonen (bei  $\tau$  1.85 bis 2.90 ppm) lediglich ein Methin-Singulett (bei  $\tau$  6.43 ppm). Das Flächenverhältnis beträgt 19:1, wie es Formel **15** verlangt. Chemische Beweise für die Epoxidformel (z. B. Chlorhydrin-Bildung durch Umsetzen mit Chlorwasserstoff) mißlangen bisher.

Wir danken dem *Saarländischen Minister für Kultus, Unterricht und Volksbildung* für das uns gewährte Forschungsstipendium, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen, verschiedenen Werken der chemischen Industrie für Spenden von Chemikalien, den Herren *J. Müller*, *Dr. H.-G. Hahn* und *Dr. H. Dürr* für die Aufnahme und Diskussion der Spektren und Herrn Prof. *Dr. W. Walisch* und seinen Mitarbeitern für die Elementaranalysen.

## Beschreibung der Versuche

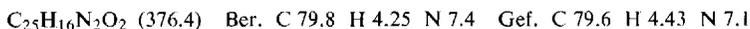
Die C,H,N-Analysen wurden nach dem Ultramikroverfahren von *Walisch*<sup>11)</sup> ausgeführt, die IR-Spektren mit einem Beckman-IR-4-Gerät, die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

Diazomethan und -äthan wurden aus den *umkristallisierten* Nitrosoalkylharnstoffen, Phenyl Diazomethan aus *N-Nitroso-N'-nitro-N-benzyl-guanidin*<sup>12)</sup> hergestellt.

*2,8-Dioxo-1,3-diphenyl-2,8-dihydro-cyclopent[a]inden* (*Indanocyclon*<sup>4</sup>, **3**): Zur Lösung von 1.8 g *Ninhydrin* und 2.1 g *Dibenzylketon* in 20 ccm Äthanol gab man bei ca. 50° in einem Guß unter kräftigem Rühren 10 ccm *Triäthylamin*. Dabei färbte sich die Lösung braunviolett. Man hielt bei ca. 50°, bis Kristallabscheidung begann, und ließ dann ca. 2 Stdn. ohne Wärmezufuhr stehen. Die dunkelvioletten Kristalle wurden abfiltriert und aus *n*-Butanol umkristallisiert. Ausb. 3.5 g (95%), Schmp. 205° (Lit.<sup>4)</sup>: 78%, Schmp. 205–206°).

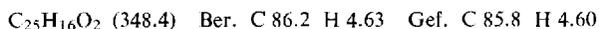
### a) Versuche mit Diazomethan

*4,10-Dioxo-3a,5-diphenyl-3,3a,4,10-tetrahydro-indeno[1'.2':5.1]cyclopenta[1.2-c]pyrazol* (**4a**): Man löste 2.0 g **3** unter Erwärmen in 150 ccm Benzol, ließ auf Raumtemperatur abkühlen und fügte unter Rühren in einem Guß 70 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 7 g Nitrosomethylharnstoff) hinzu. Die tiefviolette Farbe schlug nach Gelb um, und alsbald begann Abscheidung hellgelber Kristalle, die nach 2 Stdn. abfiltriert und im Exsikkator getrocknet wurden. Ausb. 2.4 g (fast quantitativ), Zers.-P. 115°. Zur Analyse diente das Rohprodukt.

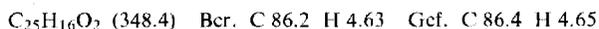


Das gleiche Produkt wurde in fast gleichen Ausbeuten erhalten, wenn man in Äther oder Methanol arbeitete.

*2,8-Dioxo-3-phenyl-1-benzyl-2,8-dihydro-cyclopent[a]inden* (**8a**): Man erhitzte 2.0 g **4a** mit 50 ccm Äthanol und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure zum Sieden und filtrierte nach Aufhören der N<sub>2</sub>-Entwicklung (ca. 3 Min.) in der Hitze die ausgefallenen violetten Kriställchen ab (Filtrat s. unten). Ausb. ca. 0.04 g (2.5%), Schmp. 180°.



Das Filtrat von **8a**, das beim Abkühlen gelbe Kriställchen ausschied, wurde mit 10proz. Kalilauge geschüttelt, wobei das *3-Hydroxy-2,4-diphenyl-fluoren* (**6**) gelöst wurde (s. unten) und ca. 0.45 g (25%) gelbe Kristalle von *2,8-Dioxo-1a,3-diphenyl-2,8-dihydro-cyclopropa[1.2,3]-cyclopent[1.2-a]inden* (**7**) ungelöst blieben. Schmp. 169° (aus Äthanol).



Das gleiche **7** wurde erhalten, wenn man 1.0 g **4a** in 30 ccm Acetonitril suspendierte und 2 Tropfen konz. Perchlorsäure hinzufügte. Nach Aufhören der lebhaften N<sub>2</sub>-Entwicklung wurde das aus der rotgewordenen Lösung ausgefallene braune Produkt abfiltriert und mit Natriumhydroxidlösung geschüttelt, wobei das mitentstandene **6** herausgelöst wurde. Der ungelöste Rückstand (Filtrat s. unten) lieferte aus Äthanol ca. 0.3 g (35%) gelbe Kristalle von **7**, Schmp. und Misch-Schmp. 169°.

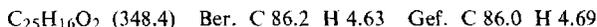
<sup>11)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

<sup>12)</sup> *W. Eifler* in *B. Eisert, M. Regitz, G. Heck* und *H. Schwall*: Methoden zur Herstellung und Umwandlung von aliphatischen Diazoverbindungen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/4, S. 543, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

*3-Hydroxy-2.4-diphenyl-fluoren* (6)

a) Die bei den obigen Versuchen erhaltenen alkalischen Auszüge wurden mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei wechselnde Mengen von 6 ausfielen. Aus Essigsäure gelbe Nadeln vom Schmp. 201°.

b) 20 g **4a** wurden in 50 ccm frisch dest. Tetrahydronaphthalin eingetragen, das man rasch zum Sieden erhitzte. Als nach ca. 45 Min. die N<sub>2</sub>-Entwicklung aufgehört hatte, ließ man auf ca. 50° abkühlen und gab *vorsichtig* (!) ca. 400 ccm Petroläther zu der dunkelbraunen Lösung. Nach kurzem Erwärmen schieden sich an der Kolbenwand lange, gelbe Nadeln ab, deren Menge im Kühlschrank über Nacht zunahm. Ausb. 13 g (72%), Schmp. und Misch-Schmp. 201° (aus Essigsäure).

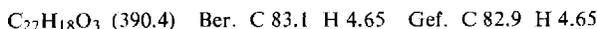


c) 1.5 g **4a** wurden in einem weiten Reagenzglas im Ölbad 30 Min. über den Zers.-P. bis auf ca. 150° erhitzt. Die braune Masse gab aus Essigsäure 0.7 g (ca. 65%) gelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 201°.

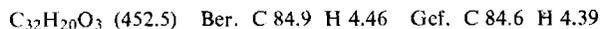
d) 0.3 g Cyclopropanderivat **7** wurden in 10 ccm Tetrahydronaphthalin 20 Min. zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie bei b) ergab 0.3 g (100%) rein gelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 201°.

e) Das gleiche Ergebnis wurde durch 10 min. Erhitzen von **7** auf 170° erhalten.

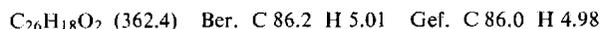
*Acetylderivat von 6*: 1.0 g **6** wurde in 20 ccm *Acetanhydrid* zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure, wobei sich die Lösung dunkel färbte, kochte man noch 30 Min. weiter, kühlte ab und verdünnte vorsichtig mit Wasser. Der braune Niederschlag gab aus Äthanol/Kohle 0.8 g (72%) gelbe Nadeln vom Schmp. 194°.



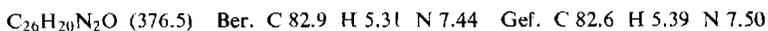
*Benzoylderivat von 6*: Zur Lösung von 0.5 g **6** in möglichst wenig Aceton gab man einen kleinen Überschuß *Benzoylchlorid* und ließ unter gutem Rühren verd. Natronlauge zutropfen, bis der Geruch nach Benzoylchlorid kaum mehr wahrnehmbar war. Man goß in Wasser und kristallisierte den Niederschlag aus Äthanol/Kohle um. Ausb. 0.35 g (ca. 50%) gelbe Nadelchen vom Schmp. 218°.



*Methyläther 5*: Zur Suspension von 2.0 g **6** in 100 ccm eines Gemisches ungefähr gleicher Volumteile Benzol und Methanol ließ man allmählich 50 ccm ätherische *Diazomethan*-Lösung (aus 5 g Nitrosomethylharnstoff) fließen, wobei sich unter N<sub>2</sub>-Entwicklung alles löste. Nach 1 Stde. wurde auf ca. 1/4 des Anfangsvolumens eingengt. Ausb. 2.0 g (95%) gelbe Kristalle vom Schmp. 174° (aus Äthanol).



*3-Methoxy-9-hydrazono-2.4-diphenyl-fluoren*: Zur heißen Lösung von 4.0 g **5** in 300 ccm Äthanol gab man einen Überschuß wäbr. *Hydrazinhydrat*-Lösung. Die gelbe Lösung wurde bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbad rotbraun. Nach 2 Stdn. wurde abgekühlt: gelbe Kristalle, nach Waschen mit wenig Äthanol Ausb. 2.3 g (50%), Schmp. 210°.



*3-Methoxy-9-diazo-2.4-diphenyl-fluoren (10)*: Zur Suspension von 2.0 g des vorstehenden *Hydrazons* in 100 ccm absol. Äther gab man unter kräftigem Rühren oder Schütteln 1.8 g frisch bereitetes *Silberoxid* sowie 0.5 g wasserfr. Magnesiumsulfat und rührte, erforderlichenfalls unter gelegentlichem Kühlen, ca. 1 Stde. weiter. Dann wurde vom Anorganischen abgesaugt und i. Vak. eingengt. Ausb. 2.0 g (95%) purpurrote Kriställchen, die sich bei ca.

120° zersetzen und dann bei 185° schmelzen. IR (KBr):  $\nu_{N_2}$  2092/cm. Zur Analyse diente das Rohprodukt.

$C_{26}H_{18}N_2O$  (374.4) Ber. C 83.6 H 4.55 N 7.5 Gef. C 82.9 H 4.79 N 7.6

*Ringerweiterung von 5 zum 3.10- (oder 3.9)-Dimethoxy-2.4-diphenyl-phenanthren (9)*: Zur Suspension von 2.0 g **5** in 150 ccm Methanol/Äther (2:1) gab man unter Rühren 150 ccm ätherische *Diazomethan*-Lösung (aus 15 g Nitrosomethylharnstoff). Unter träger  $N_2$ -Entwicklung ging binnen 1 Stde. alles in Lösung. Das Gefäß wurde locker verschlossen, über Nacht stehengelassen. Beim Einengen i. Vak. auf ca. 50 ccm erhielt man einen roten Kristallbrei, aus Äthanol 1.7 g (80%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 165–167°.

$C_{28}H_{22}O_2$  (390.5) Ber. C 86.2 H 5.64 Gef. C 86.1 H 5.77

*8.12-Dioxo-7a.8a-diphenyl-7a.8.8a.9-tetrahydro-7H.12H-indeno[1'.2':2.3]cyclopenta[1.2-c:3.4-c']dipyrazol (12)*: Zur Suspension von 2.0 g **3** in 100 ccm trockenem Benzol gab man unter Rühren rasch 250 ccm dest. ätherische *Diazomethan*-Lösung (aus 25 g Nitrosomethylharnstoff). Die violette Farbe verschwand, und es fiel ein hellgelber Niederschlag aus. Das Gefäß wurde lose verkorkt. Nach ca. 24 Stdn. wurden die farblos gewordenen Kristalle abfiltriert. Einengen des Filtrats i. Vak. gab weitere Mengen. Gesamtausb. 1.8 g (75%). Schmp. 218° (aus n-Butanol).

$C_{26}H_{18}N_4O_2$  (418.5) Ber. C 74.6 H 4.34 N 13.4 Gef. C 74.6 H 4.32 N 13.0

*8.12-Dioxo-7a.8a-diphenyl-7a.8.8a.11-tetrahydro-7H.12H-indeno[1'.2':2.3]cyclopenta-[1.2-c:3.4-c']dipyrazol (13)*: Wie vorstehend, aber mit Methanol statt Benzol. Ausb. 2.0 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 254° (aus n-Butanol).

$C_{26}H_{18}N_4O_2$  (418.5) Ber. C 74.6 H 4.34 N 13.4 Gef. C 74.6 H 4.31 N 13.0

*Diacetylderivat von 13*: 0.5 g **13** oder **12** wurden mit 30 ccm *Acetylchlorid* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann gab man 50 ccm Essigsäure hinzu, kochte nochmals kurz auf, versetzte vorsichtig mit Wasser und filtrierte nach Abkühlen den farblosen Niederschlag ab. Ausb. 0.4 g (80%) farblose Nadeln vom Schmp. 298–300° (aus Äthanol).

$C_{30}H_{22}N_4O_4$  (502.5) Ber. C 71.5 H 4.38 N 11.1 Gef. C 71.1 H 4.42 N 11.2

## b) Versuche mit Diazoäthan

*4.10-Dioxo-3-methyl-3a.5-diphenyl-3.3a.4.10-tetrahydro-indeno[1'.2':5.1]cyclopenta[1.2-c]pyrazol (4b)*: Zu der auf ca. –15° gekühlten Suspension von 3.5 g **3** in 100 ccm absol. Äther gab man unter gelegentlichem Schütteln 200 ccm ebenfalls auf –15° gekühlte ätherische *Diazoäthan*-Lösung (aus 22 g Nitrosoäthylharnstoff). Die dunkelviolette Farbe verschwand rasch, während ein gelbes Produkt ausfiel. Tags darauf wurde abfiltriert. Ausb. 3.2 g (80%), Zers.-P. 98° (unscharf), auf der Kofler-Bank Verpuffung bei 105°. Das Produkt zersetzte sich rasch unter Braunfärbung. Zur Analyse diente ein frisch hergestelltes Rohprodukt.

$C_{26}H_{18}N_2O_2$  (390.5) Ber. C 80.0 H 4.59 N 7.2 Gef. C 79.2 H 4.69 N 7.4

*2.8-Dioxo-1-[1-phenyl-äthyl]-3-phenyl-2.8-dihydro-cyclopent[a]inden (8b)*: 3.0 g **4b** wurden in 50 ccm Äthanol unter Rückfluß bis zum Aufhören der  $N_2$ -Entwicklung gekocht. Es fielen rotviolette Nadeln aus, deren Menge beim Abkühlen zunahm. Ausb. 2.3 g (77%), Schmp. 162° (aus n-Butanol).

$C_{26}H_{18}O_2$  (362.5) Ber. C 86.2 H 4.92 Gef. C 85.8 H 4.92

*4.10-Dioxo-1-methyl-3a-[1-phenyl-äthyl]-5-phenyl-1.3a.4.10-tetrahydro-indeno[2'.1':2.3]cyclopenta[1.2-c]pyrazol (11?)*: 0.5 g **8b** wurden, wie für **4b** beschrieben, bei –15° mit 400 ccm ätherischer *Diazoäthan*-Lösung (aus 45 g Nitrosoäthylharnstoff) umgesetzt. Nach ca. 24 Stdn.

wurde der hellbraune Niederschlag abfiltriert (Filtrat s. unten). Ausb. 0.35 g (60%), Zers.-P. 110° (Verpuffung). Das Produkt hielt sich bei Raumtemp. nur kurze Zeit. Zur Analyse diente das Rohprodukt.

$C_{28}H_{22}N_2O_2$  (418.5) Ber. C 80.4 H 5.26 N 6.7 Gef. C 79.9 H 5.27 N 6.5

Das Filtrat wurde eingengt und gab beim Aufkochen mit wenig Äthanol und Abkühlen 0.15 g (18%) gelbe Kristalle vom Schmp. 165--166°, vermutlich *3-Äthoxy-2-methyl-4-phenyl-1-[1-phenyl-äthyl]-fluorenol*.

$C_{30}H_{26}O_2$  (418.5) Ber. C 86.4 H 6.46 Gef. C 86.1 H 6.22

### c) Versuche mit Phenyl Diazomethan

*4.10-Dioxo-3.3a.5-triphenyl-3.3a.4.10-tetrahydro-indeno[1'.2':5.1]cyclopenta[1.2-c]pyrazol* (**14**): Zur Suspension von 4.0 g **3** in 200 ccm Benzol gab man unter Rühren eine aus 10 g 1-Nitroso-3-nitro-1-benzyl-guanidin hergestellte<sup>12)</sup> ätherische *Phenyldiazomethan*-Lösung. Nach ca. 1 Stde. hatte sich die zunächst dunkelviolette Masse aufgehellt. Man rührte noch 3 Stdn. und filtrierte dann die hellgelben Kristalle von **14** ab. (Filtrat s. folgenden Versuch.) Ausb. 2.5 g (85%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 160–162° (verlustreich aus Petroläther). Zur Analyse diente das Rohprodukt.

$C_{31}H_{20}N_2O_2$  (452.5) Ber. C 82.3 H 4.42 N 5.97 Gef. C 83.0 H 4.69 N 5.64

*8-Oxo-1.3.3'-triphenyl-8H-spiro[cyclopent[a]inden-2.2'-oxiran]* (**15**): Das Filtrat von **14** (s. vorstehenden Versuch) wurde i. Vak. eingengt. Es hinterließ ein rotes Öl, das noch Phenyldiazomethan enthielt. Erwärmen mit etwas Methanol und Anreiben ergab hellgelbe Kristalle vom Schmp. 288–290°. Ausb. 0.5 g (18%).

$C_{31}H_{20}O_2$  (424.5) Ber. C 87.7 H 4.71 Gef. C 87.6 H 5.03

*4.10-Dioxo-3.3a.5-triphenyl-1.3a.4.10-tetrahydro-indeno[1'.2':5.1]cyclopenta[1.2-c]pyrazol* (**16**): Beim Versuch, **14** aus Äthanol umzukristallisieren, isomerisierte es sich zum *12-Pyrazolin* **16**. Ausb. quantitativ. Gelbe Kristalle vom Schmp. 220°.

$C_{31}H_{20}N_2O_2$  (452.5) Ber. C 82.3 H 4.42 N 5.97 Gef. C 82.2 H 4.44 N 6.08

*N-Acetyl*derivat von **16**: Aus **16** oder **14** mit *Acetylchlorid*, wie beim Diacetylderivat von **13** beschrieben (S. 180). Aus der rot gewordenen Lösung erhielt man durch Einengen i. Vak. und Umkristallisieren aus Äthanol in ca. 90proz. Ausb. farblose Kristalle vom Schmp. 224°.

$C_{33}H_{22}N_2O_3$  (494.5) Ber. C 80.2 H 4.46 N 5.67 Gef. C 80.1 H 4.49 N 5.71

*3-Hydroxy-1.2.4-triphenyl-fluorenol* (**17**): 5.0 g **14** wurden mit 20 ccm frisch dest. Tetralin rasch zum Sieden erhitzt. Die  $N_2$ -Entwicklung war nach ca. 30 Min. beendet, doch erhitzte man insgesamt ca. 90 Min. unter Rückfluß. Zu der auf ca. 70° abgekühlten Lösung gab man vorsichtig unter Rühren allmählich 200 ccm Petroläther. Nach kurzer Zeit, eventuell Anreiben, schieden sich lange gelbe Nadeln aus (Kühlschrank!), Ausb. 3.3 g (70%), Schmp. 295°.

$C_{31}H_{20}O_2$  (424.5) Ber. C 87.7 H 4.71 Gef. C 87.6 H 4.66

*Acetyl*derivat von **17**: Aus 0.5 g **17** und 15 ccm *Acetanhydrid*, wie für **6** beschrieben (S. 179). Ausb. 0.35 g (63%) gelbe Nadeln vom Schmp. 252--254° (aus Äthanol/Kohle).

$C_{33}H_{22}O_3$  (466.5) Ber. C 85.0 H 4.75 Gef. C 85.1 H 4.77

*Benzoyl*derivat von **17**: Aus 0.5 g **17** in Aceton mit *Benzoylchlorid*, wie bei **6** beschrieben (S. 179). Ausb. 0.3 g (50%) grünlichgelbe Kriställchen, Schmp. 266–267° (aus Äthanol).

$C_{38}H_{24}O_3$  (510.6) Ber. C 86.3 H 4.50 Gef. C 86.2 H 4.61

*3-Methoxy-1.2.4-triphenyl-fluorenon (Methyläther von 17)*: Zur Suspension von 1.0 g **17** in 20 ccm Methanol gab man unter Rühren 50 ccm ätherische *Diazomethan*-Lösung (aus 5 g Nitrosomethylharnstoff). Nach 1 Stde. wurde der Niederschlag abfiltriert. Ausb. 1.0 g (98%) gelbe Nadeln vom Schmp. 277° (aus n-Butanol).

$C_{32}H_{22}O_2$  (438.5) Ber. C 87.3 H 5.16 Gef. C 87.5 H 5.21

*Ringerweiterung des 17-Methyläthers zum 3.9- (oder 3.10)-Dimethoxy-1.2.4-triphenyl-phenanthren (18)*: Zur Suspension von 0.5 g des vorstehenden *Methyläthers* in Äther und wenig Methanol gab man 50 ccm ätherische *Diazomethan*-Lösung (aus 5 g Nitrosomethylharnstoff) und ließ nach Aufhören der  $N_2$ -Entwicklung noch ca. 48 Stdn. lose verkorkt stehen. Beim Einengen erhielt man hellgelbe Kriställchen. Ausb. 0.4 g (80%), Schmp. 210° (aus Methanol).

$C_{34}H_{26}O_2$  (466.6) Ber. C 87.0 H 5.57 Gef. C 87.5 H 5.37

[307/69]

---