

Gespannte alkyl-aromatische Systeme, 3¹⁾

Synthese und Struktur des 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluorens

Peter Luger, Christian Tuchscherer²⁾, Michael Große und Dieter Rewicki*

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Thielallee 63/67, D-1000 Berlin 33, und
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin,
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 8. Dezember 1975

2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluoren (**3b**) wird in zwei Schritten durch Addition von Dehydrobenzol an 1-Diazoinden und Pyrolyse des gebildeten Spiroindazols **4** gewonnen. Die Photolyse von **4** in Tetrahydrofuran führt dagegen zu Dimeren des 3-Phenylindenyls (z. B. **7**) und zu dem stabilen *N*-Ylid **8**. Ausgehend von **3b** wird 9*b*-Methyl-9*bH*-cyclopenta[*jk*]fluoren (**12**) dargestellt. Methoxycarbonyl-substituierte 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluorene (**15a–c**) werden in hoher Ausbeute aus den Pyrazoleninen **13** oder den Cyclopropenen **14** erhalten. Die Umlagerung **14b** → **15b** verläuft regiospezifisch. Die Röntgenstrukturanalyse von **3b** zeigt, daß die dem Molekül innewohnende Spannung zu starken Abweichungen der Bindungslängen und -winkel gegenüber ungespannten Verbindungen bei insgesamt planarer Struktur führt. Die UV-Spektren von **3b** und **12** werden diskutiert. Die *pK*-Werte der Verbindungen **3b** und **15b** werden angegeben. Hydrierung, Methylierung und weitere Reaktionen von **3b** werden beschrieben.

Strained Alkyl-aromatic Systems, 3¹⁾

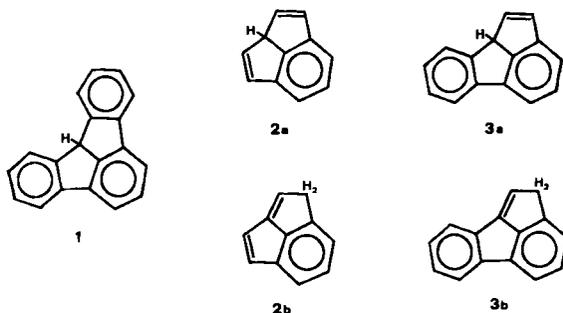
Synthesis and Structure of 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluorene

2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluorene (**3b**) is prepared in two steps by addition of benzyne to 1-diazoindene and pyrolysis of the resulting spiroindazole **4**. Conversely the photolysis of **4** in tetrahydrofuran leads to dimers of 3-phenylindenyl (e. g. **7**) and to the stable *N*-ylide **8**. The synthesis of 9*b*-methyl-9*bH*-cyclopenta[*jk*]fluorene (**12**) starting from **3b** is described. Methoxycarbonyl-substituted 2*H*-cyclopenta[*jk*]fluorenes (**15a–c**) are obtained in high yield from the pyrazolines **13** and the cyclopropenes **14**, respectively. The rearrangement **14b** → **15b** proceeds in a regiospecific manner. An X-ray structure analysis of **3b** shows that the strain of the molecule causes strong deviations of the bond lengths and the bond angles relative to corresponding unstrained compounds, leaving the planarity of the molecule unaffected. The u. v. spectra of the hydrocarbons **3b** and **12** are discussed. The *pK*-values of **3b** and **15b** are determined. Hydrogenation, methylation, and further reactions of **3b** are described.

¹⁾ 2. Mittel.: H. Dietrich, D. Bladauski, M. Große, K. Roth und D. Rewicki, Chem. Ber. 108, 1807 (1975).

²⁾ Teil der beabsichtigten Dissertation Ch. Tuchscherer, Freie Univ. Berlin.

Die Röntgenstrukturanalyse¹⁾ des 7*b*H-Indeno[1,2,3-*jk*]fluorens (**1**, Fluoraden³⁾) hat ergeben, daß die dieser Verbindung innewohnende Ringspannung zu einer starken Moleküldeformation führt. Von dieser ist in erster Linie das in **1** enthaltene Cyclopent[*cd*]inden-System (**2a**) betroffen. In diesem Molekülbereich zeigt der Kohlenwasserstoff **1** eine ungewöhnliche Reaktivität: Der mittelständige Sechsering läßt sich leicht hydrieren und epoxidieren, neigt unter Bedingungen elektrophiler Substitutionsreaktionen zur Addition und liefert mit typischen Dienophilen Diels-Alder-Addukte. Auch die hohe Acidität von **1** ($pK = 14.0$ ⁴⁾) wurde teilweise auf die gegenüber dem Fluoradenyl-Anion erhöhte Spannungsenergie im Kohlenwasserstoff zurückgeführt⁵⁾. Uns erschien es in diesem Zusammenhang von Interesse, mit **1** verwandte, aber noch stärker gespannte alkyl-aromatische Systeme – nämlich das Cyclopent[*cd*]inden (**2**) und das Cyclopenta[*jk*]fluoren (**3**) – auf das Verhältnis zwischen Struktur und Eigenschaften hin zu untersuchen. Wir berichten hier vor allem über Synthese, Struktur und Eigenschaften des 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluorens (**3b**).



Es sind mehrere, auf das wegen der zu erwartenden⁶⁾ hohen CH-Acidität interessierende 2*a*H-Cyclopent[*cd*]inden (**2a**) hinzielende Syntheseveruche beschrieben worden^{5,7)}. Diese führten jeweils zu dem energieärmeren 1*H*-Cyclopent[*cd*]inden (**2b**), welches wegen seiner Thermolabilität wenig geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse ist. In dieser Hinsicht erschien uns eine Untersuchung des Cyclopenta[*jk*]fluorens (**3a**, **b**) aussichtsreicher. Verbindungen des Typs **3** waren bei Beginn unserer Arbeiten nicht bekannt. Inzwischen haben *McDowell* und *Rapoport*⁵⁾ über die Synthese eines vermeintlichen Gemischs der Isomeren **3a** und **b** berichtet. Vor kurzem⁸⁾ wurde ferner die Synthese dreier 1,2-disubstituierter Cyclopenta[*jk*]fluorene beschrieben. Unseres Wissens sind Verbindungen mit 2*a*H-Cyclopent[*cd*]inden-(**2a**)- bzw. 9*b*H-Cyclopenta[*jk*]fluoren-Struktur (**3a**) bisher nicht bekannt.

Synthesen

Ausgehend von 1-Diazoinden⁹⁾ ist 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluoren (**3b**) auf folgendem Wege glatt zugänglich:

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

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

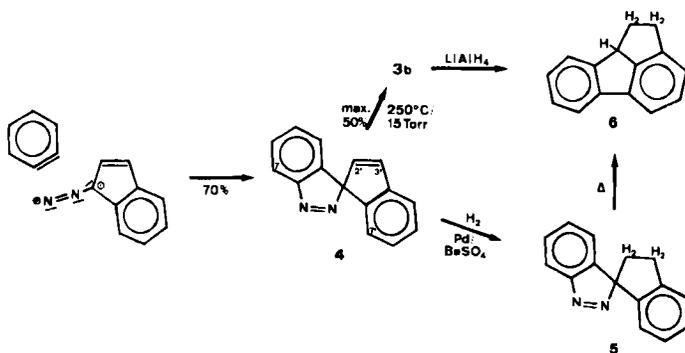
⁵⁾ *B. L. McDowell* und *H. Rapoport*, *J. Org. Chem.* **37**, 3261 (1972).

⁶⁾ *A. Streitwieser jr.*, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 23.

⁷⁾ *P. Eilbracht* und *H. Hafner*, *Angew. Chem.* **83**, 802 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 751 (1971).

⁸⁾ *H. Dürr*, *W. Schmidt* und *R. Sergio*, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1132.

⁹⁾ *D. Rewicki* und *Ch. Tuchscherer*, *Angew. Chem.* **84**, 31 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 44 (1972).



Die 1,3-dipolare Addition von Dehydrobenzol (aus Anthranilsäure¹⁰⁾ an Diazoinden liefert das Spiroindazol 4. Dessen Struktur ist durch das ¹H-NMR-Spektrum eindeutig gesichert: Das bei höchstem Feld erscheinende Dublett ($\delta = 5.73$ ppm, $J = 5.4$ Hz) entspricht nach Lage und Kopplungskonstante dem 2'-ständigen Indenproton; das damit koppelnde H-Atom an C-3' zeigt sein Resonanzsignal im Aromatenbereich ($\delta = 7.29$ ppm) und ist durch Kopplung mit 7'-H ($J = 0.75$ Hz) zu einem Doppel-Dublett aufgespalten. Das Multiplett von 7'-H erscheint infolge der Anordnung dieses H-Atoms oberhalb der Ebene des Indazolrings nach hohem Feld ($\delta = 6.44$), dasjenige des 7-ständigen H-Atoms infolge des von der Azogruppe ausgehenden Anisotropie- und Substituenteneffekts nach tiefem Feld ($\delta = 8.18$) verschoben. Bei der katalytischen Hydrierung mit Pd/BaSO₄ nimmt 4 ein Moläquiv. Wasserstoff unter Bildung der Dihydroverbindung 5 auf.

Die Thermolyse des Spiroindazols 4 führt unter Fragmentierung zu 2H-Cyclopenta[*jk*]-fluoren (3b), wenn die Reaktion in der Gasphase durchgeführt wird. Die Konstitution dieser Verbindung wird insbesondere durch das Elektronenspektrum mit dem für den Fluorenylidenchromophor typischen längstwelligen Absorptionsmaximum bei 321 nm (vgl. Abb. 2) sowie durch das ¹H-NMR-Spektrum bewiesen: Außerhalb des Aromatenbereichs erscheint ein A₂X-Spektrum ($\delta = 3.80$ bzw. 6.45 ppm, $J = 1.9$ Hz) der H-Atome an C-2 und C-1. Ferner liefert die partielle Reduktion von 3b mit Lithiumalanat die bereits bekannte¹¹⁾, bisher aber nur außerordentlich schwer zugängliche Verbindung 6. Letztere fällt auch bei der Thermolyse des Spiroindazols 5 an.

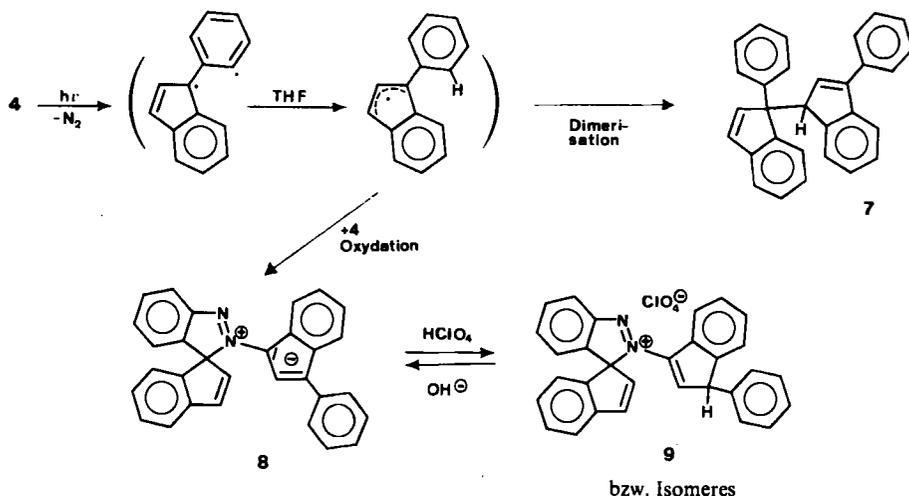
Die Thermolyse von 4 in aprotischen Solventien (z. B. 1,2-Dichlorbenzol) führt nur in untergeordnetem Maße ($\approx 5\%$) zu 3b. Als Hauptprodukt entsteht ein Umlagerungsprodukt C₁₅H₁₀N₂ (Schmp. 225°C) noch unbekannter Konstitution. – Die Photolyse von 4 in Tetrahydrofuran mit einem Hg-Hochdruckbrenner liefert als Hauptprodukt (60–70%) ein Gemisch dimerer 3-Phenylindenylyle, welches aus dem nach N₂-Abspaltung gebildeten 1,3-Diradikal bzw. Carben durch H-Abstraktion vom Lösungsmittel und anschließende Dimerisierung hervorgegangen ist¹²⁾. Hauptkomponente im Gemisch der Dimeren ist 1-Phenyl-1-(3-phenyl-1-indenyl)inden (7), dessen Struktur auf spektroskopischem Wege eindeutig gesichert ist: Der im Massenspektrum auftretende Basis-

¹⁰⁾ L. Friedman und F. M. Logullo, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1549 (1963).

¹¹⁾ B. L. McDowell, G. Smolinski und H. Rapoport, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3531 (1962).

¹²⁾ Das Dimere 7 ist mit verschiedenen in der Literatur beschriebenen, in ihrer Struktur aber nicht gesicherten Dimeren des 1(bzw. 3)-Phenylindenylyls nicht identisch, vgl. dazu C. S. Marvel und H. A. Pacevitz sowie E. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2816 (1938).

peak bei der halben Molekülmasse deutet auf zwei Phenylinden-Bausteine hin. Die im NMR-Spektrum außerhalb des Aromatenbereichs erscheinenden beiden AB-Spektren ($J = 1.9$ bzw. 5.5 Hz) beweisen den unsymmetrischen Aufbau des Dimeren. Das UV-Spektrum ($\lambda_{\max} = 298$ nm, $\lg \epsilon = 3.26$) zeigt eine große Ähnlichkeit mit demjenigen des 1-Methyl-3-phenylindens ($\lambda_{\max} = 295$ nm, $\lg \epsilon = 3.13$)¹³⁾. Schließlich liefert der Kohlenwasserstoff **7** in DMSO/NaOCH₃ ein gelbes, dem 3-Phenylindenyl-Anion ($\lambda_{\max} = 407$ nm, $\lg \epsilon = 4.20$) sehr ähnliches Carbanion ($\lambda_{\max} = 420$ nm, $\lg \epsilon = 4.24$).



Bei der Photolyse von **4** werden jedoch noch weitere Produkte gebildet, darunter zu ca. 5% eine Verbindung, welche bei der Chromatographie an Kieselgel in einen Permanganat-farbenen Farbstoff mit einem breiten Absorptionsmaximum bei 543 nm ($\lg \epsilon = 4.52$) übergeht. Bei diesem Farbstoff handelt es sich um das *N*-Ylid **8**, welches möglicherweise durch den Angriff eines 3-Phenylindenyl-Radikals auf ein intaktes Spiroindazol-Molekül und nachfolgende Oxidation gebildet wird¹⁴⁾. **8** liefert mit Perchlorsäure ein Perchlorat (**9**), aus welchem es mit Basen wieder regeneriert werden kann.

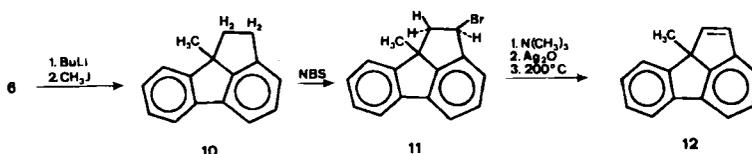
Auch bei sorgfältigster Aufarbeitung ergaben sich keine Hinweise darauf, daß bei der Pyrolyse von **4** neben dem 2*H*-Isomeren **3b** auch das vermutlich stärker gespannte und acidere 9*bH*-Isomere **3a** gebildet wird. In Anbetracht der für Doppelbindungsisomere außergewöhnlich hohen Differenz der berechneten Gesamt- π -Elektronenenergien ($\Delta E_\pi = 0.42 \beta$) zwischen **3a** und **b** ist dieser Befund ohne weiteres verständlich¹⁵⁾. Um so mehr überrascht es, daß *McDowell* und *Rapoport*⁵⁾ von der Bildung eines Isomerengemisches **3a**:**3b** = 3:1 bei der Einwirkung von *N*-Bromsuccinimid auf die Dihydroverbindung **6** berichten, ohne allerdings eine dieser Verbindungen zu isolieren. Wir haben diese Umsetzung nachvollzogen: In der Tat bilden sich zwei Produkte, von denen das in geringerer Ausbeute anfallende aufgrund aller spektroskopischen Daten mit **3b** identisch ist. Bei dem äußerst

¹³⁾ UV Atlas organischer Verbindungen, Bd. IV, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

¹⁴⁾ **8** ist auch als Azomethininin formulierbar. Seine Struktur wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt; *P. Luger, Ch. Tuchscherer* und *D. Rewicki*, unveröffentlicht.

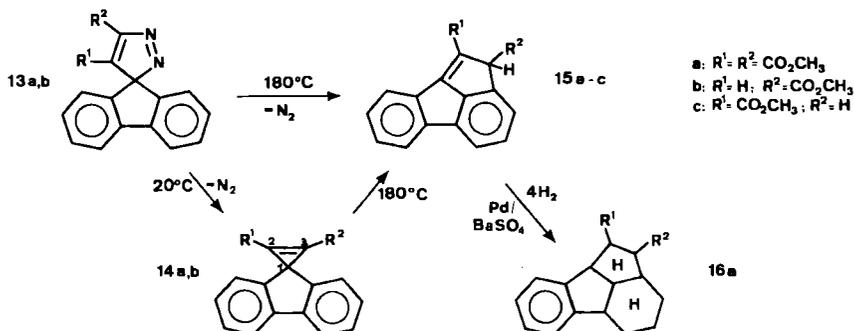
¹⁵⁾ *A. Streitwieser jr.* und *J. I. Braumann*, Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations, Vol. I, Pergamon Press Inc., Oxford 1965.

labilen Hauptprodukt, welches wir durch fraktionierte Kristallisation isolieren konnten, handelt es sich jedoch keinesfalls um **3a**. Zwar zeigt das NMR-Spektrum außerhalb des Aromatenbereichs drei wohl getrennte Signale (je 1H), aber diese sind sowohl nach ihrer Lage ($\delta = 3.27, 4.21, 5.25$ ppm) als auch nach den Kopplungskonstanten ($J = 16.5, 16.5$ und $3.4, 3.4$ Hz) nicht mit Struktur **3a** vereinbar. Dies konnten wir eindeutig sicherstellen, indem wir 9b-Methyl-9bH-cyclopenta[*jk*]fluoren (**12**) synthetisierten und seine NMR-Daten mit denjenigen des vermeintlichen **3a** verglichen. Die olefinischen Fünfringprotonen bilden in **12** das erwartete AB-System ($\delta = 6.45$ bzw. 6.67 ppm, $J = 5.2$ Hz). Die Struktur des bei der Umsetzung von **6** mit *N*-Bromsuccinimid gebildeten, aber außergewöhnlich thermolabilen und sauerstoffempfindlichen Hauptprodukts ist von uns noch nicht abschließend geklärt; es handelt sich jedoch nicht um einen Kohlenwasserstoff, sondern um eine bromhaltige Verbindung.



Die Methylverbindung **12** ist die erste bekannte Verbindung mit 9bH-Cyclopenta[*jk*]fluoren-Struktur. Die stereochemische Anordnung der Substituenten in der bei ihrer Synthese durchlaufenden Zwischenstufe **11** wurde auf NMR-spektroskopischem Wege ermittelt, wobei eine mit Hilfe der INDOR-Technik getroffene eindeutige Zuordnung der Aliphatensignale in **6** als Basis diente (vgl. exp. Teil).

1-Diazoinden stellt wegen seiner nicht unproblematischen Darstellung eine unbequeme Ausgangsverbindung für die Synthese von Cyclopenta[*jk*]fluorenen dar. Wir haben deshalb geprüft, ob Verbindungen dieses Typs nach dem gleichen Syntheseprinzip, jedoch auf der Basis des 9-Diazofluorens über entsprechende 3,3-substituierte Pyrazolenine zugänglich sind. Als Modellreaktion haben wir die Thermolyse der Additionsprodukte von Acetylen-dicarbonsäureestern an Diazofluoren untersucht.



Die seit langem bekannten¹⁶⁾ Mono- und Bis(methoxycarbonyl)spiro[fluoren-pyrazolenine] **13a**, **b** liefern sowohl bei photochemischer¹⁷⁾ als auch bei thermischer¹⁸⁾ Reaktionsführung – bei letzterer allerdings mit sehr unterschiedlicher Ausbeute – anstelle der Verbindungen **15** die substituierten Spirocyclopropene **14**. Aufgrund von Untersuchungen über die Regiospezifität der Thermolyse von Spiro[fluoren-9,3'-indazolen]¹⁹⁾ vermuteten wir, daß Spiro[cyclopropenfluorene] des Typs **14** als Zwischenstufen bei der zu Cyclopent[*cd*]inden-Systemen führenden Reaktion durchlaufen werden. Wir hofften daher, daß sich unter energischen Bedingungen die Spiro[cyclopropenfluorene] **14** in die Cyclopenta[*jk*]fluorene **15** überführen lassen.

Wir stellten zunächst fest, daß im Gegensatz zu den Ergebnissen *Reimlingers*¹⁸⁾ nicht nur das Monomethoxycarbonylspiro[fluoren-pyrazolenin] **13b**, sondern auch die Bis(methoxycarbonyl)-Verbindung **13a** thermisch instabil ist und sich durch Rühren in Benzol bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute in das Spiren **14a** überführen läßt. Daneben wird in geringer Ausbeute eine zweite N-freie Verbindung gebildet, in welche sich das Cyclopropen **14a** beim Erhitzen in 1,2-Dichlorbenzol praktisch quantitativ umlagert. Bei dieser Verbindung handelt es sich um 1,2-Bis(methoxycarbonyl)-2*H*-cyclopenta[*jk*]-fluoren (**15a**). Hierfür sprechen alle spektroskopischen Daten, insbesondere das NMR-Spektrum mit den Signalen zweier nicht äquivalenter Methoxycarbonyl-Gruppen und eines Fünfringprotons außerhalb des Aromatenmultiplikts sowie das UV/VIS-Spektrum, welches nach Lage und Intensität der Absorptionsbanden demjenigen des Fluorenylidenssigssäure-äthylesters außerordentlich ähnelt. **15a** bildet ein gelboranges Carbanion und nimmt bei der katalytischen Hydrierung 4 Moläquiv. Wasserstoff unter Bildung der Octahydroverbindung **16a** auf. Durch Verseifung und Decarboxylierung in saurem Medium läßt sich die monosubstituierte Verbindung **15c** gewinnen.

Die Monomethoxycarbonyl-Verbindungen **13b** und **14b** lassen sich gleichermaßen in guten Ausbeuten in den 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluoren-2-carbonsäure-methylester (**15b**) überführen. Dieser Ester ist durch seinen R_F -Wert und seine spektroskopischen Daten – vor allem durch das Carbanionen-Spektrum – eindeutig von **15c** unterscheidbar. **15c** wird bei der Thermolyse von **13b** bzw. **14b** nicht gebildet, d. h. die Cyclisierung zum Cyclopenta[*jk*]fluoren-System erfolgt regiospezifisch, indem in **14b** allein die Bindung C(1)–C(3), nicht aber die Bindung C(1)–C(2) im Zuge der Umlagerung geöffnet wird.

Der beschriebene Syntheseweg²⁰⁾ eröffnet einen einfachen Zugang zu gespannten Verbindungen vom Typ des Cyclopenta[*jk*]fluorens (**3**) und möglicherweise auch des Cyclopent[*cd*]indens (**2**), dessen Anwendungsbereich wir zur Zeit intensiv untersuchen.

Röntgenstrukturanalyse

Das Cyclopenta[*jk*]fluoren **3b** kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe *Pbcn* ($Z = 8$). Die Kristalldaten lauten: $a = 20.422(7)$, $b = 5.322(4)$, $c = 18.235(7)$ Å; $V = 1982$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.27$ g · cm⁻³. Die Einzelheiten der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse sind im experimentellen Teil beschrieben. Das Phasenproblem wurde mit direkten

¹⁶⁾ *J. van Alphen*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **62**, 491 (1943).

¹⁷⁾ *G. Ege*, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1667.

¹⁸⁾ *H. Reimlinger*, *Chem. Ber.* **100**, 3097 (1967).

¹⁹⁾ *D. Bladauski*, *M. Große* und *D. Rewicki*, unveröffentlicht.

²⁰⁾ Unabhängig von uns haben *Dürr* und Mitarbb.⁸⁾ auf entsprechendem Wege einige 1,2-diacylierte, in enolisierter Form vorliegende Cyclopenta[*jk*]fluorene erhalten.

Methoden gelöst. Nach Abschluß der Verfeinerungen betrug der *R*-Wert 0.07. Die Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Atomparameter für 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluoren (3b). Standardabweichungen in Klammern. Der anisotrope Temperaturfaktor ist gegeben durch $f_i = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$

Atom	Ortskoordinaten			Temperaturfaktoren					
	X	Y	Z	$\beta_{11}/\text{Å}^2$	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C (1)	0.0200 (4)	-0.156 (2)	0.3534 (4)	0.0025 (2)	0.025 (4)	0.0023 (3)	0.0002 (8)	0.0000 (2)	-0.0001 (8)
C (2)	0.0203 (4)	-0.298 (2)	0.4264 (4)	0.0020 (2)	0.032 (4)	0.0028 (3)	0.0021 (9)	0.0007 (2)	0.0009 (9)
C (2a)	0.0739 (4)	-0.163 (1)	0.4695 (4)	0.0024 (2)	0.023 (4)	0.0027 (3)	0.0017 (8)	0.0005 (2)	-0.0007 (8)
C (3)	0.1042 (4)	-0.176 (2)	0.5376 (4)	0.0030 (3)	0.039 (4)	0.0022 (3)	0.003 (1)	-0.0000 (2)	0.001 (1)
C (4)	0.1544 (4)	-0.001 (2)	0.5522 (4)	0.0028 (2)	0.040 (5)	0.0024 (3)	0.003 (1)	-0.0003 (2)	0.000 (1)
C (5)	0.1760 (4)	0.183 (2)	0.5024 (5)	0.0025 (2)	0.039 (5)	0.0033 (3)	0.002 (1)	-0.0005 (2)	-0.000 (1)
C (5a)	0.1449 (3)	0.193 (1)	0.4333 (4)	0.0019 (2)	0.028 (4)	0.0024 (3)	0.0009 (8)	0.0000 (2)	-0.0003 (8)
C (5b)	0.1479 (4)	0.331 (1)	0.3628 (4)	0.0019 (2)	0.029 (4)	0.0026 (3)	-0.000 (1)	0.0004 (2)	0.0006 (9)
C (6)	0.1874 (4)	0.530 (2)	0.3404 (4)	0.0018 (2)	0.030 (4)	0.0033 (3)	-0.0014 (8)	-0.0000 (2)	0.0009 (9)
C (7)	0.1812 (4)	0.620 (2)	0.2697 (5)	0.0025 (2)	0.033 (4)	0.0036 (3)	-0.0004 (9)	0.0005 (3)	0.001 (1)
C (8)	0.1355 (4)	0.518 (2)	0.2216 (4)	0.0032 (3)	0.038 (4)	0.0025 (3)	-0.001 (1)	0.0001 (2)	0.000 (1)
C (9)	0.0945 (4)	0.320 (2)	0.2429 (4)	0.0023 (2)	0.033 (4)	0.0024 (3)	0.0004 (8)	0.0000 (2)	-0.0009 (9)
C (9a)	0.1005 (4)	0.227 (1)	0.3144 (4)	0.0018 (2)	0.024 (4)	0.0022 (2)	0.0011 (7)	-0.0001 (2)	0.0000 (7)
C (9b)	0.0660 (3)	0.024 (1)	0.3526 (4)	0.0018 (2)	0.024 (4)	0.0019 (2)	0.0000 (8)	0.0000 (2)	-0.0014 (8)
C (9c)	0.0970 (4)	0.017 (2)	0.4233 (4)	0.0021 (2)	0.027 (4)	0.0024 (3)	0.0007 (9)	0.0002 (2)	-0.0009 (9)
H (1)	-0.010 (3)	-0.18 (1)	0.314 (4)	3.	(2)				
H (2 ₁)	0.031 (3)	-0.50 (1)	0.419 (3)	3.	(2)				
H (2 ₂)	-0.014 (3)	-0.27 (1)	0.444 (3)	0.5	(-)				
H (3)	0.097 (4)	-0.29 (1)	0.578 (4)	5.	(2)				
H (4)	0.180 (4)	-0.02 (2)	0.607 (5)	7.	(2)				
H (5)	0.217 (4)	0.31 (2)	0.514 (4)	7.	(2)				
H (6)	0.224 (3)	0.59 (1)	0.379 (4)	4.	(2)				
H (7)	0.207 (5)	0.78 (2)	0.252 (5)	9.	(3)				
H (8)	0.130 (3)	0.60 (1)	0.169 (4)	5.	(2)				
H (9)	0.064 (4)	0.24 (1)	0.200 (4)	5.	(2)				

© 531/75 Tab. 1

Tab. 2. Ausgleichsebenen. Winkel zwischen den Ebenen

Nr.	Ausgleichsebene durch	Mittlere Abweichung (Å)	Winkel α mit Ebene Nr.	α
1	Ringe A – D	0.026	–	–
2	Ringe A – C	0.013	10	2.3°
3	Ringe B – D	0.026	7	0.8°
4	Ringe A, B	0.008	9	1.3°
			10	2.6°
5	Ringe A, C	0.012	8	1.1°
			10	1.8°
6	Ringe B, C	0.013	7	0.2°
			10	2.2°
7	Ring A	0.008	8	0.6°
			9	1.0°
8	Ring B	0.005	9	1.6°
9	Ring C	0.006	10	1.3°
10	Ring D	0.006	–	–

Abb. 1 zeigt die aus den Atomparametern berechneten Bindungslängen und -winkel. Tab. 2 gibt eine Übersicht über verschiedene Ausgleichsebenen und deren relative Orientierung zueinander.

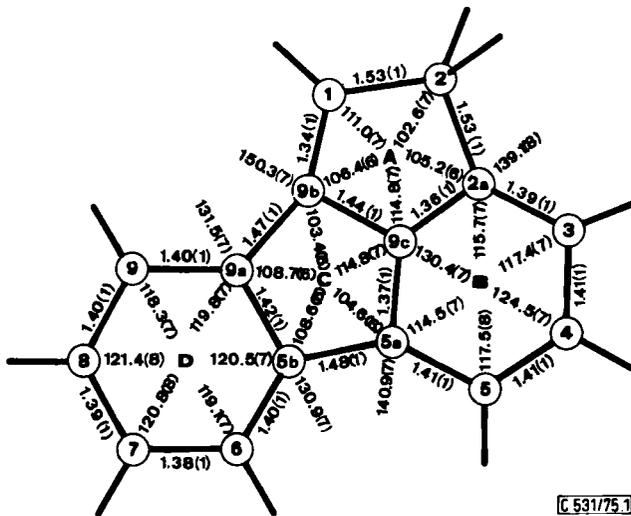


Abb. 1. Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in Grad beim 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluoren (**3b**); Standardfehler in Klammern in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle

Der Kohlenwasserstoff **3b** besitzt im Gegensatz zu **1** ein praktisch ebenes Molekülgerüst. Die einzelnen Ringe A–D, insbesondere auch der Ring B, sind jeweils planar. Die relativ hohe mittlere Abweichung der durch das gesamte Molekül gelegten Ausgleichsebene resultiert im wesentlichen aus einem leichten Abknicken des Ringes D aus der durch die Ringe A–C festgelegten Ebene (vgl. Tab. 2). Die von dem zentralen C(9c) ausgehenden C–C-Bindungen sind stark verkürzt: Sie liegen um 0.02–0.03 Å unter den bei entsprechenden ungespannten Systemen beobachteten Bindungslängen, so daß z. B. die Bindung C(2a)–C(9c) innerhalb des Sechsrings B nur um 0.02 Å länger ist als die von C(9b) ausgehende Doppelbindung. Demgegenüber sind die Bindungen zwischen C(3) und C(9a) an der Peripherie des in **3b** enthaltenen 1*H*-Cyclopent[*cd*]inden-Systems durchweg gestreckt (um 0.01–0.02 Å). Die Bindungswinkel zeigen innerhalb des Ringes B sowie in der Umgebung von C(9b) starke Abweichungen von den Normalwerten: Die Bindungswinkel sind bei C(4) und C(9c) erheblich größer, bei den restlichen vier C-Atomen des Ringes B deutlich kleiner als 120°. Einer der Bindungswinkel an C(9b) weicht sogar um ca. 30° von dem Erwartungswert für ein sp²-hybridisiertes C-Atom ab.

Wie in **1** sind auch in Verbindung **3b** zwei *m*-ständige C-Atome eines Benzolringes über eine fünfgliedrige Brücke miteinander verknüpft, die gegenüber **1** verkürzt ist, da an die Stelle einer Benzolbindung eine um 0.06 Å kürzere Doppelbindung getreten ist. Bei **1** zeigte sich die vorhandene Ringspannung a) in einer starken Deformation des mittelständigen, an beide Fünfringe anellierten Sechsrings, vergleichbar mit derjenigen im 8,16-Dimethyl-[2.2]metacyclophan, b) in Winkeldeformationen im Bereich der beiden

Fünfringen gemeinsamen Bindung und c) in einer Streckung der Bindungen an der Peripherie bzw. einer Stauchung der auf das Zentrum des in **1** enthaltenen Cyclopent[*cd*]-inden-Systems gerichteten Bindungen. Während sich der unter b) und c) erwähnte Einfluß der Molekülspannung auf die Molekülstruktur auch bei **3b** im Prinzip wiederfindet, sticht hervor, daß dieser Kohlenwasserstoff trotz erhöhter Molekülspannung ein ebenes Molekülgerüst besitzt.

Für diesen auffallenden strukturellen Unterschied zwischen **1** und **3b** dürfte ausschlaggebend sein, daß sich **1** vom 2*aH*-Cyclopent[*cd*]inden (**2a**), **3b** dagegen von dessen 1*H*-Isomeren **2b** ableitet. Die Verschiebung der Doppelbindung erhöht den Zwang zur Einebnung des C-Gerüsts von **2**, ist doch die Δ^1 -Doppelbindung nur an zwei, die Δ^2 -Doppelbindung dagegen an drei C–C-Bindungen des C-Gerüsts beteiligt. Die Einebnung wird dadurch gefördert, daß die den beiden Fünfringen gemeinsame Bindung (in **3b** zwischen den C-Atomen 9b und 9c) – in **1** hindert die entsprechende Bindung zwischen Brücke und Benzolring eine planare Anordnung – infolge der konjugativen Wechselwirkung zwischen der Δ^2 -Doppelbindung und dem aromatischen Sechsring um ca. 0.05 Å verkürzt wird.

Wenn die voranstehende Erklärung für die ebene Struktur von **3b** zutreffend ist, dann muß die durch Verkürzung der fünfgliedrigen Brücke erhöhte Ringspannung in **3b** zu stärkeren Abweichungen der Bindungslängen und Valenzwinkel von den Normalwerten führen als in **1**. Dies ist tatsächlich der Fall: Innerhalb des mit beiden Fünfringen kondensierten Sechsrings schwanken in **1** die Bindungslängen von 1.38–1.41 Å und die Bindungswinkel von 117–125°, in **3b** aber von 1.36–1.41 Å und 114–130° (vgl. Abb. 1). Daß dieser Benzolring in der Ebene stark verzerrt ist, wird auch deutlich, wenn man die inneratomaren Abstände C(2a)–C(5a) bzw. C(3)–C(5) in **3b** (2.47 bzw. 2.49 Å) den entsprechenden Abständen im Benzol (2.41 Å) und in **1** (2.45 bzw. 2.47 Å) gegenüberstellt. Die Stauchung der in **3b** auf das Zentrum des Cyclopent[*cd*]inden-Systems gerichteten Bindungen übertrifft diejenige in **1** um 0.08 Å. Auf die starke Abweichung der Valenzwinkel in der Umgebung von C-9b wurde bereits oben hingewiesen.

Insgesamt ergibt sich, daß die dem Kohlenwasserstoff **3b** innewohnende Spannung ganz überwiegend zu Änderungen der Bindungslängen und -winkel, nicht aber zu Abweichungen von der ebenen Geometrie des Gesamtmoleküls führt. Dieses Ergebnis ist angesichts der starken Deformation des mittelständigen Sechsrings in dem verwandten **1** zunächst überraschend. Man muß sich jedoch vor Augen halten, daß derartige Deformationen – solange die Bindungslängen und die π -Elektronenwechselwirkungen nicht nennenswert beeinflußt werden – einen vergleichsweise geringeren Energieaufwand erfordern als die bei **3b** beobachteten Änderungen der Atomabstände und Valenzwinkel. Eine quantitative Abschätzung der Spannungsenergie in **1** und **3b** auf der Basis der von uns ermittelten Röntgenstrukturdaten sowie eine Röntgenstrukturanalyse des 9b-Methyl-9b*H*-cyclopenta[*jk*]fluorens (**12**) sind im Gange¹⁹⁾.

Eigenschaften und Reaktionen

In Abb. 2 sind die Elektronenspektren der Kohlenwasserstoffe **3b** und **12** sowie des Cyclopenta[*jk*]fluorens abgebildet. In Tab. 3 sind die Absorptionsmaxima und -intensi-

täten von **3b** bzw. **12** denen ungespannter Systeme mit entsprechendem Chromophor gegenübergestellt.

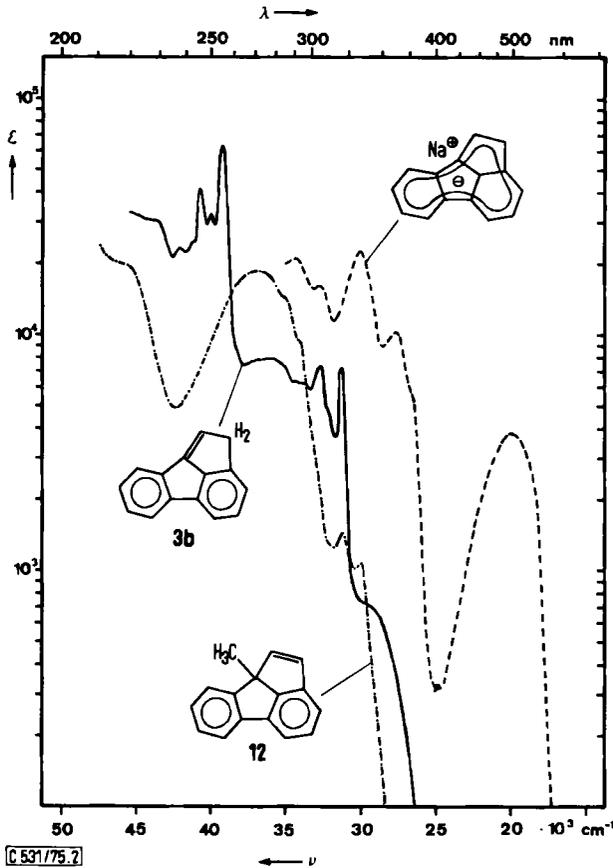


Abb. 2. Elektronenspektren von 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluoren (**3b**, ———), 9*b*-Methyl-9*bH*-cyclopenta[*jk*]fluoren (**12**, - - - - -) (in *n*-Hexan) und Natrium-cyclopenta[*jk*]fluorenid (· · · · ·) (in Dimethylsulfoxid/Äthanol 50:1, 10^{-2} M NaOC₂H₅)

Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen²¹⁾ ist für die Elektronenspektren gespannter aromatischer Systeme typisch, daß die Absorptionsbanden – abgesehen von dem Verlust der Feinstruktur – gegenüber denen entsprechender ungespannter Systeme eine schwache bathochrome Verschiebung und deutlich erniedrigte Intensitäten aufweisen. Vergleicht man das Spektrum von **3b** mit demjenigen des 9-Äthylidenfluorens und 2,3-Dihydrofluoranthens, so fehlen diese Merkmale: Die spektroskopischen Daten stimmen weitgehend überein. Offensichtlich wirken sich auch relativ starke Abweichungen von der

²¹⁾ Vgl. hierzu D. J. Cram und K. C. Dewhirst, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5963 (1959); D. J. Cram und R. H. Bauer, ebenda **81**, 5971 (1959); D. J. Cram, R. H. Bauer, N. L. Allinger, R. A. Reeves, W. J. Wechter und E. Heilbronner, ebenda **81**, 5977 (1959), sowie Lit.^{3, 5, 11)}.

Idealgeometrie – wie sie in **3b** nach den Röntgenstrukturdaten zweifellos vorliegen – auf die Elektronenspektren nicht nachhaltig aus, solange die planare Anordnung des C-Gerüsts nicht beeinträchtigt ist. Dagegen sollten bei einem Vergleich der Spektren der 9b-Methyl-Verbindung **12** und des 1,10b-Dihydrofluoranthens die erwarteten typischen Unterschiede wieder deutlich werden: In **12** dürfte nämlich wie bei **1** der an beide Fünfringe kondensierte Benzolring nicht mehr planar sein. Tatsächlich zeigt **12** gegenüber 1,10b-Dihydrofluoranthen eine bathochrome Verschiebung um 7–11 nm sowie eine starke Intensitätsabnahme der längstwelligeren Absorptionsbanden.

Tab. 3. UV-Daten von 9-Äthylidenfluoren²²⁾ (A, in Isooctan), 2,3-Dihydrofluoranthen²³⁾ (B, in Chloroform), 2H-Cyclopenta[*jk*]fluoren (**3b**, in n-Hexan), 1,10b-Dihydrofluoranthen²⁴⁾ (C, in Äthanol) und 9b-Methyl-9bH-cyclopenta[*jk*]fluoren (**12**, in n-Hexan)

A	B	λ_{\max} (lg ϵ) 3b	C	12
340 (\approx 2.6)	340 (\approx 3.0)	340 (2.86)	323 (3.53)	334 (3.03)
	326 (3.87)	321 (3.86)	311 (3.48)	321 (3.15)
311 (4.11)	313 (3.68)	306 (3.87)	286 (4.27)	293 _s (4.00)
296 (4.14)		296 (3.80)		283 _s (4.17)
		292 (3.80)	275 (4.32)	273 (4.26)
280 (4.26)	283 (3.96)	278 (3.90)		
270 (4.24)	261 (4.53)	272 (3.90)	267 (4.32)	268 (4.26)
256 (4.77)	251 (4.40)	255 (4.80)		
247 (4.53)		247 (4.62)		
229 (4.73)		230 (4.49)	235 (4.28)	223 _s (4.17)

Der pK-Wert des Kohlenwasserstoffs **3b** bzw. seiner 2-Methoxycarbonyl-Verbindung **15b** wurde auf spektralphotometrischem Wege unter Anwendung der H_{-} -Technik im System Dimethylsulfoxid/Äthanol/Natriumäthylat²⁵⁾ bzw. Dimethylsulfoxid/Eisessig/Natriumacetat⁴⁾ zu 16.9 bzw. 8.9 bestimmt. **15b** liegt in reinem Äthanol bereits merklich dissoziiert vor. **3b** ist acider als Inden, jedoch weniger acid als Cyclopentadien. Es fügt sich mit seinem pK-Wert auch in quantitativer Hinsicht nahtlos in die lineare Korrelation ein, die bei einigen ähnlichen Kohlenwasserstoffen zwischen den pK-Werten und dem nach Hückel berechneten Gewinn an π -Elektronenenergie (ΔE_n) beim Übergang in das planare Anion besteht (Tab. 4).

Für das gegenüber **3b** viel energiereichere 9bH-Isomere **3a** läßt sich durch Extrapolation ein pK-Wert von 12.0 abschätzen; zwischen den Isomeren ist also eine Aciditätsdifferenz von 5 Zehnerpotenzen zu erwarten. In Lösungsmitteln, die prototrope Umlagerungen begünstigen, und unter Reaktionsbedingungen, die eine thermodynamische Reaktions-

²²⁾ A. Pullman, B. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirshberg und Y. Sprinzak, Bull. Soc. Chim. France 1951, 702.

²³⁾ A. Streitwieser jr. und S. Suzuki, Tetrahedron 16, 153 (1961).

²⁴⁾ In Lit.⁵⁾ sind für 1,10b-Dihydrofluoranthen noch zwei längerwellige Maxima angegeben, die nach ihrer Lage und Intensität auf eine Verunreinigung durch Fluoranthen zurückzuführen sind; vgl. dazu auch Lit.²³⁾.

²⁵⁾ K. Bowden und R. Stewart, Tetrahedron 21, 261 (1965).

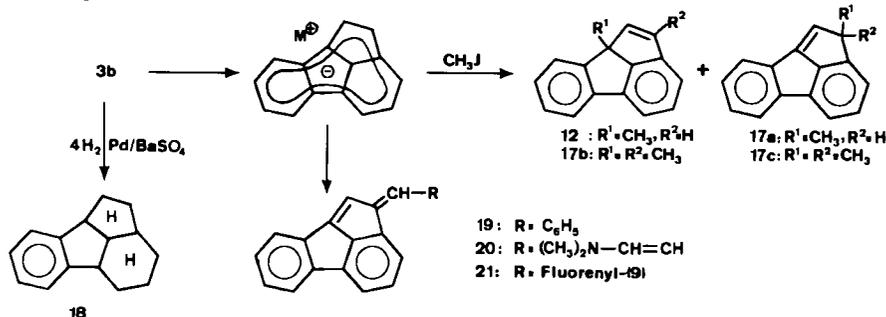
kontrolle fördern, wird daher stets **3b** anfallen. Nach den Ergebnissen von Untersuchungen an anderen doppelbindungsisomeren aciden Kohlenwasserstoffen²⁶⁾ bietet die kinetisch kontrollierte Protonierung des **3**-Anions eine Chance zur Darstellung von **3a**. Da nämlich die Protonierungsgeschwindigkeit in den Positionen mit höchster Ladungsdichte am größten ist, sollte die Protonierung an C-9b ($q = 1.21$, nach Hückel) gegenüber derjenigen an C-2 ($q = 1.196$) begünstigt sein. Zwar gelang uns die Isolierung von **3a** auf diesem Wege bisher nicht, jedoch führt die Methylierung des **3**-Anions mit Methyljodid in Einklang mit den voranstehenden Überlegungen vorwiegend zur 9b-Methyl-Verbindung: In Benzol werden **12** und **17a** im Verhältnis 5 : 4, in Dimethylformamid **12** und weitere Methylierungsprodukte (wahrscheinlich **17b** und **c**) im Verhältnis von ca. 7 : 3 gebildet.

Tab. 4. ΔE_n - (s. Text) und pK-Werte von **3b** und einigen Vergleichsverbindungen

Substanz:	1	Cyclopentadien	3b	Inden	Fluoren	3a
$\Delta E_n(\beta)$	2.12	2.00	1.86	1.75	1.52	2.28
pK ^{a)}	14.0	15	16.9	18.2	20.5–21	(12) ^{b)}

a) Bezogen auf 9-Phenylfluoren mit pK = 18.5.

b) Extrapolierter Wert.



Ausdruck einer besonderen, in der Molekülspannung begründeten Reaktivität sind die glatte Hydrierbarkeit von **3b** zu der Octahydroverbindung **18** und die leichte Epoxidierbarkeit unter Verbrauch von 4–5 Moläquivv. *m*-Chlorperbenzoesäure, wobei allerdings kein definiertes Produkt erhalten werden konnte. Im Gegensatz zu **1** addiert **3b** kein Maleinsäureanhydrid. Als CH-acide Verbindung ähnelt **3b** in seinem chemischen Verhalten ansonsten dem Inden: So führt z. B. die Kondensation mit Benzaldehyd, Dimethyl-(3-dimethylaminopropenyliden)ammonium-perchlorat oder 9-(Brommethyl)fluoren in Gegenwart von Basen zu den Kondensationsprodukten **19**–**21**, von denen das letztere einen hochaciden Kohlenwasserstoff mit tiefblauem Carbanion darstellt.

Herrn Dr. G. Holzmann danken wir für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren, Herrn Dr. K. Roth für die zahlreichen NMR-spektroskopischen Messungen, insbesondere für die Aufnahme und Interpretation von INDOR-Spektren. Frau E. Ewest danken wir für ihre engagierte präparative Mitarbeit. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung.

²⁶⁾ R. Kuhn und D. Rewicki, Tetrahedron Lett. 1965, 3513.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi; UV-Spektren: Spektralphotometer DK-2A und Acta M VI der Fa. Beckmann; ¹H-NMR-Spektren: Varian XL-100, Tetramethylsilan interner Standard; IR-Spektren: Spektrometer IR-12 der Fa. Beckman und IR 257 der Fa. Perkin-Elmer; Massenspektren: Gerät CH-5-DF der Fa. Varian-MAT.

Der Reaktionsablauf sowie säulenchromatographische Trennungen (Kieselgel 0.05–0.2 mm der Fa. Merck) wurden dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel F der Fa. Riedel-de-Haën) verfolgt. – Unter „Aufarbeiten“ ist das Aufnehmen in dem angegebenen Lösungsmittel, Neutralwaschen, Trocknen, Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. zu verstehen. – Abkürzungen: DMF = Dimethylformamid, DMSO = Dimethylsulfoxid.

Die Aufnahme der Carbanion-Spektren von **3b**, **7** und 3-Phenylinden erfolgte nach Lit.²⁷⁾. Experimentelle Einzelheiten zur Bestimmung von pK-Werten siehe Lit.⁴⁾; bei der Berechnung des pK-Werts von **3b** wurden die in Lit.²⁵⁾ angegebenen *H*_–-Werte zugrundegelegt.

Durchführung der Röntgenstrukturanalyse: **3b** wurde aus Benzin (40–60°C) umkristallisiert. Die Intensität von 1285 unabhängigen Reflexen in einem Θ-Bereich 2.4° ≤ Θ ≤ 22.5° wurden auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit Zr-gefilterter Mo-K_α-Strahlung nach der Fünf-wertmethode gemessen. Da sich **3b** an der Luft langsam zersetzt, wurde der untersuchte Kristall zur Messung in eine Glaskapillare eingeschlossen. Dadurch wurde das Verhältnis Reflex/Untergrund, das bei dem nur ca. 0.1 × 0.1 × 0.5 mm großen Kristall ohnehin schon ungünstig war, noch weiter herabgesetzt. So konnten schließlich nur 661 Reflexe, deren Intensität größer als der doppelte statistische Fehler war, als beobachtet eingestuft werden. Allerdings blieb das Reflexvermögen konstant: Die nach je 40 Reflexen durchgeführte Überprüfung zweier Referenzreflexe zeigte keine signifikante Intensitätsveränderung. – Bei der Lösung des Phasenproblems (mit direkten Methoden) genügten die drei Nullpunktreflexe zur Bestimmung der Struktur. Die Atomparameter wurden mit Kleinste-Quadrate-Methoden verfeinert, wobei für Kohlenstoff anisotrope, für die aus Differenzsynthesen bestimmten Wasserstoffatome isotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Nach Konvergenz aller Parameter ergab sich $R = (\sum_h |F_h^o| - |F_h^c|) / \sum_h |F_h^o| = 0.07$ ²⁸⁾.

Spiro[indazol-3,1'-inden] (4): Zu einer siedenden Lösung von 14.2 g (0.10 mol) 1-Diazoiden⁹⁾ in 300 ml 1,2-Dichloräthan werden mit gleicher Geschwindigkeit gleichzeitig Lösungen von 14.2 g (0.12 mol) Isoamylnitrit in 150 ml 1,2-Dichloräthan bzw. 14.2 g (0.10 mol) Anthranilsäure in 150 ml Dioxan getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 500 ml Benzol digeriert und über eine Kieselgelsäule (3 × 40 cm) filtriert. Ist **4** vollständig eluiert (DC), werden die vereinigten Filtrate eingengt: 14 g (65%) farblose Kristalle vom Schmp. 159–160°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.73 ppm (1 H, d, *J* = 5.4 Hz, 2'-H), 6.44 (1 H, m, 7'-H), 6.9–7.7 (6 H, m, arom. H), 7.29 (1 H, dd, *J* = 5.4 bzw. 0.75 Hz, 3'-H), 8.18 (1 H, m, 7-H). – MS (70 eV): *m/e* = 218 (23%, M⁺), 190 (80, M – N₂), 189 (100, M – N₂ – H), 163 (10, M – H – N₂ – C₂H₂).

C₁₅H₁₀N₂ (218.3) Ber. C 82.55 H 4.62 N 12.83 Gef. C 82.45 H 4.35 N 13.11

Spiro[indan-1,3'-indazol] (5): 8.0 g **4** in 300 ml Dioxan werden bei Normaldruck in Gegenwart von 2 g Pd/BaSO₄ hydriert, bis die H₂-Aufnahme zum Stillstand kommt (ca. 1 h). H₂-Aufnahme: 910 ml ≅ 1 Moläquiv. Nach Filtrieren wird die grünstichige Lösung zur Trockne eingengt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und über wenig Kieselgel filtriert. Nach Abdampfen des Benzols wird aus Äthanol umkristallisiert: 7.2 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 107–109°C.

²⁷⁾ R. Kuhn und D. Rewicki, Liebigs Ann. Chem. **690**, 50 (1965).

²⁸⁾ Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren kann auf Wunsch von den Verfassern erhalten werden.

IR (KBr): 2960, 2860 cm^{-1} (CH_2). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 2.54$ ppm (2 H, mc, 2-H), 3.49 (2 H, mc, 3-H), 6.20 (1 H, m, 7-H), 6.8–7.6 (6 H, m, arom. H), 8.08 (1 H, m, 7'-H). — MS (70 eV): $m/e = 220$ (1%, M^+), 192 (100, $\text{M} - \text{N}_2$), 191 (78, $\text{M} - \text{N}_2 - \text{H}$), 165 (26, $\text{M} - \text{H} - \text{N}_2 - \text{C}_2\text{H}_2$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (220.3) Ber. C 81.79 H 5.49 N 12.72 Gef. C 81.53 H 5.39 N 13.04

2H-Cyclopenta[jk]fluoren (3b)

a) *Durch Thermolyse von 4 in der Gasphase*: 0.30 g 4 werden in einem Kugelrohr in wenig Chloroform gelöst. Das Lösungsmittel wird i. Vak. rasch verdampft. Das Kugelrohr mit dem darin fein verteilten 4 wird unter ständigem Drehen des Rohrs bei ca. 10 Torr (bei niedrigerem Druck destilliert 4 teilweise unzersetzt) in einen auf 220–250°C vorgeheizten Ofen eingebracht. Nach kurzer Zeit destilliert ein nahezu farbloses Thermolyseprodukt (0.16 g) über, welches nach dem NMR-Spektrum zu mind. 90% aus 3b besteht. Nach Aufnehmen in Benzol/Petroläther (1:9) wird über eine kurze Säule aus mit 10 Gew.-% Wasser desaktiviertem Kieselgel filtriert. Der Rückstand des Filtrats wird aus Pentan umkristallisiert: 0.11 g (42%) farblose Nadeln vom Schmp. 74–75°C. — Die Ausbeute an 3b sinkt bei größeren Ansätzen merklich (bis auf 20%) ab.

b) *Durch Thermolyse von 4 in 1,2-Dichlorbenzol*: 1.0 g 4 wird unter Argon auf einmal zu 35 ml unter Argon destilliertem, siedendem 1,2-Dichlorbenzol gegeben. Nach 10 min Kochen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird mit 30 ml Benzol/Benzin (40–60°C) (1:1) digeriert. Von den ausgefallenen Kristallen (Substanz A, 350 mg) wird abgesaugt. Das Filtrat enthält nach dem DC (SiO_2 , Benzol/Benzin 1:9) 5 Substanzen. Die Komponente mit höchstem R_F -Wert wird durch SC (SiO_2 , Benzin) abgetrennt (Rohprodukt: 230 mg). Aus n-Pentan 70 mg (8%) farbloses 3b vom Schmp. 74–75°C.

UV: siehe Abb. 2. — IR (in CCl_4 bzw. CS_2): 2885, 2765 (CH_2), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 768 und 740 cm^{-1} (1,2,3- und 1,2-substituiertes Phenyl). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.80$ ppm (2 H, d, $J = 1.9$ Hz, 2-H), 6.45 (1 H, t, $J = 1.9$ Hz, 1-H), 7.0–7.45 (5 H, m, arom. H), 7.5–7.7 (2 H, m, arom. H). — MS (70 eV): $m/e = 190$ (100%, M^+), 189 (68, $\text{M} - \text{H}$), 163 (7, $\text{M} - \text{H} - \text{C}_2\text{H}_2$), 117, 113 (3, $\text{M} - \text{H} - 2$ bzw. $3\text{C}_2\text{H}_2$). — UV/VIS-Spektrum des Natrium-cyclopenta[jk]fluorenid: s. Abb. 2.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}$ (190.3) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.33 H 5.45

2,9b-Dihydro-1H-cyclopenta[jk]fluoren¹¹⁾ (6)

a) *Durch Reduktion von 3b mit Lithiumalanat*: Unter Inertgas werden zu 2.0 g (53 mmol) Lithiumalanat in 200 ml absol. Äther unter Rühren 4.10 g (21.6 g mmol) 3b in 50 ml absol. Äther getropft (Verfärbung nach gelbgrün). Es wird 3 h zum Sieden erhitzt. Dann wird in üblicher Weise mit Essigester, Eis und 2 N H_2SO_4 versetzt und aufgearbeitet. Das erhaltene Öl wird in Benzol/Petroläther (1:9) an Kieselgel chromatographiert: Als erste Fraktion werden 2.0 g (50%) 6 vom Schmp. 52°C (Lit.¹¹⁾ 44–45°C) (aus n-Pentan) eluiert. Das nicht umgesetzte 3b erleidet auf dem nicht desaktivierten Kieselgel irreversibile Veränderungen und bleibt auf der Säule.

b) *Durch Thermolyse von 5*: 0.30 g 5 werden in einem Kugelrohr bei 25–30 Torr thermolysiert. Das rohe Destillat wird über eine kurze Säule (SiO_2 , Benzol) filtriert. Die Kohlenwasserstofffraktion (0.185 g) besteht nach dem NMR-Spektrum (in CCl_4) aus 6 (70%) und 3-Phenylinden (30%); letzteres wurde anhand seiner NMR-Signale bei $\delta = 3.28$ ppm (d, $J = 2.1$ Hz) bzw. 6.34 (t, $J = 2.1$ Hz) durch Vergleich mit dem NMR-Spektrum einer authent. Probe identifiziert. Ein Teil der Dihydroverbindung 6 (50 mg, 19%) läßt sich durch Kristallisation aus n-Pentan abtrennen.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Die H-Atome am teilgesättigten Fünfring bilden ein Fünfspinsystem, welches annähernd noch 1. Ordnung, dennoch aber sehr komplex ist. Mit Hilfe der INDOR-Technik war eine eindeutige Zuordnung möglich. $\delta = 1.76$ ppm (1_r-H), 2.70 (1_c-H), 2.90 (2_r-H), 3.50 (2_c-H),

4.14 (9b-H) ($J_{2c,2t} = 15$, $J_{9b,1t} = J_{1t,1c} = J_{1t,2c} = 11$, $J_{9b,1c} = J_{1t,2t} = 7$, $J_{1c,2t} = 0.5$ Hz; *cis/trans* relativ zu 9b-H); 6.8–7.7 (7H, m, arom. H).

$C_{15}H_{12}$ (192.3) Ber. C 93.71 H 6.29

Gef. C 93.98 H 6.35 Mol.-Masse 192 (MS)

Photolyse des Spiroindazols 4: 3.00 g **4** in 300 ml absol. Tetrahydrofuran werden in einer Umlaufapparatur bei 10°C mit einer Hg-Hochdrucklampe TQ 150 (Hanau) mit Quarzmantel bestrahlt. Die Lösung färbt sich unter N_2 -Entwicklung gelb. Nach ca. 6 h (N_2 -Entwicklung: 160 ml \cong 55%) wird eingedampft und der Rückstand in Benzol/Petroläther (3 : 7) an Kieselgel chromatographiert. Die aufgebrauchte Zone färbt sich rasch tiefviolett. Zunächst wird eine hellgelbe Mischfraktion aus mehreren Kohlenwasserstoff-Komponenten (1.3 g, 50%) eluiert, aus welcher sich als Hauptkomponente *1-Phenyl-1-(3-phenyl-1-indenyl)inden* (**7**) durch fraktionierte Kristallisation in farblosen Kristallen vom Schmp. 165–167°C isolieren läßt.

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 298 (3.25), 260 (4.13), 231 nm (4.64). – UV (DMSO/ C_2H_5OH/C_2H_5ONa): λ_{max} (lg ϵ) = 420 nm (4.24). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 4.68 ppm (1H, d, J = 1.9 Hz, 1'-H), 5.82 (1H, d, J = 1.9 Hz, 2'-H), 6.22 (1H, d, J = 5.5 Hz, 2-H), 6.70 (1H, d, J = 5.5 Hz, 3-H), 6.8–7.8 (18H, m, arom. H). – MS (70 eV): m/e = 382 (1%, M^+), 191 (100, $M/2$), 189 (45), 165 (33).

$C_{30}H_{22}$ (382.6) Ber. C 94.20 H 5.80 Gef. C 94.32 H 5.98

Nach **7** wird die violette Verbindung eluiert (100 mg, 3.6%): *3-Phenyl-1-(spiro[indazolium-3,1'-inden]-2-yl)indenid* (**8**) kristallisiert aus Petroläther in feinen schwarzvioletten Kristallen vom Zers.-P. 200°C.

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 543 (4.52), 310 (4.10), 302 s (4.11), 284 (4.20), 265 nm (4.28). – IR (KBr): 3060, 1595, 1520, 1452, 1438, 1286, 1230, 1138, 1108, 1090, 966, 778, 755 cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): δ = 5.72 ppm (1H, s, 2-H), 6.50 (1H, d, J = 5.6 Hz, 2'-H), 6.4–6.7 (2H, m, arom. H), 6.9 bis 7.6 (15H, m, arom. H und 3'-H). – MS (70 eV): m/e = 408.1665 (47%, M^+ , ber. 408.1662), 380 (91, $M - N_2$), 303 (36, $M - N_2 - C_6H_5$), 218 (18, $M - C_{15}H_{10}$), 204 (100, $M/2$), 190 (51, $M - C_{15}H_{10} - N_2$), 189 (68, $M - C_{15}H_{11} - N_2$).

$C_{30}H_{20}N_2$ (408.5) Ber. C 88.21 H 4.93 N 6.86 Gef. C 87.80 H 5.20 N 6.70

2-[1-Phenylinden-3-yl]spiro[indazolium-3,1'-inden]-perchlorat (**9**) bzw. *Isomeres*: 100 mg des Ylids **8** werden in 5 ml Benzol gelöst und unter Rühren mit 0.5 ml 75proz. Perchlorsäure versetzt. Die tiefviolette Farbe schlägt nach rot um. Nach 15 min wird durch eine Fritte abgesaugt, mit absol. Eisessig gewaschen und über Kaliumhydroxid getrocknet: feine rote Kristalle vom Schmp. 223°C (Zers.) in quantitativer Ausbeute. In wäßr. Aceton geht **9** teilweise, in Gegenwart von Basen quantitativ in das Ylid **8** über. – UV (absol. CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 475 nm (4.03).

$[C_{30}H_{21}N_2]ClO_4$ (508.9) Ber. C 70.97 H 4.16 N 5.50 Cl 6.98

Gef. C 70.93 H 4.26 N 5.41 Cl 6.72

*Umsetzung der Dihydroverbindung 6 mit N-Bromsuccinimid*⁵⁾: 1.12 g (58 mmol) **6** und 1.03 g (58 mmol) *N*-Bromsuccinimid werden in 10 ml absol. Tetrachlormethan 30 min gekocht (HBr-Entwicklung; diese und alle folgenden Operationen unter Argon). Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Lösungsmittel bei 20°C abgezogen und das NMR-Spektrum registriert. Es zeigt neben **3b** (\approx 40%) eine zweite Verbindung (\approx 60%) an, die durch fraktionierte Tieftemperatur-Kristallisation aus *n*-Pentan in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 94°C (i. Hochvak.) in ca. 15proz. Ausb. isoliert wird. Die Substanz ist äußerst luftempfindlich und zersetzt sich bei Raumtemp. rasch, so daß keine korrekte Elementaranalyse erhalten wurde.

1H -NMR (CCl_4): δ = 3.24 ppm (1H, d, J = 16.5 Hz), 4.54 (1H, dd, J = 16.5 bzw. 3.5 Hz), 5.25 (1H, d, J = 3.5 Hz), 7.0–7.9 (7H, m, arom. H). – MS (70 eV): m/e = 269, 271 (M^+ , 4%), 189 ($M - HBr$, 100).

9b-Methyl-2,9b-dihydro-1H-cyclopenta[jk]fluoren (10): 0,95 g (5,0 mmol) **6** werden in 200 ml absol. Benzol mit 2,5 ml einer 2 N Butyllithium-Lösung (in n-Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min zum Sieden erhitzt (Rotfärbung; die Li-Verbindung fällt teilweise aus). Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. werden rasch 5,0 ml Methyljodid in 10 ml absol. Benzol zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch entfärbt. Das nach Aufarbeiten erhaltene Rohprodukt stellt nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch aus **6** und **10** dar. Zur vollständigen Methylierung wird der Prozeß noch 3–4 mal wiederholt. Das dann erhaltene Produkt wird in Benzol über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert. Die Kohlenwasserstoff-Fraktion wird anschließend in einem Kugelrohr i. Vak. destilliert: 800 mg (78%) vom Schmp. 39–43°C. Eine durch fraktionierte Kugelrohrdestillation erhaltene Analysenprobe zeigte den Schmp. 45–46°C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1,46 ppm (3H, s, CH₃); 2,0 (1H, ddd, 1_r-H), 2,34 (1H, dd, 1_c-H), 2,78 (1H, dd, 2_r-H), 3,62 (1H, ddd, 2_c-H) ($J_{2c/2r} = 15$, $J_{1c/1r} = J_{1r/2c} = 11$, $J_{1r/2r} = 7$, $J_{1c/2c} = 5$ Hz; cis/trans relativ zur CH₃-Gruppe), 6,7–7,6 (7H, m, arom. H).

C₁₆H₁₄ (206,3) Ber. C 93,16 H 6,84

Gef. C 93,19 H 7,19 Mol.-Masse 206 (MS)

2c-Brom-9br-methyl-2,9b-dihydro-1H-cyclopenta[jk]fluoren (11): 1,0 g (4,8 mmol) **10** in 5 ml absol. Tetrachlormethan wird mit 0,90 g (5,0 mmol) *N*-Bromsuccinimid und einigen mg Azoisobutyronitril versetzt. Nach 30 min Kochen wird abgekühlt, filtriert und i. Vak. zur Trockne eingengt. Aus n-Pentan kristallisieren 500 mg (37%) **11** vom Schmp. 117°C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1,81 ppm (3H, s, CH₃), 2,55 (1H, dd, $J_{1c/1r} = 13,6$, $J_{1r/2r} = 5,9$ Hz, 1_r-H), 2,77 (1H, d, $J = 13,6$ Hz, 1_c-H), 5,31 (1H, d, $J = 5,9$ Hz, 2_r-H), 6,8–7,7 (7H, m, arom. H). – MS (70 eV): $m/e = 286$, 284 (21%, M⁺), 205 (100, M – Br), 190 (30, M – Br – CH₃), 189 (36, M – HBr – CH₃), 178 (10, M – HBr – C₂H₂).

C₁₆H₁₃Br (285,2) Ber. C 67,39 H 4,59 Br 28,02 Gef. C 67,33 H 4,92 Br 28,24

9b-Methyl-9bH-cyclopenta[jk]fluoren (12): In eine Lösung von 400 mg **11** in 5 ml absol. Methanol wird trockenes Trimethylamin eingeleitet. Nach 1 h wird das Methanol abgedampft und der Rückstand mit 2 ml absol. Essigester versetzt: 300 mg (62%) farblose Kristalle von *N*-(9b-Methyl-2,9b-dihydro-1H-cyclopenta[jk]fluoren-2-yl)trimethylammonium-bromid. Diese werden in 5,5 ml Methanol/Wasser (1:10) gelöst und mit ca. 1 g frisch gefälltem Silberoxid versetzt. Nach 1 h Schütteln wird filtriert, der Filterkuchen mit 5 ml Wasser gewaschen und die Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird zusammen mit einem Kaliumhydroxid-Plätzchen im Kugelrohr i. Hochvak. auf 200°C erhitzt. Nach 15 min wird abgekühlt und der gesamte Inhalt des Kugelrohrs mit Benzol aufgenommen. Der Rückstand der benzol. Phase wird in Benzol/Petroläther (3:7) an Kieselgel chromatographiert. Die zuerst eluierte Kohlenwasserstofffraktion liefert aus n-Pentan 65 mg (23%) **12**, farblose Kristalle vom Schmp. 53°C.

UV: s. Abb. 2. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1,47 ppm (3H, s, CH₃), 6,45 (1H, d, $J = 5,2$ Hz), 6,67 (1H, d, $J = 5,2$ Hz), 6,75–7,70 (7H, m, arom. H). – MS (70 eV): $m/e = 204$ (100%, M⁺), 189 (62, M – CH₃), 163 (11, M – CH₃ – C₂H₂).

C₁₆H₁₂ (204,3) Ber. C 94,08 H 5,92 Gef. C 93,69 H 6,01

Umsetzung von 9-Diazo fluoren mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester^{16,18)}

a) Die Ausgangssubstanzen (je 20 mmol) werden in 160 ml absol. Benzol bei 20°C im Dunkeln 15 Tage gerührt. Nach Einengen i. Vak. auf ca. 100 ml fallen 0,67 g (10%) Pyrazolo[1,5-*f*]phenanthridin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester¹⁶⁾ aus. Die Mutterlauge wird auf die Hälfte eingengt und mit Benzin (40–80°C) versetzt: 5,44 g (89%) Spiro[cyclopropen-1,9'-fluoren]-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**14a**) vom Schmp. 149°C (Lit.¹⁸⁾: 5%, Schmp. 151–154°C). Die Mutterlauge enthält eine weitere Komponente, die aufgrund ihres niedrigeren R_F -Werts durch SC an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel isoliert werden kann: ca. 1% **15a** vom Schmp. 129°C.

b) Die Ausgangssubstanzen (je 5.2 mmol) werden in 100 ml absol. Benzol $2\frac{1}{2}$ h gekocht. Die 3 vorstehend beschriebenen Reaktionsprodukte werden in Ausbeuten von 6, 42 bzw. 14% isoliert.

2H-Cyclopenta[jk]fluoren-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (15a): 2.0 g **14a** werden in 50 ml 1,2-Dichlorbenzol 30 min auf 180°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Benzin umkristallisiert: gelbe Kristalle vom Schmp. 129°C in quantitat. Ausbeute.

UV (Äthanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 340 s (3.98), 328 (4.14), 319 (4.11), 292 (3.91), 279 (3.90), 264 (4.81), 254 (4.57), 224 nm (4.40). – Anionenspektrum (in DMSO/Äthanol/Natriumäthylat): λ_{\max} (lg ϵ) = 478 nm (4.05). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 3.68 und 3.91 ppm (je 3 H, s, CO_2CH_3), 5.14 (1 H, s, 2-H), 7.1–7.7 und 8.24 (6H bzw. 1H, mc, arom. H). – MS (70 eV): m/e = 306 (M^+ , 100%), 274 ($\text{M} - \text{OCH}_3 - \text{H}$, 38), 247 ($\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$, 54), 217 ($\text{M} - 2\text{CO}_2 - \text{H}$, 73), 203 ($\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{CO}_2$, 52), 189 ($\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_2$, 57), 188 ($\text{M} - 2\text{CO}_2\text{CH}_3$, 48).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (306.3) Ber. C 74.50 H 4.61 Gef. C 74.81 H 4.41

Hydrierung: 0.50 g **15a** in 50 ml Dioxan nehmen bei Normaldruck und Raumtemp. in Gegenwart von Pd/BaSO₄ 4 Moläquivalenten H₂ auf. Es werden 0.50 g 2,2a,3,4,5,5a,9b,9c-Octahydro-1H-cyclopenta[jk]fluoren-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**16a**), farblose Kristalle vom Schmp. 86°C, isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.42 ppm (4 H, mc), 1.88 (2 H, mc), 2.50 (1 H, mc), 2.8–3.6 (4 H, m), 3.39 und 3.47 (je 3 H, s, CO_2CH_3), 4.06 (1 H, t, J = 9.2 Hz), 7.02 (4 H, mc, arom. H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (314.4) Ber. C 72.59 H 7.05

Gef. C 72.57 H 7.06 Mol.-Masse 314 (MS)

2H-Cyclopenta[jk]fluoren-1-carbonsäure-methylester (15c): 190 mg **15a** werden in 150 ml Ameisensäure/Essigsäure/1,2-Dichlorbenzol (1:2:75) 3 h auf 150–160°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittelgemischs i. Vak. wird in Benzol an SiO₂ chromatographiert. Als erste Komponente werden 77 mg (50%) **15c** vom Schmp. 107–108°C (aus Benzol/Benzin) eluiert.

UV (Äthanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 340 s (3.96), 327 (4.13), 317 (4.09), 289 (3.89), 278 (3.867), 263 (4.75), 256 (4.55), 223 nm (4.40); Fluorenylidenessigsäure-äthylester (Äthanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 327 s (4.08), 317 (4.12), 284 (4.08), 273 (4.11), 264 (4.68), 255 (4.55), 223 nm (4.41). – Anionenspektrum (DMSO/Äthanol/Natriumäthylat): λ_{\max} (lg ϵ) = 555 s (3.68), 530 nm (3.70). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 3.85 ppm (3 H, s, CO_2CH_3), 4.03 (2 H, s, CH_2), 7.0–7.6 und 8.12 (6H bzw. 1H, m, arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (248.3) Ber. C 82.24 H 4.87

Gef. C 82.51 H 4.71 Mol.-Masse 248 (MS)

2H-Cyclopenta[jk]fluoren-2-carbonsäure-methylester (15b): 1.0 g **13b**¹⁰⁾ wird, wie bei **15a** beschrieben, thermolysiert. Das erhaltene Rohprodukt wird in Benzol an Kieselgel chromatographiert: Die Hauptfraktion liefert 0.50 g (56%) **15b**, farblose Kristalle vom Schmp. 88°C (aus Essigester/Cyclohexan).

UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 340 (2.99), 320 (3.81), 306 (3.93), 278 (3.93), 257 (4.80), 248 (4.63), 223 nm (4.52). – Anionenspektrum (DMSO/Äthanol/Natriumäthylat): λ_{\max} (lg ϵ) = 470 s (3.79), 450 nm (3.85). – pK (9-Phenylfluoren = 18.5; bestimmt in DMSO/Eisessig/Natriumacetat⁴⁾): 8.9. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 3.68 ppm (3 H, s, CO_2CH_3), 5.05 (1 H, d, J = 1.9 Hz, 2-H), 6.63 (1 H, d, J = 1.9 Hz, 1-H), 7.05–7.8 (7 H, m, arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (248.3) Ber. C 82.24 H 4.87

Gef. C 82.07 H 4.91 Mol.-Masse 248 (MS)

Methylierung von Cyclopenta[*jk*]fluoren

a) 0.50 g **3b** werden zusammen mit 5 g fein pulverisiertem Bariumoxid, 0.2 g Bariumhydroxid · 10H₂O und 5 ml Methyljodid in 50 ml Dimethylformamid 20 h unter Inertgas gerührt. Nach Versetzen mit 150 ml Chloroform wird filtriert, die organische Phase mit Natriumthiosulfat und Wasser gewaschen und aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt (0.50 g), welches in DMSO/C₂H₅ONa kein Carbanion mehr liefert, wird an Kieselgel mit Benzin (40–80°C) chromatographiert. Die DC-einheitlich erscheinende Kohlenwasserstofffraktion (245 mg, 46%) enthält nach dem NMR-Spektrum neben **12** (>70%) zwei weitere Methylierungsprodukte (δ_{CH_3} = 1.44 bzw. 1.39 ppm, <30%).

b) 0.95 g (5.0 mmol) **3b** in 40 ml absol. Äther/Tetrahydrofuran (1:1) werden unter Argon mit 6 ml 1.1 N äther. C₆H₅Li-Lösung durch kurzes Kochen in die Li-Verbindung übergeführt. Nach dem Abkühlen wird die rote Lösung mit 1.2 ml Methyljodid versetzt (Entfärbung). Nach Zusatz von einigen Tropfen Eisessig wird aufgearbeitet. Das Rohprodukt (1.1 g) wird in Benzol/Benzin (3:7) an Kieselgel chromatographiert. Die zuerst eluierte Kohlenwasserstofffraktion (200 mg, 19%) wird mehrfach mit Tetrachlormethan abgedampft und sodann NMR-spektroskopisch untersucht. Sie besteht aus ca. 10% **3b**, 40% 2-Methyl-2*H*-cyclopenta[*jk*]fluoren (**17a**) und 50% 9*b*-Methyl-Verbindung **12**. Die Methylverbindungen konnten chromatographisch nicht getrennt werden. Die 2-Methyl-Verbindung zeigte außerhalb des Aromatenbereichs folgende NMR-Signale: δ = 1.35 ppm (3H, d, J = 7.6 Hz, CH₃), 4.08 (1H, dq, J = 1.8 bzw. 7.6 Hz, 2-H), 6.37 (1H, d, J = 1.8 Hz, 1-H).

2,2*a*,3,4,5,5*a*,9*b*,9*c*-Octahydro-1*H*-cyclopenta[*jk*]fluoren (**18**): 1.0 g **3b** wird in 150 ml Dioxan in Gegenwart von 3 g 5proz. Pd/BaSO₄ bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Innerhalb von 90 min werden 4 Moläquiv. H₂ aufgenommen. Nach Filtrieren und Abdampfen werden aus *n*-Pentan bei –30°C 730 mg (73%) farblose Kristalle vom Schmp. 14–15°C erhalten.

UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 274 (3.27), 267 (3.18), 261 (2.98), 218 nm (4.92). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.7–3.9 ppm (14H, m), 6.9–7.5 (4H, m, arom. H).

C₁₅H₁₈ (198.3) Ber. C 90.85 H 9.15
Gef. C 90.44 H 9.22 Mol.-Masse 198 (MS)

2-Benzyliden-2*H*-cyclopenta[*jk*]fluoren (**19**): Aus **3b** und Benzaldehyd in äthanol. C₂H₅ONa-Lösung in üblicher Weise in 70proz. Ausbeute. Gelbes, zähflüssiges Öl, welches auch nach Destillation im Kugelrohr i. Hochvak. (Sdp. 220°C/0.001 Torr) nicht durchkristallisiert, aber DC-einheitlich ist.

UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 349 (4.30), 323 (4.34), 306 (4.41), 299 (4.41), 273 (4.30), 257 (4.33), 223 nm (4.59).

C₂₂H₁₄ (278.3) Ber. C 94.93 H 5.07
Gef. C 94.65 H 5.33 Mol.-Masse 278 (MS)

2-(3-Dimethylaminopropenyliden)-2*H*-cyclopenta[*jk*]fluoren (**20**): 0.57 g (3.0 mmol) **3b** und 0.73 g (3.7 mmol) Dimethyl(3-dimethylaminopropenyliden)ammonium-perchlorat werden in 3 ml absol. Pyridin gelöst und in der Wärme mit 3 ml 3 N NaOCH₃ versetzt. Es wird 10 min auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, mit 30 ml Methanol versetzt und abgesaugt: 0.60 g (74%) rote Kristalle vom Schmp. 186°C (aus Aceton).

C₂₀H₁₇N (271.4) Ber. C 88.52 H 6.31 N 5.16
Gef. C 88.39 H 6.49 N 5.45 Mol.-Masse 271 (MS)

2-(9-Fluorenylmethylen)-2H-cyclopenta[*jk*]fluoren (**21**): 500 mg (2.6 mmol) **3b** und 675 mg (2.6 mmol) 9-(Brommethyl)fluoren in 150 ml absol. DMSO werden in einem Thunberg-Rohr langsam mit 6 ml 1 N KOH versetzt (blauviolett). Es wird 30 min geschüttelt, mit 3 ml Eisessig entfärbt, auf 500 ml Eis/Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Pulver wird mit Benzol/Petroläther (3 : 7) extrahiert, wobei nur ein Teil in Lösung geht. Die erhaltene Lösung wird eingengt und an Kieselgel mit Benzol/Petroläther (3 : 7) chromatographiert. Die DC-einheitliche hellgelbe Kohlenwasserstofffraktion (200 mg) liefert nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol/Benzin 50 mg (5%) DC-einheitliches **21** vom Schmp. 230°C.

Anionenspektrum (DMSO/Äthanol/Natriumäthylat): λ_{\max} (lg ϵ) = 597 (4.92), 572 s (4.68), 486 nm (4.18). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.30 ppm (1 H, d, *J* = 11 Hz, 9-H des Fluorenrests), 6.40 (1 H, d, *J* = 11 Hz, –CH=), 7.1–8.0 (16H, m).

C₂₉H₁₈ (366.5) Ber. C 95.05 H 4.95

Gef. C 94.75 H 5.22 Mol.-Masse 366 (MS)

[531/75]