

Gespannte alkyl-aromatische Systeme, 2¹⁾

Kristallstruktur und Reaktionen des 7bH-Indeno[1,2,3-jk]fluorens

Hans Dietrich^{*)}, Dieter Bladauski²⁾, Michael Grosse, Klaus Roth und Dieter Rewicki^{*}

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
D-1000 Berlin 33, Faradayweg 4–6^{*)}, und
Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
D-1000 Berlin 33, Thielallee 63–67

Eingegangen am 15. November 1974

Die Röntgenstrukturanalyse von 7bH-Indeno[1,2,3-jk]fluoren (1) (Raumgruppe rhombisch *Pnma*; $a = 8.298$, $b = 19.974$, $c = 7.367$ Å; $z = 8/2$) zeigt, daß sich die 1 innewohnende Spannung vor allem in einer Deformation des Sechsrings C in Richtung auf eine unsymmetrische Wannenform äußert: Die durch C(12), C(12'), C(13) und C(13') aufgespannte Ebene bildet mit der Ebene durch C(12)–C(11)–C(12') bzw. C(13)–C(14)–C(13') einen Winkel von 16.3 bzw. 5.6°. Der deformierte Ring C weist bei der elektrophilen Substitution (Halogenierung, Nitrierung, Acetylierung) erhöhte Reaktivität auf. Die Struktur eines bei der Nitrierung von 1 mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Ac}_2\text{O}$ gebildeten Additionsprodukts 8 wird mit Hilfe spektroskopischer Methoden aufgeklärt. 1 setzt sich als Dien-Komponente glatt mit Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Dehydrobenzol zu den Diels-Alder-Addukten 10–12 um. Mit Sauerstoff liefert 1 das *endo*-Peroxid 13.

Strained Alkyl-aromatic Systems, 2¹⁾

Crystal Structure and Reactions of 7bH-Indeno[1,2,3-jk]fluorene

An X-ray structure analysis of 7bH-indeno[1,2,3-jk]fluorene (1) (space group rhombic *Pnma*; $a = 8.298$, $b = 19.974$, $c = 7.367$ Å; $z = 8/2$) shows that the strain of the molecule causes a deformation of the aromatic ring C into a flat asymmetric boat form: The plane through C(12), C(12'), C(13), and C(13') is inclined by 16.3 and 5.6° to the planes defined by the atoms C(12)–C(11)–C(12') and C(13)–C(14)–C(13'), respectively. The distorted ring C shows an enhanced reactivity in electrophilic substitution (halogenation, nitration, acetylation). The structure of 8, formed by addition during nitration of 1 using $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Ac}_2\text{O}$, was established by spectroscopic methods. Maleic anhydride, dimethyl acetylenedicarboxylate, or benzyne easily react with the diene component 1 to give the Diels-Alder adducts 10–12. With oxygen 1 yields the *endo*-peroxide 13.

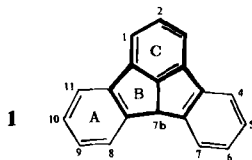
Das erstmals von Rapoport und Smolinsky³⁾ synthetisierte 7bH-Indeno[1,2,3-jk]fluoren (Fluoraden) (1) weist – vergleicht man es mit dem strukturverwandten 1- bzw. 9-Phenylfluoren – eine Reihe von ungewöhnlichen Eigenschaften auf: 1 ist um ca. 6 Zehnerpotenzen acider⁴⁾, zeigt im UV-Spektrum eine starke bathochrome Verschiebung und läßt sich im Gegensatz zu den Phenylfluorenen unter Aufnahme von 3 Moläquivalenten Wasserstoff bzw. 4 Moläquivalenten Sauerstoff glatt katalytisch hydrieren bzw. epoxidieren³⁾.

¹⁾ 1. Mittel.: Ch. Tüchscherer, M. Bruch und D. Rewicki, *Tetrahedron Lett.* 1973, 865.

²⁾ Diplomarbeit D. Bladauski, Freie Univ. Berlin 1973.

³⁾ H. Rapoport und G. Smolinsky, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 934 (1960).

⁴⁾ R. Kühn und D. Rewicki, *Liebigs Ann. Chem.* 706, 250 (1967).



Diese Eigenschaften wurden insbesondere auf die starke Spannung innerhalb des in 1 enthaltenen 2aH-Cyclopent[cd]inden-Systems⁵⁾ zurückgeführt, die eine Deformation und eine dadurch bedingte erhöhte Reaktivität des mittelständigen Benzolrings zur Folge haben sollte. Ein direkter Beweis dafür liegt bisher nicht vor. Aus diesem Grunde haben wir die Röntgenstrukturanalyse von 1 durchgeführt. Darüber hinaus haben wir, nachdem 1 inzwischen⁷⁾ glatt zugänglich ist, das chemische Verhalten dieser Verbindung näher untersucht.

Röntgenstrukturanalyse

Die Fluoraden-Einkristalle zeigten folgende kristallographische Daten (bei -160°C): rhombisch, Raumgruppe $Pnma$; $a = 8.298(6)$, $b = 19.974(9)$, $c = 7.367(6)$ Å; $d_{\text{ber}} = 1.307 \text{ g cm}^{-3}$ für $z = 8/2$, $d_{\text{exp}} = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$. Die asymmetrische Einheit der Zelle enthält eine Molekülhälfte, die Atome C(10), C(11) und C(14) (s. Abb. 1) liegen in einer Spiegelebene⁸⁾.

Mit gefilterter $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung wurden auf einem lochstreifengesteuerten Siemens-Diffraktometer mit Kühlzusatz⁹⁾ Reflexintensitäten bei -160°C bis $\sin \Theta/\lambda = 0.86 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen. Außer der üblichen Lorentz- und Polarisations-Korrektur wurde die geringe Absorption der Glaskapillare, in die der Kristall eingeschlossen war, berücksichtigt. Die 3740 Meßwerte ergaben bei der Datenreduktion einen Satz von 3208 unabhängigen Reflexen, von denen 2245 stärker als 1σ waren. Der „innere R-Wert“ dieser Reflexe, $R_1 = \Sigma\sigma(F)/\Sigma F_o$, betrug 0.09.

Die Strukturbestimmung erfolgte mit direkten Methoden unter Verwendung des Programmsystems X-RAY 70¹⁰⁾, wobei sich die Lagen aller C-Atome ergaben. Die Lagen der H-Atome wurden einer Differenz-Synthese entnommen und bei einer anschließenden Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit verbessert. Für die C-Atome wurden anisotrope Schwingungsparameter, für die H-Atome die Temperaturparameter der an sie gebundenen C-Atome verwendet. Die Verfeinerung ergab $R = 0.096$, bezogen auf die Reflexe ab 1σ .

⁵⁾ 2aH-Cyclopent[cd]inden selbst ist bislang unbekannt. Syntheseveruche⁶⁾ lieferten ausschließlich 1H-Cyclopent[cd]inden.

⁶⁾ ^{6a)} P. Eilbracht und K. Hafner, *Angew. Chem.* **83**, 802 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 751 (1971). – ^{6b)} B. L. McDowell und H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **37**, 3261 (1972).

⁷⁾ G. Baum, R. Bernard und H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5307 (1967).

⁸⁾ Im kristallographischen Teil dieser Arbeit werden die Atome in 1 nicht entsprechend den IUPAC-Regeln, sondern wie in Abb. 1 numeriert und bezeichnet.

⁹⁾ H. Dietrich, *Meßtechnik* **76**, 303 (1968); H. Dietrich und H. Dierks, ebenda **78**, 184 (1970).

¹⁰⁾ J. M. Stewart, G. T. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson, S. R. Hall, Technical Report TR 192, Computer Science Center, University of Maryland, 1972.

Dieser R -Wert steht in Einklang mit dem oben definierten „inneren R -Wert“ R_i . Letzterer stellt eine untere Grenze für den durch Verfeinerung der Struktur erreichbaren R -Wert $\Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_o|$ dar, weil die Streuung von $F_o - F_c$ mindestens so groß bleiben muß wie die Meßfehler von $|F_o|$, nämlich $\sigma(F_o)$.

Wegen der generellen Abnahme von $|F_o|$ mit steigendem Glanzwinkel wird R_i um so größer, je mehr Reflexe erfaßt werden, und strebt einem Grenzwert $\sigma(F_o)/|F_o(\min)|$ zu, falls man eine willkürliche Beobachtungsgrenze $|F_o(\min)|$ einführt. Aus diesen Überlegungen folgt, daß der bei der Strukturanalyse von **1** ermittelte hohe konventionelle R -Wert unter den weiter oben aufgeführten Bedingungen nur scheinbar im Widerspruch zur Genauigkeit der schließlich erhaltenen Strukturparameter steht.

Die Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Für die Strukturfaktor-Berechnungen wurden die Atomformfaktoren aus den Internationalen Tabellen¹¹⁾ verwendet.

Beschreibung der Struktur

Die aus den Atomparametern berechneten Bindungslängen und -winkel sind in Abb. 1 angegeben, in Abb. 2 ist das Molekül stereoperspektivisch dargestellt. Tab. 2 gibt die gegenseitige Orientierung verschiedener Ausgleichsebenen sowie einige ausgewählte Abstände zu Atomen außerhalb der Ebenen an.

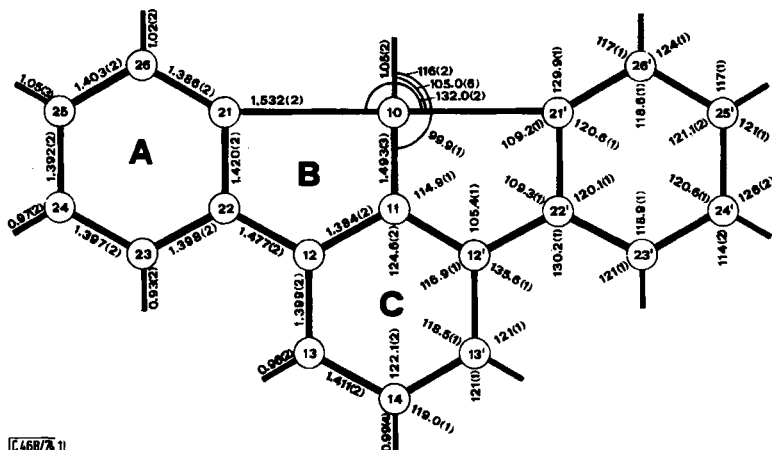


Abb. 1. Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Grad beim 7bH-Indeno[1,2,3-jk]fluoren (**1**); Standardfehler in Klammern in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle

Fluoraden besitzt ein gefaltetes Molekülgerüst: Die durch die beiden Molekülhälften gelegten Ausgleichsebenen bilden miteinander einen Winkel von 146° . Die beiden äußeren Sechsringe sind planar, sie sind gegenüber den angrenzenden Fünfringen um 4.5° nach „innen“ abgewinkelt (vgl. Tab. 2). Die Fünfringe B, insbesondere aber der mittelständige Sechsring C sind dagegen nicht planar. Innerhalb der Fünfringe ragt C(10) aus der durch die restlichen Fünfring-C-Atome definierten Ebene um 0.169 Å in Richtung auf das acide H-Atom heraus (vgl. Tab. 2); die durch die Atome C(11)–C(10)–C(21) bestimmte Ebene

¹¹⁾ International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1962.

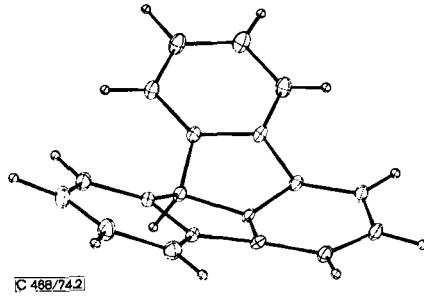


Abb. 2. ORTEP-Darstellung des 7bH-Indeno[1,2,3-*jk*]fluorens (1) mit 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden für C-Atome

bildet dadurch mit der Ebene durch C(11), C(12), C(21) und C(22) einen Winkel von 10° . Der Sechsring C zeigt eine Verzerrung in Richtung auf eine Wannenform: Die Ebene durch den von C(12), C(12'), C(13) und C(13') aufgespannten Wannenboden bildet mit der Ebene C(13)–C(14)–C(13') einen Winkel von 5.6° , mit der Ebene C(12)–C(11)–C(12') einen Winkel von 16.3° (siehe Abb. 3a). Die Deformation dieses aromatischen Ringes zeigt sich deutlich an den ermittelten Torsionswinkeln:

$$\begin{aligned} \text{C}(12'), \text{C}(11) - \text{C}(12), \text{C}(13) &= 18.3^\circ \\ \text{C}(10), \text{C}(11) - \text{C}(12), \text{C}(22) &= 4.3^\circ \\ \text{C}(11), \text{C}(12) - \text{C}(13), \text{C}(14) &= 5.3^\circ \\ \text{C}(12), \text{C}(22) - \text{C}(13), \text{H}(13) &= 20.1^\circ \\ \text{C}(12), \text{C}(13) - \text{C}(13'), \text{C}(14) &= 6.3^\circ \\ \text{H}(13), \text{C}(13) - \text{C}(14), \text{H}(14) &= 12.2^\circ \end{aligned}$$

Keine C–C-Einheit dieses Sechsringes bildet zusammen mit den jeweils vier an sie gebundenen Atomen eine Ebene. Die Bindung C(10)–C(11) bildet mit der Ebene C(11)–C(12)–C(12') einen Winkel von 25° (Abb. 3a), die Bindung C(12)–C(22) mit der Ebene C(12)–C(13)–C(12')–C(13') einen Winkel von 18.9° (vgl. Abb. 3b).

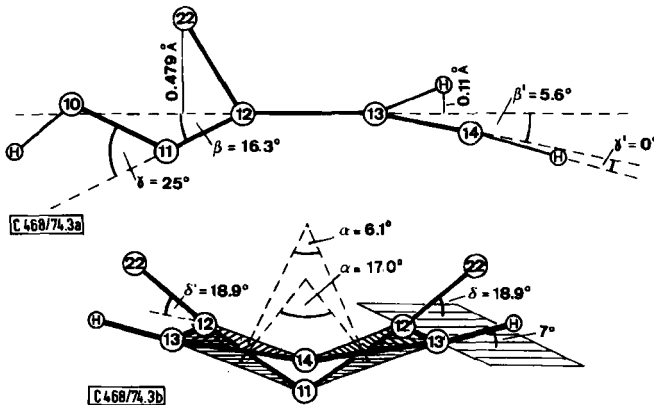


Abb. 3. Deformation des Sechsrings C in 7bH-Indeno[1,2,3-*jk*]fluorens (1) aus seitlicher Sicht: a) Projektion des Sechsrings C in die Symmetrieebene, b) Perspektivische Darstellung etwa längs der Linie C(14)–C(11)

Tab. 1. Atomparameter für 7*b*H-Indeno[1,2,3-*jk*]fluoren (1) nach Abschluß der Verfeinerungen (Standardabweichungen in Klammern).

Die U_{ij} beziehen sich auf den anisotropen Temperaturfaktor
 $f_i = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^{*2}h^2 + U_{22}b^{*2}k^2 + U_{33}c^{*2}l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}a^*c^*hl + 2U_{23}b^*c^*kl)]$

Atom	Ortskoordinaten · 10 ⁵			z	Temperaturfaktoren · 10 ⁴					
	x	y	z		U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(10)	83147(26)	25000	11537(30)	68(8)	90(8)	124(9)	0	-3(7)	0	
C(11)	100301(24)	25000	5441(29)	50(7)	130(8)	94(8)	0	-19(8)	0	
C(12)	106010(17)	31136(7)	-474(21)	67(5)	125(6)	108(6)	-13(5)	-19(5)	-13(6)	
C(13)	121119(18)	31181(8)	-8895(20)	74(5)	160(7)	110(6)	-14(5)	5(5)	-1(6)	
C(14)	128820(27)	25000	-12185(29)	60(8)	186(10)	121(10)	0	-3(8)	0	
C(21)	78073(17)	32007(7)	5294(20)	72(5)	111(6)	106(6)	6(5)	3(6)	-19(5)	
C(22)	91982(17)	35680(7)	88(21)	62(5)	108(6)	124(6)	4(5)	-7(5)	-25(6)	
C(23)	90553(19)	42359(7)	-5344(24)	117(6)	117(6)	186(8)	-24(5)	13(6)	-20(6)	
C(24)	75294(20)	45318(7)	-5528(25)	122(6)	107(6)	241(8)	13(6)	11(7)	-20(6)	
C(25)	61790(20)	41739(8)	84(23)	103(6)	145(6)	222(8)	32(6)	23(7)	-29(6)	
C(26)	63069(19)	35047(7)	5690(23)	89(6)	134(6)	160(7)	2(5)	15(6)	-9(6)	
H(10)	81381(368)	25000	25693(466)	U_{ij} wie C(10)						
H(13)	125752(285)	35303(102)	-13135(262)	U_{ij} wie C(13)						
H(14)	140024(437)	25000	-16673(366)	U_{ij} wie C(14)						
H(23)	99650(290)	44824(98)	-8588(294)	U_{ij} wie C(23)						
H(24)	75384(288)	49981(100)	-9284(274)	U_{ij} wie C(24)						
H(25)	50157(308)	43807(102)	-763(271)	U_{ij} wie C(25)						
H(26)	53398(283)	32113(101)	8720(286)	U_{ij} wie C(26)						

Tab. 2. Ausgleichsebenen. Winkel zwischen den Ebenen.
 Abstände zu Atomen außerhalb der Ebenen

Nr.	Ausgleichsebene durch Atom Nr. ^{a)}	Mittlere Abweichung (Å)	Winkel mit Ebene	Nr.	Abstand zu Atom Nr. (Å)	
1	10–14, 21–26	0.187	1' ^{b)}	34.2		
2	21–26	0.012	2' ^{b)}	49.0	C(10) 0.063 C(12) –0.134 H(10) 1.03	
3	10–12, 21, 22	0.053	2	4.5		
4	11, 12, 21, 22	0.018	2	4.2	C(10) 0.169 C(12') –0.608 C(13) –0.369	C(23) –0.064 C(26) –0.074 H(10) 1.13
5	12, 12', 13, 13'	0.0	4	20.4	C(10) –0.048 C(11) 0.181 C(14) 0.066 C(22) –0.479	H(10) 0.82 H(13) –0.11 H(14) 0.18
6	11–14	0.022	5	6.1	C(10) –0.264 C(22) –0.444 H(10) 0.58	H(13) 0.01 H(14) 0.14
7	10, 11, 21	–	4	10.0		
8	11, 12, 12'	–	5	16.3		
9	13, 13', 14	–	5	5.6		

^{a)} Numerierung der Atome wie in Abb. 1.

^{b)} Winkel mit der symmetrisch angeordneten Ausgleichsebene.

Die gemittelten C–C-Bindungslängen und -winkel innerhalb der Sechsringe A und C betragen 1.399(12) Å und 120.2(2.2)°. Die in Klammern angegebenen mittleren Abweichungen der Einzelwerte bewegen sich in einem auch beim ungespannten Fluorengüst beobachteten¹²⁾ Rahmen. Jedoch kommt es innerhalb des Sechsrings C zu einer Stauchung der an den Nahtstellen des kondensierten Systems befindlichen Bindungen (auf 1.384 Å) und zu einer Streckung der übrigen Bindungen (auf 1.399 bzw. 1.411 Å). Ferner sind die Bindungswinkel an den abgeknickten Wannenspitzen aufgeweitet (auf 122.1° bzw. 124.6°), am Wannensboden dagegen verengt (auf 118.5° bzw. 116.9°).

Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der Fünfringe B sind gegenüber den für das Fluoren angegebenen^{12, 13)} Werten erheblich verändert. Die C_{sp²}–C_{sp³}-Bindungen C(10)–C(21) bzw. C(21') und C(10)–C(11) sind um 0.02 und 0.05 Å, die den Fünf- und Sechsringen gemeinsamen Bindungen C(21)–C(22) bzw. C(21')–C(22') um ca. 0.03 Å verlängert. Die Bindungswinkel weichen in der Umgebung der C-Atome 10, 22 und 12 um jeweils ca. 5° von entsprechenden Winkeln im Fluoren ab. Die Bindungswinkel in der Umgebung des sp³-hybridisierten C-Atoms 10 (100°, 105°, 116° und 132°) zeigen, wie stark die tetraedrische Anordnung beeinträchtigt ist.

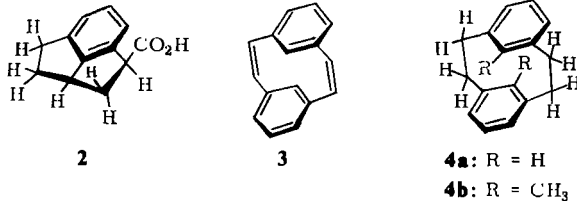
¹²⁾ W. Dreissig, P. Luger und D. Rewicki, Acta Crystallogr. B 30, 2037 (1974); die für das Fluoren publizierten¹³⁾ älteren Daten sind nicht von ausreichender Genauigkeit.

¹³⁾ D. M. Burns und J. Iball, Proc. Roy. Soc., Ser. A 227, 200 (1954).

Die mittleren C–H-Bindungslängen betragen $1.00(5) \text{ \AA}$ und entsprechen damit den üblichen „kürzeren“ röntgenographisch ermittelten Werten. Die an die C-Atome 13 bzw. 13' gebundenen H-Atome liegen nicht in einer Ebene mit den C-Atomen des Wannensbodens, sondern ragen um 0.11 \AA aus dieser Ebene heraus (Abb. 3a).

Diskussion der Struktur

Das Indenofluoren **1** kann als [5]Metacyclophan aufgefaßt werden: Zwei *meta*-ständige C-Atome des mittelständigen Sechsrings sind durch eine fünfgliedrige Brücke aus den C-Atomen 22, 21, 10, 21' und 22' miteinander verknüpft. Die Brücke ist durch die Beteiligung von vier sp^2 -hybridisierten C-Atomen nicht nur verkürzt, sondern büßt hierdurch, wie auch durch die Verknüpfung C(10)–C(11), an Flexibilität ein. So gesehen stellt **1** das über die bisher kürzeste Brücke verknüpfte Metacyclophan dar. Ihm am nächsten kommen das Tetrahydrocyclopent[*cd*]inden-System **2**^{6a)} mit einer fünfgliedrigen Brücke aus gesättigten C-Atomen, das [2.2]Metacyclophan-1,9-dien¹⁴⁾ (**3**) mit einer siebengliedrigen Brücke aus sp^2 -hybridisierten C-Atomen und das [2.2]Metacyclophan¹⁵⁾ (**4**) mit einer siebengliedrigen Brücke aus vier sp^3 - und drei sp^2 -hybridisierten C-Atomen. Für einen Vergleich mit der Struktur von **1** bieten sich vor allem die Verbindungen **2** und **4** an, deren Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bereits bestimmt wurde^{16, 17)}.



Aus der Strukturbeschreibung von **1** geht hervor, daß die dem Molekül innewohnende Spannung aufgenommen wird: a) durch eine starke Deformation des Sechsrings C, b) durch starke Winkeldeformationen im Bereich der C-Atome 10–12 und c) durch eine Streckung der Bindungen an der Peripherie des in **1** enthaltenen Cyclopent[*cd*]inden-Systems. Die Verbindung der *meta*-Positionen über eine kurze, starre Brücke erzwingt zunächst eine Faltung des Ringes C längs der Achse C(11)–C(14), als deren Folge eine Verengung der Bindungswinkel an den Spitzen der sich ergebenden wannenförmigen Anordnung eintreten müßte. Die tatsächlich beobachtete Aufweitung dieser Winkel bei gleichzeitiger Verengung der Bindungswinkel am Wannensboden ist durch eine zusätzliche Streckung des Ringes C entlang der Linie C(12)–C(12') erklärbar. Diese Vorstellung wird gestützt durch die gefundenen Abstände C(12)–C(12') bzw. C(13)–C(13'), die mit 2.45 bzw. 2.47 \AA erheblich größer sind als im Benzol (2.41 \AA)¹⁸⁾. Daß bei **1** der Abstand

¹⁴⁾ R. H. Mitchell und V. Boekelheide, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3510 (1970).

¹⁵⁾ W. Baker, J. F. W. McOmie und J. M. Norman, J. Chem. Soc. **1951**, 1114.

¹⁶⁾ H. J. Lindner und P. Eilbracht, Chem. Ber. **106**, 2268 (1973).

¹⁷⁾ ^{17a)} C. J. Brown, J. Chem. Soc. **1953**, 3278. – ^{17b)} A. W. Hanson, Acta Crystallogr. **15**, 956 (1962).

¹⁸⁾ In Übereinstimmung damit sind in den stark gespannten Paracyclophanen, bei denen Faltungsachse und Streckrichtung zusammenfallen, die entsprechenden Abstände kleiner als beim Benzol: [2.2]Paracyclophan¹⁹⁾: 2.38 \AA , [3.3]Paracyclophan²⁰⁾: 2.37 \AA .

¹⁹⁾ D. K. Lonsdale, H. J. Milledge und K. V. Krishna Rao, Proc. Roy. Soc., Ser. A **255**, 82 (1960).

²⁰⁾ P. K. Gantzel und K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. **18**, 958 (1965).

C(13)–C(13') sogar etwas größer ist als der Abstand C(12)–C(12'), läßt sich ebenso wie die asymmetrische Abwinkelung der Wannenspitzen aus den durch die Verknüpfung C(10)–C(11) bedingten besonderen sterischen Gegebenheiten erklären (s. unten). Durch die mit der Faltung des Ringes C verbundenen Torsionen ist im übrigen auch das signifikante Heraustreten der H-Atome an C(13) bzw. C(13') um 0.11 Å aus der Ebene des Wannensbodens verständlich: Die H-Atome liegen hierdurch in der von den C-Atomen 11–14 aufgespannten Ebene.

Die Deformation des Ringes C wird nicht nur durch die Brückenlänge zwischen den verknüpften *meta*-Positionen, sondern auch durch die zusätzliche Verknüpfung zwischen Ring und Brücke über die Bindung C(10)–C(11) bestimmt. Bei einer hypothetischen Anordnung von Ring und Brücke in einer Ebene würden C(10) und C(11) weit über den üblichen C_{sp^2} – C_{sp^2} -Abstand hinaus angenähert. Dies wird zwar durch das starke Abknicken der Ebene C(11)–C(12)–C(12') gegenüber dem Wannensboden teilweise verhindert, jedoch setzt die Verknüpfung C(10)–C(11) dieser Deformation zugleich Grenzen. Ein Teil der dem Molekül innewohnenden Spannung muß daher in anderen Molekülbereichen aufgenommen werden.

In diesem Zusammenhang sind vor allem die in der Strukturbeschreibung erwähnten Winkeldeformationen im Bereich der Fünfringe zu nennen, unter denen die starke Abwinkelung der Bindung C(10)–C(11) gegenüber der von den C-Atomen 11, 12 und 12' aufgespannten Ebene die auffallendste ist. Die Deformation der Valenzwinkel an C(10) ist mit dem Heraustreten dieses Atoms aus der Ebene der restlichen Fünfring-C-Atome gekoppelt. Das Ausscheren der Bindung C(12)–C(22) aus der durch die C-Atome 11–14 bestimmten Ebene sowie die gegenüber Fluoren eingetretene Verengung des Valenzwinkels C(11)–C(12)–C(22) auf 105° können die weiter oben erwähnte Spreizung des Ringes C entlang der Linie C(13)–C(13') auf 2.47 Å erklären.

Die Spannung innerhalb des Moleküls äußert sich ferner in einer deutlichen Streckung der Bindungen an der Peripherie des in **1** enthaltenen Cyclopent[*cd*]inden-Systems gegenüber vergleichbaren Bindungen im Fluoren. Allein die Bindung C(12)–C(22) bleibt davon unberührt. Die Aufweitung der Peripherie verringert insgesamt die räumliche Beugung im Bereich der Atome C(10) und C(11).

Abschließend sei die gefundene Struktur von **1** verglichen mit den Strukturen der Verbindungen **2** und **4**. In dem Tetrahydrocyclopent[*cd*]inden **2** ist die Spannung innerhalb des Moleküls durch eine gegenüber **1** längere und flexiblere Brücke reduziert. Nach den Ergebnissen von Lindner und Eilbracht¹⁶⁾ wird die Spannung weitgehend durch Veränderungen der Bindungslängen und -winkel aufgenommen, während die Planarität des aromatischen Sechsrings nur wenig beeinträchtigt ist. Die Änderungen der Bindungslängen und -winkel im Bereich des Sechsrings sind mit den bei **1** beobachteten vergleichbar. Auch die Streckung der Bindungen an der Peripherie des Cyclopent[*cd*]inden-Systems tritt bei den Molekülen **1** und **2** gleichermaßen auf. Dagegen beträgt die Faltung des Benzolrings C in **1** entlang der Linie C(14)–C(11) 6.1–17° (Abb. 3b), während für **2** der entsprechende Winkel nur 2.4–8.1° beträgt (Tab. 3). Dies zeigt, daß die Deformation des aromatischen Ringes in stärkerem Umfang erst erfolgt, wenn auf andere Weise die vorhandene Spannung vom Molekül nicht mehr aufgenommen werden kann.

Ein Vergleich mit [2.2]Metacyclophan (**4**) und anderen Cyclophanen mit wannenförmig deformierten Benzolringen ergibt (vgl. Tab. 3), daß die beobachtete Deformation

des mittelständigen Sechsrings in **1** derjenigen in diesen stark gespannten Cyclophanen ähnlich ist, die Spannungsenergie der deformierten Ringe demzufolge von vergleichbarer Größe sein dürfte.

Tab. 3. Vergleich der Deformation von aromatischen Sechsringen in 7bH-Indeno[1,2,3-*jk*]fluoren (**1**), 2,2a,3,4-Tetrahydro-1H-cyclopent[*cd*]inden-1-carbonsäure (**2**), [2.2]Metacyclophan (**4**, R = H), 8,16-Dimethyl[2.2]metacyclophan (**4**, R = CH₃) und [2.2]Paracyclophan. Die im Tabellenkopf angeführten Strukturparameter $\alpha - \delta$ haben die in Abb. 3a und b angegebene Bedeutung

Verbindung	Strukturparameter (°)								Lit.
	α	α'	β	β'	γ	γ'	δ	δ'	
1	17.0	6.1	16.3	5.6	25	0	18.9	18.9	
2	8.1	2.4	8.0	2.2	14.7	—	9.6	9.1	16)
4a (R = H)	13.5	4.0	12.5	3.3	—	—	16.3	14.3	17a)
4b (R = CH ₃)	17.4	8.5	15.0	7.2	0	—	17.4	16.0	17b)
[2.2]Paracyclophan	16.0	16.0	12.6	12.6	11.2	11.2	—	—	19)

Der Vergleich mit **4** zeigt jedoch auch einige deutliche Unterschiede: Die Bindungswinkel an den Wannenspitzen sind im Gegensatz zu denen in **1** nicht aufgeweitet, die Bindungslängen im Bereich der stärker abgelenkten Wannenspitze vergrößert und die Abstände zwischen den am Wannensboden einander gegenüberliegenden C-Atomen mit 2.39 bzw. 2.42 Å gegenüber dem entsprechenden Wert im Benzol kaum verändert. Diese Unterschiede sind Ausdruck der zum Teil unterschiedlichen Ursachen für die Moleküldeformationen: Während bei **1** neben der fünfgliedrigen Brücke die Bindung zwischen Brücke und Kern für die Deformation mitbestimmend ist, ist es bei **4** neben der siebengliedrigen Brücke die sterische Wechselwirkung zwischen den zentralen Ring-C-Atomen und daran haftenden Substituenten. Offensichtlich ist bei **4** die Faltung des Benzolrings in starkem Maße auf die sterische Wechselwirkung zurückzuführen, während die durch die Brücke hervorgerufene Spannung vor allem durch die Änderungen der Bindungslängen und -winkel in den Brücken selbst aufgenommen wird. Die Benzolringe in **4** weisen in Übereinstimmung mit dieser Vorstellung außer den bei alkylsubstituierten Aromaten regelmäßig²¹⁾ auftretenden Änderungen (z. B. Streckung der von den substituierten Ring-C-Atomen ausgehenden endocyclischen Bindungen) keine hervorstechenden Veränderungen der Bindungslängen und der endo- und exocyclischen Bindungswinkel auf. Die bestehenden Unterschiede in der Moleküldeformation zwischen **1** und **4** stehen somit in Einklang mit der weiter oben gegebenen Erklärung für die bei **1** beobachteten Deformationen.

Reaktionen

Verbindungen mit deformierten Benzolringen, wie z. B. entsprechende Para- und Metacyclophane, zeigen eine Reihe ungewöhnlicher Reaktionen, deren Verlauf durch die Abnahme der Molekülspannung bei dem Übergang in die Reaktionsprodukte entscheidend beeinflusst wird²²⁾. Von daher schien uns eine nähere Untersuchung der Reaktionen des Indenofluorens **1** von Interesse. Außer dem durch katalytische Hydrierung gewonnenen 1,2,3,3a,11b,11c-Hexahydro-7bH-indeno[1,2,3-*jk*]fluoren und den in 7b-Stellung brom-, methoxy- oder hydroxy-substituierten Verbindungen³⁾ sind von **1** bislang keine weiteren Abkömmlinge bekannt.

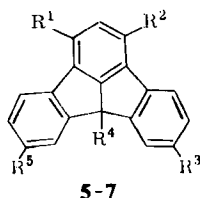
²¹⁾ F. L. Hirshfeld und D. Rabinovich, Acta Crystallogr. **23**, 989 (1967).

^{22a)} D. J. Cram und J. M. Cram, Accounts Chem. Res. **4**, 204 (1971). — ^{22b)} F. Vögtle und P. Neumann, Angew. Chem. **84**, 75 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 73 (1972), sowie dort angegebene Literatur.

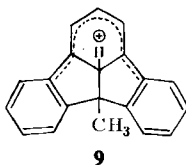
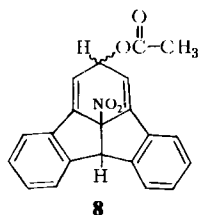
Unter den elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen haben wir die Acetylierung, die Nitrierung und Bromierung von **1** bzw. seines 7b-Methyl-Derivats **5** untersucht. Letzteres ist aus **1** durch Methylierung seines Anions nach der von *Kuhn, Löw* und *Trischmann*²³⁾ entwickelten Methode glatt zugänglich und besitzt den Vorteil, daß Nebenreaktionen an C-7b nicht möglich sind.

Die Acetylierung von **1** mit Acetylchlorid nach Friedel-Crafts liefert in hoher Ausbeute ein Monoacetyl-Derivat. Faßt man **1** als alkyliertes *m*-Terphenyl auf, so ist eine Substitution an C-1 am wahrscheinlichsten. Die Untersuchung mit NMR-Verschiebungsreagenzien ergibt eindeutig, daß es sich um die 1-Acetyl-Verbindung **6a** handelt.

Abweichend von dem gebräuchlichen Verfahren – Auftragen der beobachteten chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale gegen das Konzentrationsverhältnis [Verschiebungsreagenz]/[Substrat] und Ermittlung der Anfangssteigungen der sich ergebenden Kurven – wurde ein wesentlich einfacheres Verfahren angewendet²⁴⁾. Die auf Tetramethylsilan als inneren Standard bezogenen chemischen Verschiebungen der aufgefächerten NMR-Signale wurden gegen die chemischen Verschiebungen des H-Atoms an C-7b aufgetragen. Die Steigungen der sich hierbei für die verschiedenen Signale ergebenden Geraden stellen ein relatives Maß für den Abstand der entsprechenden H-Atome von dem Zentralatom des Substrat-Verschiebungsreagenz-Komplexes dar. Die höchsten Steigungen ergeben sich für drei aromatische Protonen, von denen das dem Zentralatom nächste (11-H) eine *ortho*- und *meta*-Kopplung aufweist, während diejenigen mit nächst höherem Abstand (2- und 3-H) eine reine *ortho*-Kopplung zeigen. Die beobachteten Abstufungen in den Steigungen sind im Verein mit den Aufspaltungsmustern allein mit der 1-Acetyl-Verbindung **6a** vereinbar.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
5	H	H	H	C ₁₁ H ₃	H
6a	COCH ₃	H	H	H	H
6b	NO ₂	H	H	H	H
6c	NO ₂	H	H	CH ₃	H
7	Br	Br	Br	CH ₃	Br



Die Nitrierung und Bromierung von **1** bzw. **5** unter energischen Bedingungen führte zu komplexen Stoffgemischen. Mit überschüssigem Brom in Gegenwart von Eisenpulver konnte aus **5** als Hauptprodukt eine Tetrabromverbindung erhalten werden, deren NMR-Spektrum mit gut separierten Signalen im Aromatenbereich nur eine symmetrische Anordnung der Brom-Atome auf die Positionen 1, 3, 6 und 9 bzw. 1, 3, 5 und 10 zuläßt:

²³⁾ R. Kuhn, H. Trischmann und I. Löw, *Angew. Chem.* **67**, 32 (1955); R. Kuhn und H. Trischmann, *Chem. Ber.* **96**, 284 (1963).

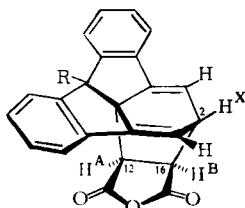
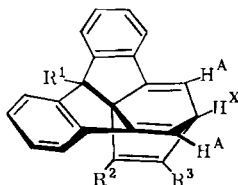
²⁴⁾ K. Roth und D. Rewicki, unveröffentlicht.

Neben einem Singulett der relativen Intensität 1 (2-H) tritt ein für die asymmetrische Anordnung der Wasserstoffatome in den beiden äußeren Ringen typisches Aufspaltungsmuster in zwei Dubletts und ein Doppeldublett auf, wobei die relative Intensität jedes Signals zwei H-Atomen entspricht. Unter Berücksichtigung der bei *m*-Terphenyl bevorzugten Substitutionsorte ist anzunehmen, daß das 1,3,6,9-Tetrabrom-Derivat **7** vorliegt.

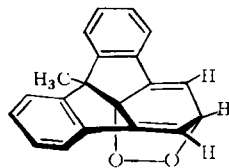
Die schonende Nitrierung von **1** bzw. **5** mit Kupfer(II)-nitrat in Acetanhydrid führte zu den 1-Nitro-Verbindungen **6b, c**. Die Stellung des Substituenten wird in diesem Fall eindeutig durch das NMR-Spektrum bewiesen, in dem ein von den restlichen Aromaten-H-Signalen abgesetztes Dublett mit einer reinen *ortho*-Kopplungskonstanten von 8.2 Hz erscheint. Interessanterweise entsteht bei dieser Reaktion zugleich ein Additionsprodukt von Acetylnitrat an **1**. Nach dem NMR-Spektrum müssen sich die eingetretenen funktionellen Gruppen an C-2 und C-11c befinden: Nur dann ergibt sich nämlich eine Anordnung von H-Atomen, die zu dem beobachteten A_2X -Spektrum außerhalb des Aromatenprotonen-Bereichs führt. Die Untersuchung dieser Verbindung mit NMR-Verschiebungsreagenzien liefert nach dem weiter oben geschilderten Verfahren Geraden mit den relativen Steigungen 1.34, 1.00, 0.53 und 0.16 für die H-Atome an C-2, die H-Atome der Acetoxygruppe, die H-Atome an C-1/C-3 und C-7b. Hieraus folgt, daß es sich bei dem Additionsprodukt um die 2-Acetoxy-11c-nitro-Verbindung **8** handelt. Eine Entscheidung über die *cis-trans*-Anordnung der Substituenten ist aufgrund der NMR-Daten nicht mit ausreichender Sicherheit möglich.

Der Verlauf dieser Addition wird offenbar durch die Stabilität des bei einem elektrophilen Angriff an C-11c gebildeten 1,5-Diphenylpentamethin-Kations bestimmt. Ein solches Kation (**9**) wird aus **5** bei der Protonierung in konz. Schwefelsäure gebildet, wie die auftretende längstwellige Absorptionsbande bei 561 nm ($\log \epsilon = 3.83$) zeigt (1,5-Diphenylpentamethin-Kation²⁵⁾: 554 nm, $\log \epsilon = 4.13$).

Die starke Deformation des mittelständigen Sechsrings in **1** beeinträchtigt den Verlauf der elektrophilen Substitution an diesem Ring nicht, jedoch zeigt sich in der Bildung von **8** bei der Nitrierung eine Neigung dieses Ringes zu Additionsreaktionen, bei denen der deformierte Ring durch einen die Spannung des Gesamtsystems herabsetzenden 1,4-Cyclohexadien-Ring ersetzt wird. Dies hat uns veranlaßt zu prüfen, inwieweit sich **1** als Dienkomponente bei [2 + 4]-Cycloadditionen eignet.

**10a**: R = H**10b**: R = CH₃

	R ¹	R ²	R ³
11a	H	-CH=CH-CH=CH-	
11b	CH ₃	-CH=CH-C(NO ₂)=CH-	
12	H	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃

**13**

²⁵⁾ S. Hünig, in W. Foerst, Optische Anregung organischer Systeme, S. 205, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

Tatsächlich liefern **1** bzw. **5** mit Maleinsäureanhydrid, mit Dehydrobenzol bzw. 4-Nitrodehydrobenzol, mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und mit Sauerstoff in photosensibilisierter Reaktion glatt die Additionsprodukte **10–13**.

Mit den angegebenen Strukturen stehen die analytischen Daten, insbesondere die UV-, NMR- und MS-Spektren, in vollem Einklang. Die UV-Spektren zeigen bei den Verbindungen **10**, **11a** und **13** übereinstimmend längstwellige Absorptionsmaxima bei ca. 290 nm ($\log \epsilon = \text{ca. } 3.9$), dem vorliegenden 1-Methylenindan-Chromophor entsprechend (1-Äthyliden-2,2-dimethylindan²⁶⁾: $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 3.4$). In den ¹H-NMR-Spektren der Addukte **10a** und **b** ergeben die H-Atome an C-2, C-12 und C-16 ein ABX-Spektrum mit Kopplungskonstanten ($J_{\text{AB}} = 8 \text{ Hz}$, $J_{\text{BX}} = 3 \text{ Hz}$), die den in der Struktur **10** auftretenden Diederwinkeln entsprechen. Durch die Addition des Maleinsäureanhydrids ist ferner die in **1** enthaltene Symmetrieebene aufgehoben, die H-Atome an C-1 und C-3 erscheinen infolgedessen als separate Dubletts. Dagegen besitzen die Addukte **11–13** wie **1** eine Symmetrieebene, so daß die H-Atome an C-1, C-2 und C-3 in diesen Verbindungen A₂X-Spektren mit den erwarteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten bilden. Die Umsetzung von **1** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester liefert das Monoaddukt **12** mit einem Barrelen-Ringsystem nur in geringer Ausbeute; als Hauptprodukt entsteht ein Trisaddukt des Diesters an **1**, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Die beschriebenen Reaktionen der Indenofluorene **1** und **5** finden in dem reaktiven Verhalten des *m*-Terphenyls keine Parallele und sind somit als unmittelbare Folge der durch die Röntgenstrukturanalyse nachgewiesenen Ringspannung in **1** anzusehen, welche im Zuge der Adduktbildung herabgesetzt wird.

Herrn Dr. G. Holzmann danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und die Unterstützung bei ihrer Interpretation. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi.

UV-Spektren: Spektralphotometer DK-2A der Fa. Beckman; ¹H-NMR-Spektren: Geräte XL-100 und A 60-A der Fa. Varian, die chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan bezogen; IR-Spektren: Spektrophotometer IR 257 der Fa. Perkin-Elmer; Massenspektren: Geräte MAT 111 und CH-5-DF der Fa. Varian-MAT.

Der Reaktionsablauf sowie säulenchromatographische Trennungen wurden dünnenschichtchromatographisch (Kieselgel F der Fa. Riedel-de Haën) verfolgt. Für die Säulenchromatographie wurde als stationäre Phase Kieselgel (0.05–0.2 mm) der Fa. Merck verwendet.

Als NMR-Verschiebungsreagenz diente Tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octanonato)europium(III), Eu(fod)₃.

Messungen mit NMR-Verschiebungsreagenzien: 10–20 mg der zu untersuchenden Substanz in 0.5 ml TMS-haltigem Tetrachlormethan oder Deuteriotrichlormethan werden im Probenröhrchen portionsweise mit mg-Mengen (Wägung ist nicht erforderlich) Eu(fod)₃ versetzt und die Spektren registriert. Die Konzentration an Verschiebungsreagenz wird solange erhöht, bis die Auffächerung der NMR-Signale erfolgt ist. Die gegenüber TMS bei verschiedenen Eu(fod)₃-

²⁶⁾ P. Ramart-Lucas und J. Hoch, Bull. Soc. Chim. France [5] 5, 848 (1938).

Konzentrationen gemessenen chemischen Verschiebungen (in Hz) der einzelnen Signale werden gegen die beobachtete chemische Verschiebung eines beliebigen, aber eindeutig identifizierten NMR-Signals aus der untersuchten Verbindung in einem Koordinatensystem aufgetragen und die Steigungen der sich ergebenden Geraden bestimmt.

7b-Methyl-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (5): Unter N₂ werden 1.2 g (5 mmol) **1** in 60 ml Dimethylformamid gelöst und unter Kühlung mit Eis/Wasser nacheinander mit 10 g Bariumoxid, 0.4 g Bariumhydroxid · 8H₂O und 10 ml Methyljodid versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. wird in 200 ml Chloroform gegossen, zentrifugiert, die Chloroformphase mehrfach mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand der Chloroformphase wird in Benzol über eine kurze Säule (SiO₂) filtriert und der eluierte Kohlenwasserstoff aus n-Hexan umkristallisiert: 1.2 g (95%) farblose Nadeln vom Schmp. 136°C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.67 ppm (3H, s, CH₃), 7.05–7.90 (11H, m, arom. H).

5 löst sich in konz. Schwefelsäure mit karminroter Farbe. Zur Aufnahme des Spektrums im sichtbaren Bereich wurde ca. 1 mg in 0.5 ml Essigester gelöst und mit konz. Schwefelsäure auf 100 ml aufgefüllt: λ_{max} = 561 nm (log ε = 3.83).

C₂₀H₁₄ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55
Gef. C 94.43 H 5.82 Mol.-Masse 254 (MS)

1-Acetyl-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (6a): Unter Eiskühlung werden 0.2 g (2.7 mmol) Acetylchlorid zu einer Suspension von 0.34 g (3 mmol) Aluminiumtrichlorid in 1 ml 1,2-Dichloräthan gegeben. Dann werden 0.6 g (2.5 mmol) **1** in 5 ml 1,2-Dichloräthan zugetropft, so daß die Innentemperatur nicht über 20°C ansteigt. Das rotbraune Gemisch wird 12 h gerührt. Anschließend wird auf 10 ml Eis/Wasser gegossen und ausgefallenes Aluminiumhydroxid mit konz. Salzsäure in Lösung gebracht. Die organ. Phase wird abgetrennt, die wäßr. Phase noch zweimal mit 1,2-Dichloräthan extrahiert. Die vereinigten organ. Phasen werden neutral gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wird in Benzol chromatographiert (40 × 2.5 cm, Kieselgel). Nach 0.16 g **1** werden 0.47 g (91%, bezogen auf umgesetztes **1**) **6a** in Form farbloser Schuppen vom Schmp. 141°C (aus Äthanol) erhalten.

IR (KBr): 1670 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.59 ppm (3H, s, COCH₃), 4.99 (1H, s, 7b-H), 7.0–7.9 (9H, m, arom. H), 8.59 (1H, mc, 11-H). – **6a** liefert in DMSO/2N NaOH ein blaues Anion, λ_{max} = 660, 337 nm.

C₂₁H₁₄O (282.3) Ber. C 89.34 H 4.99
Gef. C 89.17 H 5.20 Mol.-Masse 282 (MS)

1-Nitro-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (6b) und 2-Acetoxy-11c-nitro-2,11c-dihydro-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (8): 0.6 g (2.5 mmol) **1** in 15 ml Acetanhydrid werden bei –70°C unter Rühren innerhalb von 10 min mit einer Suspension von 0.65 g (2.7 mmol) Kupfer(II)-nitrat · 3H₂O in 30 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 5 min wird das Kältebad entfernt. Das Reaktionsgemisch wird 15 min bei Raumtemp. stehengelassen, dann portionsweise mit insgesamt 300 ml Wasser versetzt. Es wird solange gerührt, bis eine homogene Phase entstanden ist. Dann wird dreimal mit je 100 ml dest. Dichlormethan extrahiert und die organ. Phase neutral gewaschen. Der Rückstand der Dichlormethanlösung wird in Benzol chromatographiert (25 × 2.5 cm, Kieselgel). Nach 0.2 g **1** werden 0.17 g (36%, bezogen auf umgesetztes **1**) **6b** als lindgrünes, feinkristallines Pulver vom Schmp. 140°C (aus Methanol) erhalten.

IR (KBr): 1330, 1510 cm⁻¹ (aromat. C–NO₂). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.90 ppm (1H, s, 7b-H), 6.7–7.9 (8H, m, arom. H), 8.09 (1H, d, J = 8.2 Hz, 2-H), 8.4 (1H, m, 11-H). – **6b** liefert in DMSO/2N NaOH ein grünes Anion, λ_{max} = 760, 353, 305 nm.

C₁₉H₁₁NO₂ (285.3) Ber. C 79.99 H 3.89 N 4.91
Gef. C 80.01 H 3.93 N 4.86 Mol.-Masse 285 (MS)

Als langsamer laufende Komponente werden 190 mg (33%, bezogen auf umgesetztes **1**) Additionsprodukt **8** in Form durchscheinender gelber Kristalle vom Schmp. 180 °C (Zers., aus Methanol) eluiert.

UV (Dioxan): λ_{\max} (log ϵ) = 300 (3.92), 289 (3.94), 277 (3.96), 253 nm (4.44). – IR (KBr): 1350, 1540 (C–NO₂), 1725 cm⁻¹ (–O–C=O). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.65 ppm (3H, s, O–CO–CH₃), 5.18 (1H, s, 7b-H), 5.75 (1H, t, J = 6.2 Hz, 2-H), 6.68 (2H, d, J = 6.2 Hz, 1-H und 3-H), 7.2–7.9 (8H, m, arom. H). – MS (70 eV): m/e = 299 (11%, M – NO₂), 257 (100, M – NO₂ – CH₂ = CO), 239 (69, M – NO₂ – OCOCH₃).

C₂₁H₁₅NO₄ (345.4) Ber. C 73.04 H 4.38 N 4.06 Gef. C 72.97 H 4.41 N 4.16

7b-Methyl-1-nitro-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (**6c**): Analog voranstehender Vorschrift aus **5**, jedoch wird die Reaktionsmischung 12 h gerührt. Feinkristallines Pulver vom Schmp. 120 °C in 50proz. Ausbeute.

IR (KBr): 1325, 1510 cm⁻¹ (aromat. NO₂). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.65 ppm (3H, s, CH₃), 7.2–8.0 (8H, m, arom. H), 8.22 (1H, d, J = 8 Hz, 2-H), 8.5 (1H, mc, arom. H).

Ein zu **8** analoges Produkt entstand nicht.

C₂₀H₁₃NO₂ (299.3) Ber. C 80.25 H 4.37 N 4.67

Gef. C 80.67 H 4.60 N 4.63 Mol.-Masse 299 (MS)

1,3,6,9(bzw. 1,3,5,10)-Tetrabrom-7b-methyl-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (**7**): Zu 1.27 g **5** in 20 ml Tetrachlormethan werden 20 mg Eisenpulver, eine Spur Jod und schließlich überschüssiges Brom (2 ml) bei Raumtemp. hinzugefügt. Das Gemisch wird 48 h stehengelassen und nach Zugabe von 50 ml Tetrachlormethan nacheinander mit Wasser, Natriumhydrogensulfid-Lösung, 10proz. Natronlauge und Wasser ausgeschüttelt. Der Rückstand der getrockneten organ. Phase wird aus Benzol/Benzin (60–80 °C) umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 212 °C, Reinausb. 40%.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.46 ppm (3H, s, CH₃), 7.37 (2H, dd, J = 8.7 bzw. 1.8 Hz, 5/10-H oder 6/9-H), 7.46 (1H, s, 2-H), 7.68 (2H, d, J = 1.8 Hz, 7/8-H oder 4/11-H), 7.88 (2H, d, J = 8.7 Hz, 4/11-H oder 7/8-H).

C₂₀H₁₀Br₄ (570.0) Ber. C 42.15 H 1.77 Br 56.08

Gef. C 41.77 H 2.01 Br 56.61 Mol.-Masse 570 (MS)

13,15-Dioxo-2,11c,12,13,15,16-hexahydro-2,11c[3',4']-furan-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (**10a**): 0.6 g (2.5 mmol) **1** und 0.25 g (2.5 mmol) Maleinsäureanhydrid werden in 15 ml absol. Xylol 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Xylols i. Vak. wird der Rückstand mit wenig Tetrachlormethan digeriert. (Aus der Tetrachlormethanphase konnten 0.32 g **1** zurückerhalten werden.) Der unlösliche Rückstand wird aus Benzol/Benzin umkristallisiert: 0.2 g (48%) DC-einheitliche farblose Kristalle vom Schmp. 205 °C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.71 ppm (2H, mc, AB-Teil eines ABX-Spektrums, 12-H und 16-H), 4.47 (1H, dt, J = 5 bzw. 3 Hz, 2-H), 5.24 (1H, s, 7b-H), 6.68 (1H, d, J = 5 Hz, 1-H bzw. 3-H), 6.73 (1H, J = 5 Hz, 3-H bzw. 1-H), 7.1–8.0 (8H, m, arom. H). – UV (Dioxan): λ_{\max} (log ϵ) = 305 (3.58), 292 (3.75), 281 (3.80), 255 (4.65), 246 nm (4.54).

C₂₃H₁₄O₃ (338.4) Ber. C 81.64 H 4.17

Gef. C 81.53 H 4.33 Mol.-Masse 338 (MS)

7b-Methyl-13,15-dioxo-2,11c,12,13,15,16-hexahydro-2,11c[3',4']-furan-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (**10b**): Analog voranstehender Vorschrift in 74proz. Ausb. (bezogen auf umgesetztes **5**). Farblose, feine Kristalle vom Schmp. 210 °C.

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.22 ppm (3H, s, CH₃), 3.73 (1H, dd, J = 8 bzw. 3 Hz, 16-H), 4.04 (1H, d, J = 8 Hz, 12-H), 4.42 (1H, m, 2-H), 6.64 (1H, d, J = 6 Hz, 1-H bzw. 3-H), 6.86 (1H, d, J = 8 Hz, 3-H bzw. 1-H), 7.1–7.9 (8H, m, arom. H).

C₂₄H₁₆O₃ (352.4) Ber. C 81.80 H 4.58

Gef. C 81.57 H 4.61 Mol.-Masse 352 (MS)

2,11c-Dihydro-2,11c-o-benzo-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (11a): Zu 2 g **1** in 30 ml 1,2-Dichloräthan werden in der Siedehitze unter Rühren synchron eine Lösung von 1.1 g Anthranilsäure in 15 ml Dioxan und eine Lösung von 1 g Isoamylnitrit in 15 ml 1,2-Dichloräthan langsam getropft. Nach 15 min Kochen unter Rückfluß wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrfach mit Wasser digeriert. Beim Aufnehmen des getrockneten Rückstands in Benzol fällt die Hauptmenge des Addukts aus. Die Mutterlauge wird in Benzol/Benzin (3:7) chromatographiert (30 × 2.5 cm, Kieselgel). Nach nicht umgesetztem **1** (0.8 g) wird **11a** eluiert. Gesamtausb. 1.05 g (67%, bezogen auf umgesetztes **1**), farblose Kristalle vom Schmp. 190°C (aus Benzol).

UV (Dioxan): λ_{\max} (log ϵ) = 293 (3.88), 280 (3.92), 265 (4.32), 254 (4.30), 244 nm (4.39). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.22 ppm (1 H, t, J = 5.4 Hz, 2-H), 5.50 (1 H, s, 7b-H), 6.85 (2 H, d, J = 5.4 Hz, 1-H und 3-H), 6.9–7.4 (10 H, m, arom. H), 7.72 (2 H, mc, arom. H).

C₂₅H₁₆ (316.4) Ber. C 94.94 H 5.06

Gef. C 94.54 H 5.05 Mol.-Masse 316 (MS)

7b-Methyl-15(16)-nitro-2,11c-dihydro-2,11c-o-benzo-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (11b): Analog voranstehender Vorschrift werden aus 1.35 g (5.3 mmol) **5** in 20 ml Acetonitril, 0.72 g (5 mmol) Isoamylnitrit in 10 ml Acetonitril und 0.96 g (5.3 mmol) 2-Amino-4-nitrobenzoesäure in 10 ml Äthylenglycoldimethyläther in einer Reinausb. von 10% gelbe Kristalle vom Schmp. 218°C (Zers.) erhalten.

IR (KBr): 1340, 1510 cm⁻¹ (aromat. NO₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.52 ppm (3 H, s, CH₃), 5.18 (1 H, t, J = 5.6 Hz, 2-H), 6.87 (2 H, d, J = 5.6 Hz, 1-H und 3-H), 7.0–7.7 (9 H, m, arom. H), 7.94 (1 H, dd, J = 8 bzw. 2 Hz, 15-H bzw. 16-H), 8.70 (1 H, d, J = 2 Hz, 17-H bzw. 14-H). — MS (70 eV): m/e = 375 (100%, M⁺), 360 (62, M – CH₃), 329 (14, M – NO₂), 314 (53, M – CH₃ – NO₂), 163 (28).

C₂₆H₁₇NO₂ (375.4) Ber. C 83.18 H 4.56 N 3.73 Gef. C 83.58 H 4.86 N 3.74

Umsetzung von **1** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester

a) 1.7 g (7.1 mmol) **1** und 2 g (14.1 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden in 40 ml Toluol 10 h auf 100°C erhitzt. Im DC sind neben nicht umgesetzten Ausgangsprodukten 5 verschiedene Reaktionsprodukte zu erkennen. Das Rohprodukt wird in Benzol chromatographiert (30 × 2.5 cm, SiO₂). Mit Benzol wird Fluoraden (1.4 g), mit Benzol/Essigester (98:2) Acetylendicarbonsäureester und ein Monoaddukt **12** (90 mg) als gelbliches, nicht beständiges Öl isoliert, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die langsamer laufenden Komponenten werden nicht weiter untersucht.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.66 und 3.70 ppm (je 3 H, s, CO – OCH₃), 5.15 (1 H, s, 7b-H), 5.37 (1 H, t, J = 5.4 Hz, 2-H), 6.67 (2 H, d, J = 5.4 Hz, 1-H und 3-H), 6.9–8.0 (8 H, m, arom. H). Im Bereich δ = 3.2–4.4 ppm und 5.9–6.5 sind NMR-Signale von Folgeprodukten sichtbar. — MS (70 eV): m/e = 382 (88%, M⁺), 350 (43, M – H – OCH₃), 335 (24, M – H – OCH₃ – CH₃), 323 (100, M – CO₂CH₃), 263 (48, M – H – 2CO₂CH₃), 239 (64, M – H – C₆H₆O₄).

b) 1.2 g (5 mmol) **1** werden in 7.1 g (50 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester 24 h auf 100°C erwärmt (Verfärbung nach orangegelb). Der nicht umgesetzte Diester wird am Kugelrohr i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand zeigt im DC (Benzol/Essigester (4:1)) weder **1** noch das Monoaddukt **12**, sondern zwei langsamer laufende Hauptkomponenten, von denen die schneller laufende orangegelb gefärbt ist. Das langsamer laufende farblose Hauptprodukt wird chromatographisch (30 × 2.5 cm, SiO₂) in Benzol/Essigester (4:1) abgetrennt und aus Äthanol umkristallisiert: 0.51 g (42%) Trisaddukt vom Schmp. 210°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.23 ppm (6 H, s, CO – OCH₃), 3.72 (6 H, s, CO – OCH₃), 3.89 (6 H, s, CO – OCH₃), 5.91 (1 H, s, 7b-H), 7.1–7.5 (8 H, m), 7.62 (1 H, s), 7.72 (2 H, s). — MS (70 eV): m/e = 666 (10%, M⁺), 665 (23, M – 1), 635 (14, M – OCH₃), 634 (43, M – 1 – OCH₃), 633 (100,

M - 1 - CH₃OH), 618 (8.5, M - H - CH₃OH - CH₃), 602 (13, M - 2CH₃OH), 601 (26), 547 (35, M - 2CO₂CH₃ - H).

C₃₇H₃₀O₁₂ (666.7) Ber. C 66.66 H 4.54 Gef. C 66.36 H 4.59

7b-Methyl-2,11c-dihydro-2,11c-epidioxy-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (13): Eine Lösung von 0.69 g **5** und ca. 15 mg Eosin in 20 ml Äthanol/Benzol (1 : 1, Vol.) wird unter Einleiten eines mäßigen Sauerstoff-Stromes 2 h mit einer Philips MLU 300 W-Lampe bestrahlt. Die Lösung wird abgedampft und der Rückstand in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Nach nicht umgesetztem **5** (600 mg) werden 40 mg **13** vom Zers.-P. 115°C (aus Benzol/Benzin) eluiert.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.76 ppm (3H, s, CH₃), 5.60 (1H, t, *J* = 5.4 Hz, 2-H), 6.83 (2H, d, *J* = 5.4 Hz, 1-H und 3-H), 7.1–7.8 (8H, m, arom. H). – MS (70 eV): *m/e* = 286 (2%, M⁺), 258 (43, M - CO), 254 (57, M - O₂), 239 (100, M - O₂ - CH₃).

C₂₀H₁₄O₂ (286.3) Ber. C 83.90 H 4.93 Gef. C 83.66 H 5.00

[468/74]