

Über die Bildung von 11*H*-Benzo[*b*]fluoren aus (±)-2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion. Zur Kenntnis der Wasserabspaltung aus 1,3-Diolen

Alexander Schönberg* und Mahmoud Mohamed Sidky

Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

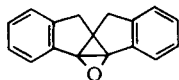
Eingegangen am 19. Februar 1974

Aus (±)-2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion (3) entsteht durch Reduktion in stark saurem Medium in einer Stufe Benzo[*b*]fluoren (4) (Ausbeute 20%), vgl. Schema (1). Acetylchlorid führt das 1,3-Diol 5 in das substituierte Benzo[*b*]fluoren 7 über; Bildungsweise analog (1). Die Wasserabspaltung aus 1,3-Diolen wird diskutiert.

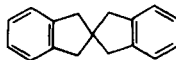
Formation of 11*H*-Benzo[*b*]fluorene from (±)-2,2'-Spirobiindane-1,1'-dione On the Dehydration of 1,3-Diols

Reduction of (±)-2,2'-spirobiindane-1,1'-dione in a strongly acidic medium furnishes benzo[*b*]fluorene in a single step (20% yield) as shown in scheme (1). Treatment of the 1,3-diol 5 with acetyl chloride yields the benzo[*b*]fluorene derivative 7. The formation of 7 is believed to proceed in analogy to scheme (1). The elimination of water from 1,3-diols is discussed.

Leuchs und *Lock*¹⁾ haben (±)-2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion (3) mit amalgamiertem Zink und Salzsäure behandelt. Sie erhielten die Verbindung 1 vom Schmp. 210–211°C neben einer Verbindung C₁₇H₁₂ vom Schmp. 210°C, für die sie keine weiteren Angaben machten, und das bei dieser Clemmensen-Reduktion zu erwartende Produkt 2 vom Schmp. 63°C.



1



2

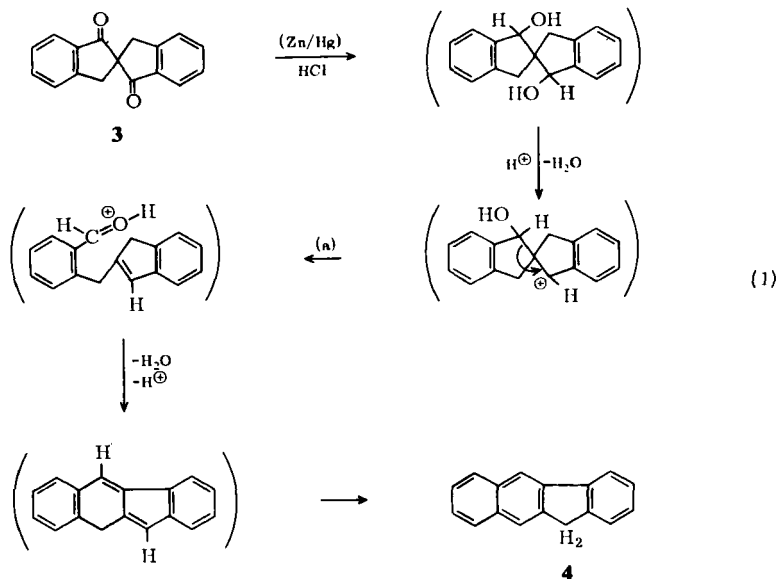
Da die Existenz einer Verbindung der Struktur 1 aus sterischen Gründen unwahrscheinlich ist, haben wir diesen Versuch wiederholt mit dem Ziel, die Struktur von 1 zu überprüfen. Im Gegensatz zu *Leuchs* und *Lock* erhielten wir unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen neben öligem oder verharztem Material nur die von ihnen erwähnte Verbindung C₁₇H₁₂ (Schmp. 208–210°C), Ausbeute 20%.

Eine Verbindung C₁₇H₁₂ vom Schmp. 209°C ist in der Literatur beschrieben²⁾, es handelt sich um Benzo[*b*]fluoren (4). Ein direkter Vergleich erweist die Identität dieser Verbindung mit unserem Produkt.

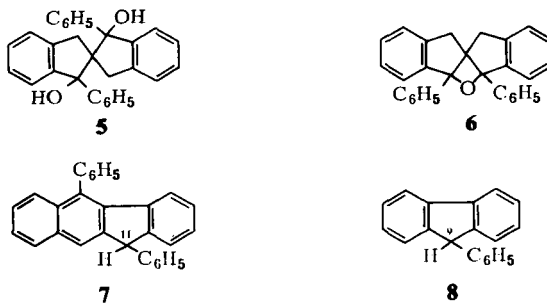
Bei der Reduktion von (±)-2,2'-Spirobiindan-1,1'-dion (3) in stark saurem Medium entsteht also 4, für dessen Bildung wir folgenden Mechanismus vorschlagen:

¹⁾ *H. Leuchs* und *L. Lock*, Ber. Deut. Chem. Ges. 48, 1432 (1915).

²⁾ *A. Latif* und *G. Soliman*, J. Chem. Soc. 1944, 57.



Um zu prüfen, ob Derivate von Benzo[*b*]fluoren auf analogem Wege zugänglich sind, haben wir die beschriebene Reaktion (1) auf das 1,3-Diol **5** übertragen.



5 ist von Leuchs und Lock¹⁾ durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf **3** dargestellt worden. Wir haben diese Verbindung näher untersucht und gefunden, daß die von den Autoren vorgeschlagene Struktur zweifellos richtig ist (IR: ν_{OH} 3400 cm^{-1} , keine Carbonylbanden; NMR: siehe experimenteller Teil).

Durch Behandlung mit Acetylchlorid erhält man aus **5** eine Verbindung, für die die Autoren die Struktur **6** vorschlugen. Wir erhielten dagegen ein sauerstofffreies Produkt und schlagen dafür die Konstitution **7** vor. Unser Vorschlag stützt sich auf die ermittelten Analysenwerte, das NMR-Spektrum sowie das IR- und Massenspektrum, die damit im Einklang stehen.

Das NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ 5.15 (1H) für das 11-H. Dessen chemische Verschiebung ist vergleichbar mit der von 9-H (δ 4.97) im 9-Phenylfluoren (**8**).

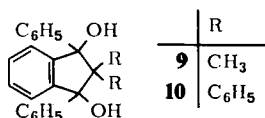
Die aromatischen Wasserstoffatome in **7** verursachen ein Multiplett im Bereich δ 6.83–7.71 (19 H).

Abschließend möchten wir noch auf die präparative Bedeutung unserer Befunde hinweisen. Die Bildung von **4** bzw. **7** aus dem relativ leicht zugänglichen **3** eröffnet einen neuen, präparativ einfachen Zugang in die Reihe der benzanellierten Fluoren-Derivate.

Zur Wasserabspaltung aus 1,3-Diolen

In einem zusammenfassenden Artikel über Oxetane referiert *Searles*³⁾ über die Bildung von Oxetanen aus 1,3-Diolen durch Wasserabspaltung. Dabei vertritt er die Ansicht, daß häufig die Strukturen solcher Verbindungen kritisch zu betrachten sind. Die Tatsache, daß aus **5** bei Wasserabspaltung nicht das Oxetan **6** entsteht, sondern **7**, ist ein Beispiel für die Richtigkeit seiner Einstellung.

Wir möchten darauf hinweisen, daß wir kürzlich⁴⁾ bei **9** und dem angeblichen **10** entgegen früheren Feststellungen^{5,6)} ähnliches beobachtet haben: statt Oxetanbildung Ringaufspaltung unter Bildung eines Benzophenon- bzw. Dihydrobenzofuran-Derivats.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. *E. Singer* für die anregende Diskussion.

Experimenteller Teil

Alle IR-Spektren wurden in KBr mit dem IR 9 der Firma Beckman aufgenommen. Die Massenspektren wurden mit dem 711 der Firma Varian bei 70 eV und unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Die NMR-Spektren wurden in CDCl₃ mit dem HA 100 der Firma Varian bei Raumtemp. gegen TMS als inneren Standard aufgenommen. Die Schmelzpunkte, bestimmt im Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi, sind unkorrigiert.

(±)-2,2'-*Spirobiindan*-1,1'-dion (**3**): 16.0 g Dibenzylmalonylchlorid⁷⁾ wurden bei Raumtemperatur mit etwa 5% wasserfreiem Aluminiumchlorid umgesetzt und nach beschriebenem Verfahren aufgearbeitet. Man erhielt 4.2 g (ca. 30%) farblose Kristalle vom Schmp. 172–174°C (Lit.⁷⁾: 174°C).

NMR: AB-q (J_{AB} 17.3 Hz) δ_{H_A} 3.71, δ_{H_B} 3.17, Ar-H m δ 7.28–7.77 ppm (Protonenverhältnis 2:2:8). – IR: $\nu_{C=O}$ 1700 cm⁻¹. – MS: Molpeak *m/e* 248, ber. für C₁₇H₁₂O₂ 248.3.

Reduktion von 3 durch Zinkamalgame und Salzsäure: Eine Mischung aus 15.0 g Zinkamalgame nach *Clemmensen*⁸⁾, 2 g Spiroverbindung **3** und 30 ml Salzsäure (Wasser/konz. Salzsäure ($d = 1.19$) = 1:2 per Vol.) wurde 40 h unter Rückfluß erwärmt. Man fügte alle 2 h 2 ml konz. Salzsäure hinzu, wobei sich lebhaft Wasserstoff entwickelte.

Beim Abkühlen erstarrte die gelbe, ölige organische Phase zu einer halbfesten braunen Masse, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Beim Digerieren mit

3) *S. Searles jr.* in *Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings*, Bd. 2, S. 1035, Hrsg. *A. Weissberger*, Interscience Publishers, Inc., New York 1964.

4) *A. Schönberg* und *M. Mamluk*, *Chem. Ber.* **106**, 849 (1973).

5) *T. A. Geissman* und *V. Tulagin*, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 3352 (1941).

6) *R. Moubasher*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 3245 (1951).

7) *H. Leuchs* und *D. Radulescu*, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **45**, 189 (1912).

8) *Er. Clemmensen*, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **46**, 1837 (1913), und **47**, 681 (1914).

heißem Benzin (90–100°C) verblieb ein fester Rückstand, der aus Benzin (90–100°C) umkristallisiert wurde. 0.4 g (22%) Benzo[*b*]fluoren (**4**) in farblosen Blättchen vom Schmp. 208 bis 210°C (Lit.²): 209°C), identifiziert durch Mischprobe, Vergleich der IR-Spektren und DC mit authent. Material².

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 3: Zu 50 ml einer ätherischen Phenylmagnesiumbromid-Lösung aus 0.73 g Magnesium und 4.71 g Brombenzol gab man eine Lösung von 2.48 g **3** in 30 ml heißem Benzol, kochte 4 h unter Rückfluß, ließ über Nacht stehen, zersetzte mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und – zur besseren Trennung der Phasen – versetzte mit Chloroform. Die organische Phase wusch man mit Wasser, trocknete über Calciumchlorid und brachte i. Vak. zur Trockne. Der Rückstand lieferte aus Benzol 2.7 g (66%) *syn*-1,1'-Dihydroxy-1,1'-diphenyl-2,2'-spirobiindan (**5**) in farblosen Nadeln, die bei 140°C zu sintern beginnen und bei 155°C schmelzen (Lit.¹): sintert bei 130°C, schmilzt bei 149°C). **5** liefert in konz. Schwefelsäure eine rotgelbe Lösung.

NMR: AB-q (J_{AB} 16.0 Hz) δH_A 2.92, δH_B 2.42, Ar-H m δ 6.82–7.73 ppm (Protonenverhältnis 2:2:18). – IR: ν_{OH} 3400 cm^{-1} (breite Bande).

$C_{29}H_{24}O_2$ (404.5) Ber. C 86.14 H 5.99 O 7.91 Gef. C 86.28 H 5.98 O 7.84

Umsetzung des Diols 5 mit Acetylchlorid: Eine Lösung von 1.0 g **5** in 20 ml Acetylchlorid wurde 2 h unter Rückfluß erwärmt und nach dem Abkühlen i. Vak. zur Trockne gebracht. Den Rückstand chromatographierte man an neutralem Aluminiumoxid⁹⁾ und eluierte zunächst mit Benzin (60–70°C) und dann mit Benzol. Aus den Benzol-Fractionen wurden 0.7 g (77%) 5,11-Diphenylbenzo[*b*]fluoren (**7**) in farblosen Kristallen (Äthanol) vom Schmp. 191–192°C erhalten. **7** löst sich farblos in konz. Schwefelsäure.

NMR: s δ 5.15, Ar-H m δ 6.83–7.71 ppm (1:19). – MS: Molpeak *m/e* 368.

$C_{29}H_{20}$ (368.5) Ber. C 94.53 H 5.47 Gef. C 94.75 H 5.43

⁹⁾ Produkt der Firma Riedel-de Haën AG, Hannover-Seelze.