

Alexander Schönberg und Erich Singer

1.2.3-Tricarbonylverbindungen, VII<sup>1)</sup>

## Über die Einwirkung von Diphenyldiazomethan und 9-Diazo-fluoren auf cyclische 1.2.3-Tricarbonylverbindungen, ihre Hydrate und Halbacetale

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin  
(Eingegangen am 2. November 1971)

Die Einwirkung von Diphenyldiazomethan (**13**) und 9-Diazo-fluoren (**14**) auf die cyclischen 1.2.3-Tricarbonylverbindungen **5–8** in 1.2-Dimethoxy-äthan führt zur Bildung von Äthylenoxiden des Typs A oder von 1.3-Dioxolen des Typs B. A und B sind Valenzisomere. Indantrion-(1.2.3) (**5**) und Alloxan (**6**) liefern mit **13** bei Gegenwart von Methanol (Methylhalbacetal-Bildung) Benzophenondimethylacetal (**31**) sowie Hydrindantin (**21**) bzw. Alloxanthin (**22**). **13** reagiert mit den Hydraten **1** und **2** unter Bildung von Benzophenon und Hydrindantin (**21**) bzw. Alloxanthin (**22**), 9-Diazo-fluoren reagiert analog (Fluorenon-Bildung neben **21** bzw. **22**).

### Reactions of Diphenyldiazomethane and 9-Diazo fluorene with Cyclic 1.2.3-Tricarbonyl Compounds, their Hydrates and their Semiacetals

The interaction of diphenyldiazomethane (**13**) and of 9-diazo fluorene (**14**) with the cyclic 1.2.3-tricarbonyl compounds **5–8** in 1.2-dimethoxyethane solution furnishes epoxides of type A or 1.3-dioxoles of type B. A and B are valence isomers. 1.2.3-Indantrione (**5**) and alloxan (**6**) react with **13** in the presence of methanol (formation of semiacetals) to yield benzophenone dimethylacetal together with hydrindantin (**21**) and alloxanthine (**22**), respectively. **13** reacts with the hydrates **1** and **2** to yield benzophenone together with hydrindantin (**21**) and alloxanthine (**22**), respectively, whereas 9-diazo fluorene reacts analogously to produce fluorenone in addition to **21** and **22**, respectively.

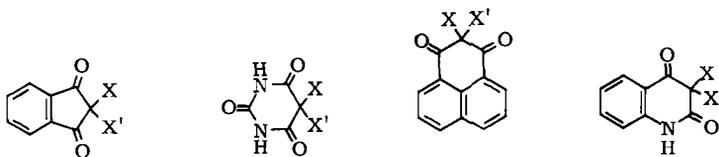
Im Rahmen unserer Arbeiten zum reaktiven Verhalten von hydratbildenden, cyclischen 1.2.3-Tricarbonylverbindungen haben wir die Einwirkung von Diphenyldiazomethan (**13**) und 9-Diazo-fluoren (**14**) auf die Tricarbonylverbindungen **5–8**, auf die entsprechenden Halbacetale **9–12** sowie auf die Hydrate **1–4** untersucht.

Wie schon in früheren Arbeiten<sup>2)</sup> beschrieben, wurden die Tricarbonylverbindungen **5–8** ausgehend von den Hydraten **1–4** durch Entwässerung mit Hilfe von Molekularsieb 3 Å<sup>3)</sup> in 1.2-Dimethoxy-äthan als Lösungsmittel dargestellt.

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: A. Schönberg und M. Mamluk, Chem. Ber. 105, 1562 (1972).

<sup>2)</sup> A. Schönberg und E. Singer, <sup>2a)</sup> Chem. Ber. 103, 3871 (1970), <sup>2b)</sup> 104, 160 (1971).

<sup>3)</sup> Molekularsieb 3 Å, Produkt der Firma E. Merck, Darmstadt. Zur Anwendung vgl. Firmenschrift „Molekularsiebe Merck zum Trocknen von organischen Lösungsmitteln“.



1 X = X' = OH

2

3

4

5 XX' = =O

6

7

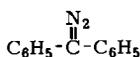
8

9 X = OH,  
X' = OCH<sub>3</sub>

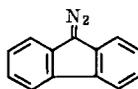
10

11

12



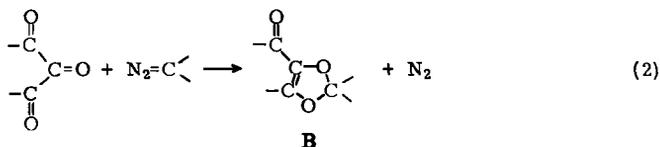
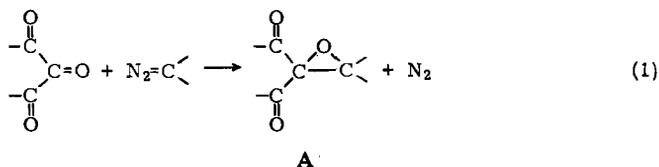
13



14

### Umsetzungen der Diaryldiazomethane mit den Tricarbonylverbindungen 5–8

Cyclische 1.2.3-Tricarbonylverbindungen, wie auch *o*-Chinone, können mit Diaryldiazomethanen in zweierlei Weise reagieren.



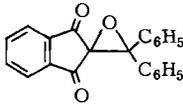
Entweder entstehen nach Schema (1) Epoxide vom Typ **A** oder nach Schema (2) 1.3-Dioxole vom Typ **B**. Nach unserer Kenntnis ist es bisher *nicht* gelungen, beide Typen aus den gleichen Ausgangsstoffen nach (1) und (2) herzustellen oder sie ineinander umzulagern. Trotzdem sind **A** und **B** sowie analoge Verbindungen aus 1.2-Diketonen Valenzisomere, worauf bisher noch nicht hingewiesen zu sein scheint. Die beim Diazomethan selbst oder bei monosubstituierten Diazomethanen aufgefundene dritte Reaktionsmöglichkeit, die Ringerweiterung durch Insertion (Homologisierung)<sup>4)</sup>, ist mit Diaryldiazomethanen, soweit wir feststellen konnten, noch nicht beobachtet worden.

Die Einwirkung von Diphenyldiazomethan (**13**) auf Triketohydrinden (**5**) liefert nach Schema (1) das Epoxid **15**<sup>5)</sup>. Epoxide vom Typ **A** wurden auch bei der Einwirkung

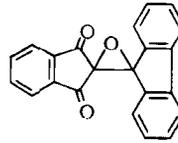
<sup>4)</sup> C. D. Gutsche, in R. Adams, Organic Reactions, Bd. 8, S. 364, John Wiley & Sons, Inc., New York 1954.

<sup>5)</sup> A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. **96**, 3328 (1963).

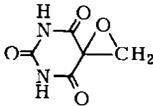
von Diazomethan auf **6** und auf **7** beobachtet; es entstanden die Verbindungen **17**<sup>6)</sup> und **18**<sup>7)</sup>. Überraschend ist, daß bei Umsetzungen von Diazoäthan oder Phenyl-diazomethan mit **7** nach Schema (2) die 1.3-Dioxole **19** bzw. **20** gebildet werden<sup>8)</sup>.



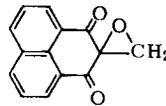
15



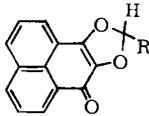
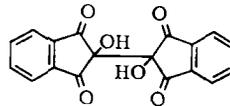
16



17



18

19: R = CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{C=O}} = 1637/\text{cm}$ 20: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  $\nu_{\text{C=O}} = 1634/\text{cm}$ 

21

Wir haben nun die Einwirkung von 9-Diazo-fluoren (**14**) auf Triketohydrinden (**5**) untersucht. Diese Reaktion ist bei Raumtemperatur überaus heftig und liefert keine reinen Produkte. Erst bei Temperaturen um  $-50^\circ$  konnten wir ein einheitliches, analysenreines Produkt, für das wir die Struktur **16** vorschlagen, gewinnen. Als Nebenprodukt erhielten wir gelegentlich etwas Hydrindantin (**21**). Unser Strukturvorschlag **16** stützt sich auf die Analogie zu **15** als dem Einwirkungsprodukt von Diphenyl-diazomethan (**13**) auf **5**, auf das IR-Spektrum<sup>9)</sup> von **16**, das im Carbonylgruppen-Bereich eine aufgespaltene Bande bei 1720 und 1750/cm zeigt, sowie auf das Massenspektrum von **16**. Die aufgespaltene Carbonylbände ist für ein 2.2-disubstituiertes Indandion-(1.3)-Derivat charakteristisch<sup>10)</sup>. Das Massenspektrum<sup>11)</sup> von **16** (Tab. 1) enthält ein Signal bei  $m/e$  268 mit relativ hoher Intensität (60%), das einem Fragment

6) F. Arndt, B. Eistert und W. Ender, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 44 (1929).

7) 7a) Dissertation W. Eifler, S. 42, auf Veranlassung von B. Eistert, Univ. Saarbrücken 1964.

7b) B. Eistert, W. Eifler und O. Ganster, Chem. Ber. **102**, 1988 (1969). 7c) Vgl. I. c. 12), S. 772.

8) Vgl. I. c. 7a), S. 49 und 51, sowie I. c. 7b).

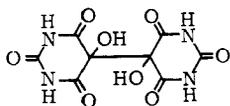
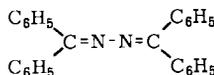
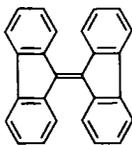
9) Die IR-Spektren wurden in Kaliumbromid mit einem Leitz-Unicam Sp 200 G gemessen.

10) Vgl. dazu I. c. 2b), dort weitere Literaturstellen.

11) Die Massenspektren wurden mit dem MS 9 der Firma AEI bei 70 eV und unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Die Zahlen in Klammern hinter den  $m/e$ -Werten geben die Intensitäten in % an. Dabei wurden nur Signale mit Intensitäten über 10% einschließlich der Isotopenpeaks oder solche berücksichtigt, die für die Diskussion wichtig sind. Die Einlaßtemperatur ist bei jedem Spektrum angegeben.

[M-2 CO]<sup>+</sup> zugeordnet werden kann. Ein derartiges Bruchstück kann auf einfache Weise nur aus einem Epoxid vom Typ **A** mit zwei Carbonylgruppen und nicht aus einem 1.3-Dioxol vom Typ **B** mit einer Carbonylgruppe entstehen.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung der beiden Diaryldiazomethane **13** und **14** auf Alloxan (**6**). Hier fanden wir bei der Reaktion mit Diphenyldiazomethan (**13**) Benzophenon und Benzophenon-azin (**23**) sowie bei der Reaktion mit 9-Diazo-fluoren (**14**) Bifluorenyliden-(9.9') (**24**).

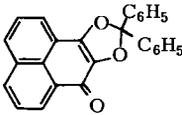
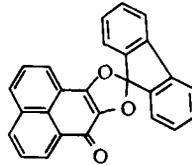
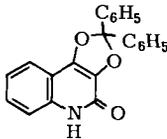
**22****23****24**

Da die Reaktion in beiden Fällen bei Raumtemperatur auffallend stürmisch verläuft, nehmen wir an, daß Alloxan (**6**) die Zersetzung der beiden Diazoverbindungen katalysiert. Die isolierten Reaktionsprodukte **23** und **24** sind als Zersetzungsprodukte, insbesondere bei katalytischen Zersetzungen, der entsprechenden Diaryldiazomethane bekannt<sup>12)</sup>.

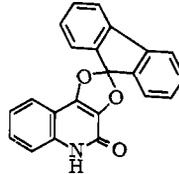
Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Umsetzungen entstanden bei der Einwirkung der Diaryldiazomethane **13** und **14** auf die Tricarbonylverbindungen **7** und **8** unter Stickstoffentwicklung einheitliche Reaktionsprodukte, für die wir die Strukturen **25** bis **28** vorschlagen, gestützt auf die ermittelten Analysenwerte, die IR-Spektren<sup>9)</sup> und die Massenspektren<sup>11)</sup>. Im Falle von **25** und **26** ist die Zuordnung einfach, da die IR-Spektren des Epoxids **18** und der 1.3-Dioxole **19** und **20** bekannt sind<sup>13)</sup>. Während **18** im Carbonylgruppen-Bereich zwei Banden (1709 und 1685/cm) aufweist, haben **19** und **20** jeweils nur eine Bande bei 1637 bzw. 1634/cm<sup>13)</sup>. Unsere Reaktionsprodukte weisen ebenfalls nur *eine* Bande auf und müssen daher die vorgeschlagene 1.3-Dioxol-Struktur vom Typ **B** haben.

<sup>12)</sup> Vgl. *B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall* in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 611 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968, dort weitere Literaturstellen.

<sup>13)</sup> In der bereits mehrfach zitierten Dissertation von *W. Eifler* wird die Lage der Carbonylbanden im Phenalen-System ausführlich diskutiert und durch umfangreiches experimentelles Material belegt. Vgl. dazu die Tabellen auf S. 24 und 43 sowie die Spektren S. 83 ff. Auf die Aufspaltung der Carbonylbande in 2.2-disubstituierten peri-Naphthindandion-(1.3)-Derivaten wurde schon früher hingewiesen. Vgl. dazu *B. Eistert und W. Reiss*, Chem. Ber. **87**, 102 (1954).

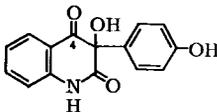
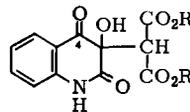
**25** $\nu_{\text{C=O}} = 1636/\text{cm}$ **26** $\nu_{\text{C=O}} = 1632/\text{cm}$ **27**

IR: 1678,  
1640,  
1612/cm

**28**

IR: 1680,  
1640,  
1612/cm

Den Chinisatin-Derivaten **27** und **28** wurde eine 1.3-Dioxol-Struktur **B** zugeordnet, weil in ihren IR-Spektren eine Bande für die Carbonylgruppe an C-4, wie sie im Falle einer Epoxid-Struktur vom Typ **A** vorhanden sein müsste, fehlt. Die C-4-Carbonylgruppe sollte, wie z. B. für **29** und **30** beschrieben<sup>14)</sup>, eine Bande bei etwa 1710/cm verursachen. Die von uns früher beschriebenen Aldol-Addukte an Chinisatin (**8**) zeigen analoge Banden <sup>2a</sup>.

**29****30**

Die Massenspektren der Verbindungen **26** und **28** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Spektren von **25** und **27** werden in anderem Zusammenhang besprochen<sup>15)</sup>. Alle Spektren stehen in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

### Umsetzungen mit den Tricarbonylverbindungen **5**–**8** bei Gegenwart von Methanol

In einer weiteren Versuchsreihe haben wir die Einwirkung der Diaryldiazomethane **13** und **14** auf die Tricarbonylverbindungen **5**–**8** bei Gegenwart geringer Mengen

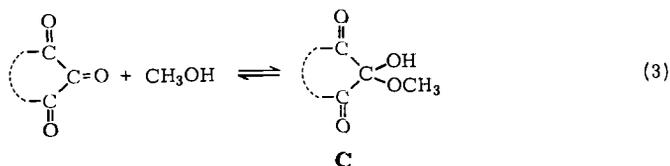
<sup>14)</sup> Th. Kappe, E. Ziegler, E. Reichel-Lender und P. Fritz, Mh. Chem. **100**, 951 (1969).

<sup>15)</sup> Eine Mitteilung über die massenspektrometrischen Fragmentierungen von 1.1-Diphenyl-äthylenoxiden und 2.2-Diphenyl-1.3-dioxolen ist in Vorbereitung.

Tab. 1. Massenspektren<sup>11)</sup> der Verbindungen **16**, **26** und **28** in *m/e*-Werten (rel. Intensitäten)

	<b>16</b> (130°)	<b>26</b> (160°)	<b>28</b> (250°)
M <sup>+</sup>	325 (15)	375 (30)	340 (25)
[M-H] <sup>+</sup>	324 (62)	374 (100)	339 (100)
[M-CO] <sup>+</sup>	296 (52)	373 (6)	338 (19)
		346 (10)	311 (15)
		345 (17)	
[M-2 CO] <sup>+</sup>	268 (60)	318 (10)	283 (4)
	240 (19)		
	239 (53)	289 (10)	
	237 (13)		
		212 (10)	
		195 (12)	
[M <sub>26</sub> -C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O] <sup>+</sup>		194 (81)	
	181 (15)		181 (11)
[C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O] <sup>+</sup>	180 (100)	180 (45)	180 (20)
		173 (11)	
		166 (31)	
	165 (13)	165 (9)	165 (16)
C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	164 (38)	164 (16)	164 (28)
	163 (59)	163 (17)	163 (23)
[M <sub>28</sub> -C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O] <sup>+</sup>			159 (11)
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup>	152 (50)	152 (28)	152 (18)
	151 (24)	151 (10)	151 (9)
	150 (16)		
			146 (11)
[M <sub>16</sub> -C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O] <sup>+</sup>	144 (76)		
		140 (21)	
		139 (83)	
		138 (15)	
	104 (48)		104 (21)
			103 (31)
			92 (16)
			91 (17)
	88 (73)		
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>	76 (82)		

Methanol untersucht. Dabei wurde in 1.2-Dimethoxy-äthan als Lösungsmittel die Tricarbonylverbindung mit Hilfe von Molekularsieb 3 Å<sup>3)</sup> aus dem entsprechenden Hydrat hergestellt und diesem Gemisch meist etwas mehr als die molare Menge Methanol zugesetzt, was in den meisten Fällen eine deutliche Farbaufhellung hervorrief, ursächlich verknüpft mit der Bildung von Halbacetalen des Typs **C** gemäß (3). Solche Halbacetale sind mehrfach, so z. B. im Falle von **7**, in Substanz erhalten und beschrieben worden<sup>16)</sup>.



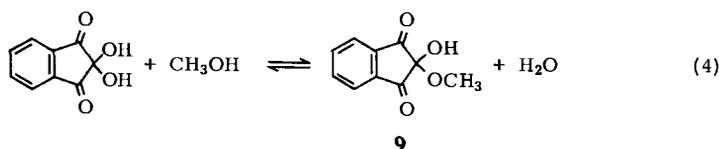
<sup>16)</sup> Vgl. I. c.7a), S. 14.

Die beiden Diaryldiazomethane **13** und **14** wurden nun den so bereiteten Lösungen in fester Form zugesetzt. Die Umsetzungen verliefen unter lebhafter Stickstoffentwicklung.

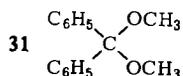
Mit Phenalentrion (**7**) und Chinisatin (**8**) entstanden dabei die gleichen Reaktionsprodukte **25–28** wie bei Abwesenheit von Methanol.

Aus den Umsetzungen des Indantrions-(1.2.3) (**5**) und des Alloxans (**6**) mit Diphenyldiazomethan (**13**) bei Gegenwart von Methanol konnten wir dagegen in beiden Fällen Benzophenon-dimethylacetal (**31**) und daneben Hydrindantin (**21**) bzw. Alloxanthin (**22**) isolieren.

Die Bildung von Benzophenon-acetalen aus Diphenyldiazomethan (**13**) und Alkoholen im Überschuß bei Gegenwart von Ninhydrin (**1**) ist beschrieben<sup>17)</sup>. Dabei entsteht aus **1** ebenfalls Hydrindantin. In methanolhaltigen Ninhydrin-Lösungen spielen vermutlich Gleichgewichte wie z. B. (4) eine Rolle.



Wie die Gleichgewichte (3) und (4) zeigen, könnten in beiden Systemen Halbacetale vom Typ C vorhanden und vermutlich Zwischenprodukte bei der Bildung der isolierten Benzophenon-acetale sein.



Mit 9-Diazo-fluoren (**14**) reagieren die Halbacetale **9** und **10** dagegen *nicht* unter Acetalbildung. Über die Struktur der in diesen beiden Fällen erhaltenen Produkte wird in einem anderen Zusammenhang berichtet werden.

### Umsetzungen mit den Hydraten 1–4

In einer dritten Versuchsreihe untersuchten wir die Einwirkung von Diphenyldiazomethan (**13**) und 9-Diazo-fluoren (**14**) auf die Hydrate **1–4** in 1,2-Dimethoxyäthan als Lösungsmittel. Dabei erhielten wir mit Phenalentrion-hydrat (**3**) und Chinisatin-hydrat (**4**) wiederum die 1,3-Dioxole **25–28**.

Ganz anders verliefen die (lebhaften) Reaktionen mit Ninhydrin (**1**) und Alloxanhydrat (**2**). In diesen Fällen konnten wir aus den Reaktionsgemischen Hydrindantin (**21**) bzw. Alloxanthin (**22**) sowie das der jeweils eingesetzten Diazoverbindung entsprechende Keton isolieren; Fluorenol wurde direkt und Benzophenon als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bestimmt.

Die besonders leicht verlaufende Überführung der Diazo- in die entsprechende Carbonylverbindung in diesen Fällen ist bemerkenswert, da zwar Diphenyldiazomethan (**13**) durch Luftsauerstoff eine Autoxydation zu Benzophenon erleidet<sup>18)</sup>, das stabilere 9-Diazo-fluoren (**14**) jedoch nur durch starke Oxydationsmittel in Fluorenol übergeführt wird. So entsteht

<sup>17)</sup> A. Schönberg, E. Singer und K. Junghans, Liebigs Ann. Chem. **711**, 98 (1968).

<sup>18)</sup> H. Staudinger, E. Anthes und F. Pfenniger, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1928 (1916).

das Keton durch Einwirkung von Perbenzoesäure<sup>19)</sup> und als Nebenprodukt durch Einwirkung von Diaroylperoxiden<sup>20)</sup> auf 9-Diazo-fluoren. Beide Diazoverbindungen werden auch durch Ozon in die Ketone übergeführt<sup>21)</sup>.

### Diskussion der Ergebnisse

Die untersuchten Tricarbonylsysteme lassen sich hinsichtlich ihres reaktiven Verhaltens bei Umsetzungen mit Diaryldiazomethanen in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe enthält Verbindungen mit dem Phenalen- und dem Chinolin-System. Diese Systeme reagieren mit den Diaryldiazomethanen **13** und **14** sowohl in Form der Tricarbonylverbindungen **7** und **8**, als auch ihrer Hydrate **3** und **4** oder ihrer Halbacetale **11** und **12** unter Bildung der entsprechenden 1.3-Dioxole vom Typ **B**, vgl. Schema (2). Die 1.3-Dioxol-Bildung erfordert im Übergangszustand eine genügende, symmetrische Annäherung des Kohlenstoffatoms der Diazoverbindung an die beiden Sauerstoffatome der Carbonylgruppen. Diese Annäherung ist nur möglich, wenn das 1.2-Dicarbonylsystem eine *syn*-Konformation (wie z. B. in Fünfring- oder Sechsringsystemen) und einen genügend kurzen O...O-Abstand hat. Deshalb ist unseres Wissens eine 1.3-Dioxol-Bildung mit Fünfring-1.2-dicarbonylverbindungen trotz fixierter *syn*-Konformation noch *nicht* beobachtet worden. Das gilt auch für die untersuchten 1.2.3-Tricarbonylverbindungen. Das reaktive Verhalten der Verbindungen der zweiten Gruppe mit dem Indan- bzw. Alloxan-System ist dagegen vielfältiger. Hier spielen auch die Reaktivitäts-Unterschiede der beiden eingesetzten Diaryldiazomethane eine größere Rolle.

Auf die Entstehung der Diarylketone neben Hydrindantin (**21**) bzw. Alloxanthin (**22**) bei der Einwirkung der Diaryldiazomethane **13** und **14** auf die Hydrate **1** und **2** sei besonders hingewiesen<sup>22)</sup>. Wir fassen diese Umsetzungen als Übertragung von Hydroxylgruppen der Hydrate auf das Kohlenstoffatom der Diazoverbindungen auf und weisen auf die Analogie zur Bildung von Benzophenonacetalen neben **21** bzw. **22** bei der Einwirkung von **13** auf die Halbacetale **9** und **10** hin. In diesen Fällen wird die Methoxygruppe vom Halbacetal auf das Kohlenstoffatom der Diazoverbindung übertragen.

Auffällig ist, daß die Acetalbildung nur mit Diphenyldiazomethan und nicht auch mit 9-Diazo-fluoren eintritt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Frau Dr. *U. Faass* für die Ausführung der Analysen und Herrn Dr. *H. Bethke* für die Aufnahme der Massenspektren. Unser besonderer Dank gilt Fräulein *H. Pannier* für ihre Mitarbeit bei der Ausführung der Versuche.

<sup>19)</sup> *A. Schönberg, W. I. Awad und N. Latif, J. chem. Soc. [London] 1951, 1368.*

<sup>20)</sup> *H. Lind und E. Fahr, Tetrahedron Letters [London] 1966, 4505.*

<sup>21)</sup> *A. M. Raeder, P. S. Bailey und H. M. White, J. org. Chemistry 30, 784 (1965).*

<sup>22)</sup> Zur Oxydation von **13** und **14** vgl. l. c. 18-21).

## Beschreibung der Versuche

Das verwendete handelsübliche 1,2-Dimethoxy-äthan (Dimethylglykol)<sup>23)</sup>, im folgenden mit DMG bezeichnet, wurde durch Filtrieren über eine mit Molekularsieb 3 Å<sup>3)</sup> und Aluminiumoxid, neutral<sup>24)</sup>, beschickte Säule entwässert und gereinigt<sup>3)</sup>. Alle Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert.

### Versuche mit Indantrion-1.2.3 (5), dem Halbacetal 9 und dem Hydrat 1

#### Einwirkung von Diphenyldiazomethan (13)

a) auf das Triketon 5: 1.78 g (0.01 Mol) *Ninhydrin* (1)<sup>25)</sup> in 30 ccm DMG wurden mit ca. 25 ccm Molekularsieb 3 Å<sup>3)</sup> im festverschlossenen Kolben bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 48 Stdn. versetzte man die rotviolett gewordene, meistens rotviolette Kristalle von 5 enthaltende Lösung mit 1.94 g (0.01 Mol) *Diphenyldiazomethan* (13). Lebhaftige Gasentwicklung! Nach weitgehender Entfärbung wurde filtriert, das Molekularsieb mit DMG gewaschen und die vereinigten Filtrate i. Vak. zur Trockne gebracht. Den Rückstand vertrieb man mit Benzol, filtrierte, wusch mit Äther und erhielt so 2.88 g (88%) *2,2'-Epoxy-2-diphenylmethyl-indandion-(1.3)* (15). Mischprobe mit authent. Material<sup>5)</sup>.

b) auf das Halbacetal 9: Ein Gemisch aus 1, DMG und Molekularsieb, hergestellt wie unter a), wurde nach 48 Stdn. mit 0.8 ccm *Methanol* versetzt. Entfärbung! Dann gab man 1.94 g (0.01 Mol) 13 zu. Lebhaftige Gasentwicklung! Nach weitgehender Entfärbung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit siedendem Methanol ausgezogen, aus dem 2.23 g (98%) *Benzophenon-dimethylacetal* (31) kristallisierten. Mischprobe mit authent. Material! Den in Methanol unlöslichen Rückstand des Auszuges kristallisierte man aus siedendem Eisessig um. 1.45 g (90%) *Hydrindantin* (21), Mischprobe mit authent. Material.

c) auf das Hydrat 1: Die Lösung von 1.78 g (0.01 Mol) *Ninhydrin* (1) in 30 ccm DMG wurde mit 1.94 g (0.01 Mol) 13 versetzt. Nach 3 Tagen brachte man das schwach rote Reaktionsgemisch i. Vak. zur Trockne, zog den Rückstand dreimal mit Benzin (90–100°) aus und kristallisierte den dabei verbliebenen Rückstand aus Eisessig um. 0.75 g (47%) *Hydrindantin* (21), Mischprobe und IR-Vergleich mit authent. Material. Die vereinigten Benzinfiltrate wurden i. Vak. zur Trockne gebracht und mit einer äthanol. *2,4-Dinitrophenylhydrazin*-Lösung behandelt. 0.40 g (11%) *Benzophenon-[2,4-dinitrophenylhydrazon]* aus Äthanol, Mischprobe mit authent. Material. Bei einem Ansatz mit 0.02 Mol 1 und 0.01 Mol 13 erhielten wir 1.60 g (50%) 21 und 0.70 g (19%) *Benzophenon-[2,4-dinitrophenylhydrazon]*. Die Reaktionslösung war in diesem Fall bereits nach 12 Stdn. entfärbt.

#### Einwirkung von 9-Diazo-fluoren (14)

a) auf das Triketon 5: 1.78 g (0.01 Mol) *Ninhydrin* (1) in 30 ccm DMG wurden mit ca. 25 ccm Molekularsieb 3 Å<sup>3)</sup> versetzt. Nach 48 Stdn. im festverschlossenen Kolben bei Raumtemperatur war die Lösung rotviolett und enthielt meistens rotviolette Kristalle von 5. Man kühlte in einem Methanol/Kohlensäure-Bad (Dewar-Gefäß) ab und versetzte mit 1.92 g (0.01 Mol) *9-Diazo-fluoren* (14). Der Reaktionskolben, nur mit dem Boden in das Kühlmedium eintauchend, blieb 2 Tage stehen und erreichte langsam Raumtemperatur. Den entstandenen gelben Niederschlag löste man in DMG, filtrierte und brachte das Filtrat i. Vak. zur Trockne. Der gelbe Rückstand wurde in DMG an Aluminiumoxid, neutral<sup>24)</sup>, chromatographiert. Man eluierte mit einem Benzin (60–70°)/Chloroform-Gemisch und

<sup>23)</sup> Produkt der Firma Dr. Th. Schuchardt, München.

<sup>24)</sup> Aluminiumoxid, neutral, für Säulenchromatographie der Firma Riedel-de Haën, Seelze.

<sup>25)</sup> *Ninhydrin* zur Analyse der Firma E. Merck, Darmstadt.

erhielt rosa-gelbliche Kristalle vom Schmp. 153–154°. 1.93 g (60%) 9.9'-Epoxy-9-[1.3-dioxoindanyl-(2)]-fluoren (**16**).

$C_{22}H_{12}O_3$  (324.2) Ber. C 81.47 H 3.73 Gef. C 81.58 H 3.84

b) auf das Hydrat **1**: Die Lösung von 1.78 g (0.01 Mol) *Ninhydrin* (**1**) in 30 ccm DMG wurde mit 1.92 g (0.01 Mol) **14** versetzt. Nach 3 Tagen (Raumtemperatur) brachte man i. Vak. zur Trockne und zog den Rückstand dreimal mit siedendem Benzin (90–100°) aus. Der verbleibende Rückstand lieferte aus Eisessig 0.68 g (42%) *Hydrindantin* (**21**). Mischprobe und IR-Vergleich mit authent. Material. Die vereinigten Benzinfiltrate brachte man i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den Rückstand aus wenig Äthanol um. 1.14 g (63%) *Fluorenon*. Mischprobe mit authent. Material.

### Versuche mit Alloxan (**6**), dem Halbacetal **10** und dem Hydrat **2**

#### Einwirkung von Diphenyldiazomethan (**13**)

a) auf die Tricarbonylverbindung **6**: 1.60 g (0.01 Mol) *Alloxanhydrat* (**2**)<sup>26)</sup> wurden in 30 ccm DMG suspendiert, mit ca. 25 ccm Molekularsieb 3 Å<sup>3)</sup> versetzt und 48 Stdn. festverschlossen bei Raumtemperatur stehengelassen. Zugabe von 1.94 g (0.01 Mol) **13** verursachte lebhaft Gasentwicklung. Nach mehreren Tagen wurde filtriert und aus dem Rückstand durch Auslesen 1.30 g (91%) *Alloxanthin* (**22**) isoliert. Mischprobe mit authent. Material. Das Filtrat brachte man i. Vak. zur Trockne. Der schmierige Rückstand wurde mit siedendem Äthanol ausgezogen. Aus dem Auszug kristallisierten 0.40 g (22%) *Benzophenon-azin* (**23**) und nach Umsetzung des Filtrats mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin 0.60 g (17%) *Benzophenon-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]*. Beide wurden durch Mischprobe mit authent. Material identifiziert.

b) auf das Halbacetal **10**: Ein Gemisch aus **2**, DMG und Molekularsieb, hergestellt wie unter a), wurde nach 48 Stdn. mit 2 ccm *Methanol* und mit 1.94 g (0.01 Mol) **13** versetzt. Lebhaft Gasentwicklung! Das nahezu entfärbte Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand dreimal mit siedendem Benzin (90–100°) ausgezogen. Aus dem verbleibenden Rückstand konnten durch Umkristallisieren aus Wasser 0.51 g (35%) *Alloxanthin* (**22**) gewonnen werden. Die vereinigten Benzinfiltrate wurden i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. 1.30 g (56%) *Benzophenon-dimethylacetal* (**31**). Mischprobe mit authent. Material.

c) auf das Hydrat **2**: Eine Lösung von 1.60 g (0.01 Mol) *Alloxan-hydrat* (**2**) in 30 ccm DMG wurde mit 1.94 g (0.01 Mol) **13** versetzt. Leichte Gasentwicklung! Nach mehreren Tagen filtrierte man die gelbe Lösung und erhielt als Rückstand 1.25 g (88%) *Alloxanthin* (**22**). Mischprobe mit authent. Material. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin umgesetzt. Man erhielt 0.65 g (18%) *Benzophenon-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]*, Mischprobe mit authent. Material.

#### Einwirkung von 9-Diazo-fluoren (**14**)

a) auf die Tricarbonylverbindung **6**: 1.60 g (0.01 Mol) *Alloxan-hydrat* (**2**), in 30 ccm DMG suspendiert und mit ca. 25 ccm Molekularsieb versetzt, hielt man 48 Stdn. festverschlossen bei Raumtemperatur und gab 1.92 g (0.01 Mol) **14** zu. Lebhaft Gasentwicklung! Nach 2 Tagen wurde filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Aus dem Rückstand der Filtration konnten 0.75 g (53%) *Alloxanthin* (**22**) und aus dem Rückstand des Filtrats durch Umkristallisieren aus Äthanol 0.90 g (55%) *Bifluorenyliden-(9.9')* (**24**) isoliert werden. Beide Verbindungen wurden durch Mischproben mit authent. Material identifiziert.

<sup>26)</sup> Alloxan (Monohydrat) der Firma Dr. Th. Schuchardt, München.

b) auf das Hydrat 2: 1.60 g (0.01 Mol) *Alloxan-hydrat* (2) wurden in 30 ccm DMG suspendiert und mit 1.92 g (0.01 Mol) 14 versetzt. Leichte Gasentwicklung! Nach 48 Stdn. (Raumtemperatur!) filtrierte man 1.10 g (77%) *Alloxanthin* (22) ab. Mischprobe mit authent. Material. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand i. Vak. sublimiert. 1.48 g (82%) *Fluorenon*, Mischprobe mit authent. Material.

### Versuche mit 1.2.3-Trioxo-2.3-dihydro-phenalen (7), dem Halbacetal 11 und dem Hydrat 3

#### Einwirkung von Diphenyldiazomethan (13)

a) auf das Triketon 7: 2.28 g (0.01 Mol) 2.2-Dihydroxy-1.3-dioxo-2.3-dihydro-phenalen (3)<sup>27)</sup> in 30 ccm DMG wurden mit ca. 25 ccm Molekularsieb 3 Å<sup>3)</sup> versetzt. Die Lösung färbte sich rot, und rotes Triketon 7 kristallisierte aus. Nach 24 Stdn. gab man 1.94 g (0.01 Mol) 13 zu. Lebhaftige Gasentwicklung, exotherme Reaktion! Nach 48 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. 1.95 g (52%) rot-orangefarbene Kristalle des 2.3-Diphenylmethylenedioxy-1-oxo-phenalens (25) vom Schmp. 232 bis 234°.

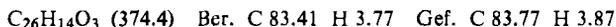


b) auf das Halbacetal 11: Bei einem Ansatz wie unter a) beschrieben, bei dem vor Zugabe der Diazoverbindung 13 etwa 2 ccm *Methanol* zugesetzt wurden, konnten nach gleicher Aufarbeitung 2.45 g (65%) 25 isoliert werden. Mischprobe.

c) auf das Hydrat 3: Bei einem Ansatz wie unter a) beschrieben, jedoch ohne Molekularsieb, konnten nach gleicher Aufarbeitung 2.98 g (79%) 25 isoliert werden.

#### Einwirkung von 9-Diazo-fluoren (14)

a) auf das Triketon 7: 2.28 g (0.01 Mol) 3<sup>27)</sup> in 30 ccm DMG wurden mit ca. 25 ccm Molekularsieb 3 Å<sup>3)</sup> versetzt. Die Lösung färbte sich rot, und rotes Triketon 7 kristallisierte aus. Nach 24 Stdn. gab man 1.92 g (0.01 Mol) 14 zu. Heftige Gasentwicklung, exotherme Reaktion! Nach 4 Tagen (Raumtemperatur!) wurde filtriert; der Rückstand lieferte aus Toluol 1.80 g (48%) rot-orangefarbene Kristalle des 2.3-Fluorenylidendioxy-1-oxo-phenalens (26) vom Schmp. 216–218°.



b) auf das Halbacetal 11: Bei einem Ansatz wie unter a) beschrieben, bei dem vor der Diazoverbindung 14 etwa 2 ccm *Methanol* zugesetzt wurden, konnten nach gleicher Aufarbeitung 1.65 g (44%) 26 isoliert werden. Mischprobe und IR-Vergleich.

c) auf das Hydrat 3: Bei einem Ansatz wie unter a) beschrieben, jedoch ohne Molekularsieb, konnten nach gleicher Aufarbeitung 1.55 g (41%) 26 isoliert werden. Mischprobe und IR-Vergleich.

### Versuche mit Chinisatin (8), dem Halbacetal 12 und dem Hydrat 4

#### Einwirkung von Diphenyldiazomethan (13)

a) auf die Tricarbonylverbindung 8: 1.93 g (0.01 Mol) *Chinisatin-hydrat* (4)<sup>28)</sup>, in 30 ccm DMG suspendiert und mit ca. 25 ccm Molekularsieb 3 Å<sup>3)</sup> versetzt, ließ man 2 Tage festverschlossen bei Raumtemperatur stehen und gab dann 1.94 g (0.01 Mol) 13 zu. Lebhaftige Gasentwicklung! Nach 12 Stdn. war die Lösung farblos und wurde filtriert. Man brachte das Filtrat i. Vak. zur Trockne und kristallisierte die vereinigten Rückstände aus viel DMG

<sup>27)</sup> Zur Darstellung von 3 hat sich das in der Dissertation, *W. Eifler*, Univ. Saarbrücken 1964, S. 111, beschriebene Verfahren besonders bewährt.

<sup>28)</sup> *Th. Kappe, E. Lender und E. Ziegler*, *Mh. Chem.* **99**, 2157 (1968).

um. 2.40 g (70%) farblose Kristalle des 3.4-Diphenylmethylenedioxy-chinolons-(2) (**27**) vom Schmp. 288–289°.

$C_{22}H_{15}NO_3$  (341.4) Ber. C 77.41 H 4.43 N 4.10 Gef. C 77.36 H 4.55 N 4.10

b) auf das Halbacetal **12**: Bei einem Ansatz wie unter a) beschrieben, bei dem vor der Diazoverbindung **13** etwa 5 ccm *Methanol* zugesetzt wurden, erhielten wir 2.83 g (83%) **27**. Mischprobe und IR-Vergleich.

c) auf das Hydrat **4**: Bei einem Ansatz wie unter a) beschrieben, jedoch ohne Molekularsieb, konnten nach gleicher Aufarbeitung 2.65 g (78%) **27** isoliert werden. Mischprobe und IR-Vergleich.

#### Einwirkung von 9-Diazo-fluoren (**14**)

a) auf die Tricarbonylverbindung **8**: 1.93 g (0.01 Mol) *Chinisatin-hydrat* (**4**)<sup>28)</sup>, in 30 ccm DMG suspendiert und mit ca. 25 ccm Molekularsieb 3 Å<sup>3</sup>) versetzt, ließ man zwei Tage festverschlossen stehen und gab dann 1.92 g (0.01 Mol) **14** zu. Heftige Gasentwicklung! Nach 24 Stdn. wurde filtriert und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. 3.15 g (93%) farblose Kristalle des 3.4-Fluorenylidendioxy-chinolons-(2) (**28**) vom Schmp. 256–258°.

$C_{22}H_{13}NO_3$  (339.3) Ber. C 77.87 H 3.86 N 4.13 Gef. C 77.83 H 3.96 N 4.07

b) auf das Halbacetal **12**: Bei einem Ansatz wie unter a) beschrieben, bei dem vor der Diazoverbindung **14** etwa 5 ccm *Methanol* zugesetzt wurden, konnten nach gleicher Aufarbeitung 2.50 g (74%) **28** isoliert werden. Mischprobe und IR-Vergleich.

c) auf das Hydrat **4**: Bei einem Ansatz wie unter a) beschrieben, jedoch ohne Molekularsieb, wurden nach gleicher Aufarbeitung 3.15 g (93%) **28** erhalten. Mischprobe und IR-Vergleich.