

¹H-Kernresonanzverschiebungen in der Gerüstebene anisotroper CO-, CN- und CC-Doppelbindungen

Rudolf Knorr*, Anton Schnegg, Ernst Lattke und Edith Raple

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlststr. 23, D-8000 München 2

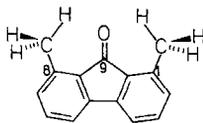
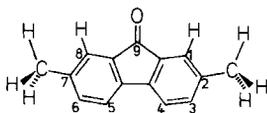
Eingegangen am 13. März 1978

Die Synthese von Fluorenderivaten mit 2,7- und 1,8-Dimethyl- sowie 2-Fluor- und 2,7-Difluor-Substituenten wird beschrieben. Durch Analyse und Vergleich ihrer NMR-Spektren zeigt sich, daß ¹H-Atomkerne in Doppelbindungsebenen bei geringeren Magnetfeldstärken absorbieren als in Vergleichsverbindungen ohne entsprechende Doppelbindung. Modellverbindungen mit Tetralin- und Indan-Struktur führen zum gleichen Schluß. Die Bedeutung konjugativer Substituenteneinflüsse und elektrischer Feldeffekte wird anhand von Verschiebungsänderungen bei der Protonierung beurteilt.

¹H NMR Shifts in the Molecular Planes of Anisotropic CO, CN, and CC Double Bonds

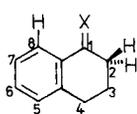
Synthetic procedures are given for fluorenes with 2,7- and 1,8-dimethyl as well as 2-fluoro and 2,7-difluoro substituents. Analysis and comparison of the NMR spectra provides evidence of downfield shifts for protons situated in the planes of doubly bonded moieties with reference to compounds devoid of such double bonds. Tetralin and indan derivatives lead to corresponding conclusions. The importance of conjugation and of electric field effects is assessed by protonation studies.

Die Kenntnis empirischer Zusammenhänge zwischen der ¹H-Kernresonanzverschiebung eines Wasserstoffatomkerns und seiner Position im Molekül ist für strukturelle Zuordnungen von praktischem Interesse. Für Protonen, die in der Gerüstebene der anisotropen CO- und CC-Doppelbindungen liegen, ist im Gegensatz zu aromatisch gebundenem Wasserstoff die erwartete Resonanzverschiebung zu geringerer Feldstarke¹⁾ angeblich nicht mehr gesichert^{2–5)}, seitdem über einige Beispiele von Hochfeldverschiebungen^{3–5)} berichtet wurde.

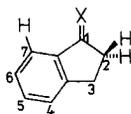


Die vorstehenden Strukturformeln zeigen das 2,7- und das 1,8-Dimethylfluorenon in der mastabgetreuen Geometrie⁶⁾ des planaren Fluorenon. Die an C-1 und C-8 gebundenen Wasserstoffatome bzw. Methylgruppen sind wegen ihrer Position in der Gerüstebene nahe der CO-Doppelbindung besonders gut geeignete NMR-Sonden. Wegen ihrer nur schwachen Signalaufspaltung durch skalare Spinkopplung sind sie außerdem auch in weniger symmetrischen Verbindungen meist ohne weiteres erkennbar; damit umgeht man die beim Fluorenon auftretenden spektralanalytischen Schwierigkeiten⁷⁾.

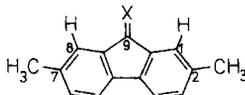
Wir beschreiben deshalb Synthesen geeigneter Derivate des Fluorens, Indans (**2**) und Tetralins (**1**) und können an neuen Modellen die alte Auffassung bestätigen, daß die Resonanzabsorptionen von Protonen in der Gerüstebene von Doppelbindungen feld-abwärts verschoben sind.



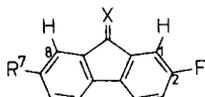
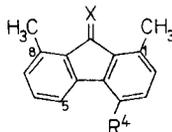
1



2



3

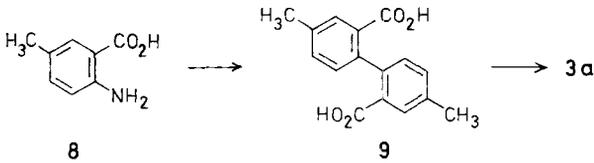
4 R⁷ = H5 R⁷ = F6 R⁴ = Cl7 R⁴ = H

	C=X		C=X
a	C=O	k	C=N-NH ₂
a'	C=OH	k'	C=NH-NH ₂
b	C=N-C ₆ H ₁₁	l	C=N-C ₆ H ₅
b'	C=NH-C ₆ H ₁₁	l'	C=NH-C ₆ H ₅
c	CH ₂	m	C=N-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)
d	CCl ₂	m'	C=NH-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)
e	C=N ₂	n	C=N-C ₆ H ₂ Br ₃ -(2,4,6)
f	C(OH)-CH ₂ C ₆ H ₅	n'	C=NH-C ₆ H ₂ Br ₃ -(2,4,6)
g	C=CH-C ₆ H ₅	o	C=N-C ₆ H ₃ (t-C ₄ H ₉) ₂ -(2,4)
h	C=CBr-C ₆ H ₅	p	C=N(O)-C ₆ H ₅
i	C=C(n-C ₄ H ₉)-C ₆ H ₅	p'	C=N(OH)-C ₆ H ₅
		q	C=N(O)-C ₆ H ₂ Br ₃ -(2,4,6)
		q'	C=N(OH)-C ₆ H ₂ Br ₃ -(2,4,6)

A. Synthesen

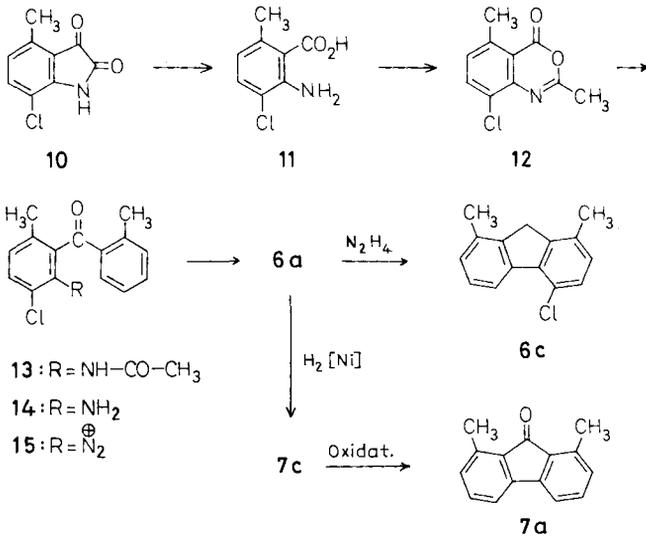
Zum spektroskopischen Vergleich mit 1-Tetralon-anil **11** und 1-Indanon-anil **21** wurde das noch unbekannte *N*-(Tetrahydro-1-naphthyliden)cyclohexylamin **1b** hergestellt.

In der sechsstufigen Synthese des 2,7-Dimethyl-9-fluorenon⁸⁾ (**3a**) ist der erste Schritt der schwierigste; nur bei kontrollierter Reaktionszeit erzielte man gute Ausbeuten an Oximinoacet-*p*-toluidid, das dann über 5-Methylisatin in 5-Methylantranilsäure (**8**) umgewandelt wurde. Nach der Kupplung zu **9** erhielten wir **3a** durch Decarboxylierung⁹⁾ des **9**-Anhydrids. Aus **3a** entstanden **3f-i** durch Umsetzung mit Benzylmagnesiumchlorid, Dehydratisierung, Bromierung und Kupplung mit Butyllithium.



Die Anile **3l** und **3m** ließen sich durch Kondensation der Amine mit **3a** herstellen, doch führte die analoge Umsetzung des 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilins unter Eliminierung des 6-Substituenten zu **3o**. Da die Synthese von **3n** auf diesem Wege nicht mehr gelang, stellten wir zunächst das Hydrazone **3k** her, das nach Oxidation zum 9-Diazoderivat **3e** mit Nitroso-Aromaten zu den Nitronen **3p** und **3q** umgesetzt wurde; Triphenylphosphan reduzierte **3q** glatt zum Azomethin **3n**. Beim Erhitzen von **3k** mit Kaliumhydroxid entstand 2,7-Dimethylfluoren **3c**, ohne Alkali aber das tiefrote 2,2',7,7'-Tetramethylbifluorenylidene.

Auf analogen Wegen gelangte man vom 2-Fluor-9-fluorenon (**4a**) zu **4g** und **4l**, während das 2,4,6-Tribromanil **4n** wieder nur über das Nitron **4q** zugänglich war. Das aus 2,7-Difluorfluoren (**5c**) bereitete **5a** benötigte für die Umsetzung zu **5l** einwöchiges Erhitzen mit Anilin am Wasserabscheider.



Das bekannte Isatin **10** war in dreistufiger Reaktionsfolge aus dem wohlfeilen 4-Chlor-3-nitrotoluol erhältlich. Nach Oxidation zu **11** und Cyclisierung zu **12** entstand mit 2-Methylphenyl-magnesiumbromid das Keton **13** und daraus durch saure Hydrolyse das nur schwach basische **14**, welches in neutralem Milieu Kondensationsreaktionen zum Opfer fällt. Das aus **14** gebildete Diazonium-tetrafluorborat **15** cyclisierte unter Kupferkatalyse zum gelben 4-Chlor-1,8-dimethyl-9-fluorenon (**6a**). Die Umwandlung der Carbonylgruppe von **6a** in CS- oder CN-Funktionen gelang nicht; beim Versuch der Hydrazonebildung isolierte man nur das Reduktionsprodukt **6c**. Bei der Hydrierung

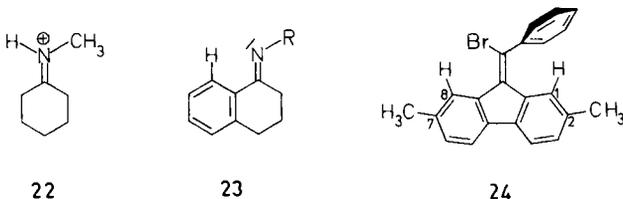
Tab. 1. Änderungen $\Delta\sigma$ der $^1\text{H-NMR}$ -Abschirmkonstanten in Tetralin-(1) und Indan-Derivaten (2) relativ zu Tetralin (1c) bzw. Indan (2c) (Hochfeldverschiebungen positiv)

	$>\text{C}=\text{X}$	Solvens	2	3	4	5	6	7	8
1a	$>\text{C}=\text{O}$	CCl_4	-0.69	-0.21	-0.11		ca. -0.15		-0.80
1a'	$>\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}$	FSO_3H	-1.48	-0.61	-0.69	-0.60	-1.08	-0.56	-1.40
1b	$>\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	DCCl_3	-0.68	0	+0.08	0	0	0	-1.08
1b'	$>\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$	DCCl_3	-1.06	-	-0.41		ca. -0.25		-1.40
1l	$>\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	DCCl_3	-0.88	-0.08	-0.11		ca. -0.15		-1.23
1l'	$>\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$	DCCl_3	-1.26	-0.31	-0.29		-		-1.10
2a	$>\text{C}=\text{O}$	DCCl_3	-0.43	-0.06			ca. -0.2		-
2a'	$>\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}$	FSO_3H	-1.59	-0.72	-0.6	-1.06	-0.6	-1.13	-
2l	$>\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	CCl_4	-0.51	0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	-0.66	-

a) 10–25 Vol.-% Trifluoressigsäure.

Gegen eine dominierende π -Akzeptorwirkung in **1a** spricht auch der Vergleich mit dem 1-Tetralon-anil (**11**) (Tab. 1). Trotz ihres schwächeren Elektronensogs verursacht die Azomethin-Funktion wesentlich größere 2-H und 8-H-Verschiebungen als die Carbonylgruppe. Protonierung des Azomethin-Stickstoffatoms in **11'** verstärkt die Tieffeldverschiebung für 2-H und verringert sie für 8-H nur wenig. Trifluoressigsäure reicht beim *N*-Methylcyclohexyldenamin zur vollständigen *N*-Protonierung unter Bildung von **22** aus (s. Exp. Teil); stärker saures Milieu bewirkt bei Benzal-anilinen¹⁵⁾ und bei Aryl-alkyl-ketiminen¹⁶⁾ keine wesentlich größeren NMR-Verschiebungen.

Im ¹H-NMR-Spektrum des 1-Indanons (**2a**) erscheint das Signal des *peri*-ständigen 7-H nicht vom Aromatenmultiplett abgesetzt, wohl aber beim 1-Indanon-anil (**21**). Die Tieffeldverschiebung für 7-H gegenüber Indan (**2c**)¹⁴⁾ ist geringer als für 8-H bei den analogen Tetralin-Derivaten. Dies erwartet man für einen Naheffekt auf 8-H, weil die C/8-H-Bindungsachse beispielsweise im 1-Tetralon (**1a**) fast parallel zur CO-Doppelbindung verläuft, während C/7-H und CO im 1-Indanon (**2a**) weiter auseinander streben. Erst nach der *O*-Protonierung des 1-Indanons zu **2a'** dominiert der weitreichende Effekt der π -Elektronenverarmung (Tab. 1). Die Anilino-Gruppe übt keinen wesentlichen Einfluß auf die Verschiebungsdifferenzen aus, wie der Vergleich des Anils **11** mit dem *N*-Cyclohexyl-Derivat **1b** zeigt. Beide Verbindungen dürften daher in der *E*-Konformation **23** vorliegen; **1b** ist isomerenfrei, wie sich durch Entkopplung des 8-H-Signals zum Singulett der Intensität eins erwies. Nach *Ahlbrecht*¹⁷⁾ sind solche Tieffeldverschiebungen für die *E*-Anordnung typisch.



22

23

24

Bei symmetrischen Gerüsten **3**, **5** und **7** stellt sich das Problem der *Z/E*-Isomerie nicht mehr; sie sind daher trotz verringerter Verschiebungsdifferenzen für eine systematische Studie besser geeignet. Soweit die Signalzuordnung nicht eindeutig aus der Multiplettstruktur des Aromatenspektrums hervorging, wurde die *ortho*-Kopplung mit den Methylgruppen¹⁸⁾ oder mit benachbartem Fluor als Kriterium herangezogen. Die Referenzverschiebungen des 2,7-Dimethylfluorens (**3c**) in DCCl_3 sind etwas solvensabhängig (Tab. 2) und unterscheiden sich nur wenig von denen des 2,7-Difluorfluorens (**5c**); für das 2-Fluorfluoren (**4c**) war keine Zuordnung möglich. Im Vergleich zur typischen⁷⁾ Hochfeldverschiebung für 4-, 5-H im Keton **3a** tritt bei *O*-Protonierung der Carbonylgruppe zu **3a'** nur schwache Entschirmung der *o*- und *p*-ständigen 1-, 8-H und 3-, 6-H ein. Den geringen Ladungsänderungen in der 2-Stellung des 9-Fluorenyl-Kations¹⁹⁾ entsprechen schwache ¹⁹F-Verschiebungsänderungen der Ketone **4a** (−3.5 ppm) und **5a** (Tab. 2)²⁰⁾.

Der Naheffekt der CCl-Bindungsdi-pole in **3d** entschirmt nur 1-, 8-H deutlich, während sich die 9-Diazo-Gruppe in **3e** als π -Donor^{19, 21, 22)} zu erkennen gibt. Die stärkeren Effekte in **3f** dürften auf die magnetische Anisotropie der Benzylgruppe zurückgehen.

Tab. 2. Änderungen $\Delta\sigma$ der Abschirmkonstanten symmetrischer Derivate **3** und **5** relativ zu **3c** in DCCl_3 (Hochfeldverschiebungen positiv)

	X C /\	Solvens	$\Delta\sigma$ [ppm] für Position			
			1,8	3,6	4,5	2,7
3a	O C /\	DCCl_3	0	0	+0.46	+0.07
5a	C /\	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	–	–	–	–1.2 ^{a)}
3a'	OH^\oplus C /\	FSO_3H	–0.17	–0.26	+0.50	0
3c	H ₂ C /\	DCCl_3	0	0	0	0
3c	H ₂ C /\	CCl_4	+0.18	+0.17	+0.20	+0.04
5c	C /\	DCCl_3	+0.18	+0.15	+0.05	–
3d	Cl ₂ C /\	CCl_4	–0.22	+0.05	+0.28	–0.06
3e	N ₂ C /\	CCl_4	+0.30	+0.24	+0.08	0
3f	HO >C< CH ₂ C ₆ H ₅	CCl_4	+0.48	+0.2	+0.43	+0.09

a) ^{19}F -Verschiebung relativ zu **4c**.

In Tab. 3 sind die Verschiebungsnderungen der Fluorenderivate **3**–**5** mit *unsymmetrischen* 9-Substituenten zusammengestellt. Die nicht verzeichneten 4-H- und 5-H-Verschiebungsnderungen betragen, soweit feststellbar, ähnlich wie in Tab. 2 stets +0.1 bis +0.4 ppm. In **3g** und **4g** ist der Einfluß der CC-Doppelbindung so schwach, daß die 1-H- und 8-H-Signale im Aromatengebirge verschwinden. Der weitreichende Einfluß der Phenyl-Anisotropie separiert die 2-, 7-Methyl- und ^{19}F -Signale in **3g** bzw. **4g** nur wenig; die ^{19}F -Hochfeldverschiebungen entsprechen erhöhter π -Elektronendichte²¹⁾. Erst an der brom-substituierten Doppelbindung von **3h** kann sich die Phenylgruppe nicht mehr koplanar einstellen, so daß 1-H und 2-CH₃ voll unter den abschirmenden Einfluß des aromatischen Anisotropiekegels geraten, wie aus **24** ersichtlich. Beide Hochfeldverschiebungen bleiben beim *n*-Butyl-Analogen **3i** erhalten; der Vergleich der 8-H-Tiefeldverschiebungen in **3h** und **3i** berzeugt von der Nahewirkung des CBr-Dipols in **24**.

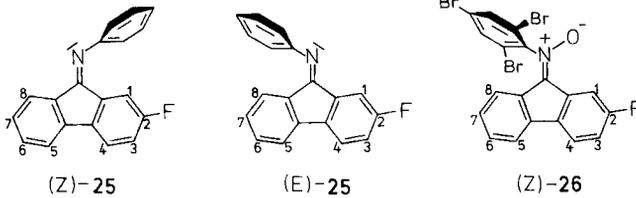
Während die Amino-Funktion im Hydrazon **3k** nur wenig auf 1-H wirkt, wird das Signal des zum freien Elektronenpaar hinzeigenden 8-H um 0.3 ppm feldabwärts verschoben. Dieser Zuordnung entspricht der ebenso große Effekt auf 8-H im Anil **3l**, das andererseits wieder die vom *N*-Phenylring herrührende Hochfeldverschiebung des 1-H-Signals zeigt. Die bekannte^{23–25)} Tendenz aromatischer *N*-Substituenten, sich beispielsweise wie in *E*-**25** und *Z*-**25** orthogonal zur Azomethin-Doppelbindung einzustellen, beruht auf der *n,π*-Konjugation. Im mobilen *E/Z*-Gleichgewicht des Preparats **4l** sind

Tab. 3. Änderungen $\Delta\sigma$ der Abschirmkonstanten unsymmetrischer Derivate 3 – 5 relativ zu 3c in DCCl₃ (Hochfeldverschiebungen positiv)

	X	R	Solvens	8	1	6	3	7	2
3g	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{R}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{X} \end{array}$	H	CCl ₄	(max. ± 0.1)	+0.15	+0.20	0	+0.22	
4g		H	THF	—	—	—	—	4.26, 4.34a)	
3h		Br	CCl ₄	-1.21	+1.54	+0.14	+0.35	-0.05	+0.44
3i	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{X} \end{array}$	n-C ₄ H ₉	CCl ₄	-0.20	+1.59	+0.15	+0.39	-0.05	+0.40
3k		NH ₂	DCCl ₃	-0.31	-0.17	+0.1	+0.1	0	0
3l		C ₆ H ₅	DCCl ₃	-0.30	+1.08	0	+0.20	0	+0.35
4l (E)		C ₆ H ₅	DCCl ₃	+0.78	-0.22	—	—	—	-0.6a)
4l (Z)		C ₆ H ₅	DCCl ₃	-0.54	+1.13	—	—	—	-0.7a)
5l		C ₆ H ₅	DCCl ₃	-0.17	+1.12	—	—	-1.2a)	-1.0a)
3m		C ₆ H ₅ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	DCCl ₃	-0.42	+1.11	0	+0.17	-0.06	+0.29
3n		C ₆ H ₂ Br ₃ -(2,4,6)	DCCl ₃ ^{b)}	-0.46	+1.00	-0.1	0	0	+0.23
4n (E)		C ₆ H ₂ Br ₃ -(2,4,6)	o-C ₆ H ₄ Cl ₂	—	—	—	—	—	-1.6a)
4n (Z)		C ₆ H ₂ Br ₃ -(2,4,6)	o-C ₆ H ₄ Cl ₂	—	—	—	—	—	-1.9a)
3o		C ₆ H ₃ (t-C ₄ H ₉) ₂ -(2,4)	CCl ₄	-0.30	+1.21	+0.05	+0.24	-0.04	+0.35
3p		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{X} \end{array}$	C ₆ H ₅	DCCl ₃	-1.45	+1.70	-0.10	+0.15	-0.10
3q	C ₆ H ₂ Br ₃ -(2,4,6)		o-C ₆ H ₄ Cl ₂	-1.50	+1.58	—	—	+0.05	+0.34
4q (Z)	C ₆ H ₂ Br ₃ -(2,4,6)		DCCl ₃	+1.40	-1.29	—	0	—	—
3k'	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{X} \end{array}$	NH ₂	DCCl ₃ ^{c)}	-0.57	-0.13	-0.1	-0.1	+0.07	0
3l'		C ₆ H ₅	DCCl ₃ ^{c)}	-0.34	+1.08	-0.1	-0.1	+0.05	+0.36
4l' (E)		C ₆ H ₅	DCCl ₃ ^{c)}	+0.77	—	—	—	—	—
4l' (Z)		C ₆ H ₅	DCCl ₃ ^{c)}	-0.68	+1.15	—	—	—	—
5l'		C ₆ H ₅	DCCl ₃ ^{c)}	—	+1.12	—	—	—	—
3m'		C ₆ H ₅ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	DCCl ₃ ^{c)}	-0.47	+1.31	-0.16	-0.16	-0.05	+0.34
3n'		C ₆ H ₂ Br ₃ -(2,4,6)	DCCl ₃ ^{c)}	-0.52	+1.26	-0.15	-0.15	+0.04	+0.29
3p'		C ₆ H ₅	DCCl ₃ ^{c)}	-0.94	+1.68	-0.1	-0.1	-0.03	+0.39
4q' (Z)		C ₆ H ₂ Br ₃ -(2,4,6)	DCCl ₃ ^{c)}	+1.35	-0.94	—	—	—	—

a) ¹⁹F-Verschiebung relativ zu 2-Fluorfluoren (4c). -- b) Bei -70°C. -- c) 10–25 Vol.-% Trifluoressigsäure.

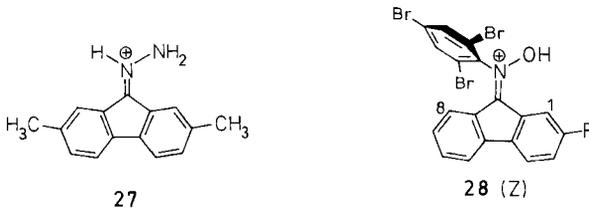
40% **Z-25** vertreten; die 1-H- und 8-H-Signale beider Isomere lassen sich anhand der Kopplung $^3J_{\text{HF}}$ und der Abschirmung durch 2-F leicht zuordnen. Die Analyse wird durch **51** bestätigt. Die ^{19}F -Verschiebungsänderungen dieser Derivate und des Tribromanils **4n** mit 30% **Z-Form** sind gering.



Die höher substituierten Anile besitzen leichter analysierbare Spektren und erhärten die Zuordnungen. Beim *N*-Mesityl-Derivat **3m** und bei **3o** vereinfacht sich der spektroskopische Habitus beim Erhitzen noch weiter, da die Signalaare für analoge Positionen (z. B. 1/8) dann infolge rascher *E/Z*-Topomerisierung zusammenfallen (s. Exp. Teil und Lit.²⁶⁾. Bei **3n** tritt wie bei **4n** sogar schon knapp oberhalb Raumtemperatur Koaleszenz ein, wobei sich die Signalzuordnung quantitativ bestätigt.

Verschiebungsrekorde für 1-H und 8-H bringt die 9-ständige Nitron-Gruppierung, wie Tab. 3 zeigt. Die offenbar auch hier quergestellte²⁷⁾ *N*-Phenylgruppe bewirkt in **3p** und **3q** für 2- CH_3 die gleiche Hochfeldverschiebung wie im Anil **31**; der für 1-H erheblich verstärkte Effekt (+1.70 ppm) ist also neben der Phenyl-Anisotropie auch der π -Donorwirkung des Nitrons zuzuschreiben. Noch auffälliger ist die starke Tieffeldverschiebung des 8-H-Signals durch den nahen NO-Dipol.

In **4q**, das in der reinen **Z-Form 26** kristallisierte, sind 8-H und 1-H lediglich aus Nomenklaturgründen vertauscht; beim Doppelresonanzexperiment (s. Exp. Teil) bleibt das bei geringster Feldstärke absorbierende 1-H ein Dublett (H,F-Kopplung) der Intensität eins, während das stark hochfeldverschobene 8-H-Signal zum Singulett wird.



Die Protonierung der gelben Azomethine durch Trifluoressigsäure liefert weinrote Lösungen **31'**, **3m'** und **3n'**. Da **3k'** ähnliche 3-,6-H-Verschiebungen zeigt, besitzt es vermutlich die in **27** gezeigte Struktur. Die gegenüber **3k-n** kaum geänderten 1-H-Verschiebungen legen nahe, daß die bei Protonierung disubstituierter Schiff-Basen beobachtete Einebnung^{23, 24)} des π -Systems hier nicht eintritt. In der hellroten Lösung **41'** liegen *E*- und *Z*-Form im 56/44-Verhältnis vor; trotz des komplexen NMR-Spektrums war die *N*-Protonierung auch hier an der Signalverschiebung der NC_6H_5 -Protonen klar erkennbar. Die Tieffeldverschiebungen für 8-H ändern sich also durch Blockierung des freien Elektronenpaares kaum.

Bei der *O*-Protonierung des gelben Nitrons **3p** zum himbeerroten **3p'** geht die Tieffeldverschiebung von 8-H dagegen zurück, während 1-H unbeeinflusst bleibt. Bei **4q'** gilt das Gleiche mit vertauschter Numerierung; wie bei **4q** liegt nur die *Z*-Form **28** vor.

Die 9-Keto-Funktion in **6a** und **7a** bewirkt schwache Tieffeldverschiebungen der 1-,8-Methylsignale, wie Tab. 4 zeigt. Auf *O*-Protonierung zu **6a'** und **7a'** reagieren die *p*-ständigen 3-H und 6-H am stärksten. Die Hochfeldverschiebungen für 1-CH₃ und 2-H in **7g** sind Folge der Phenyl-Anisotropie.

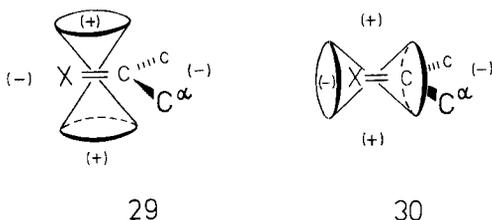
Tab. 4. Änderungen $\Delta\sigma$ der ¹H-NMR-Abschirmkonstanten von **6** und **7** relativ zu **6c** und **7c** in DCCl₃ (Hochfeldverschiebungen positiv)

	X C \ /	Solvens	1,8	$\Delta\sigma$ [ppm] für Position			
				3,6	4,5	2,7	
6a	O C \ /	DCCl ₃	-0.13	+0.16, 0.13	+0.43	+0.16, 0.17	
7a	O C \ /	DCCl ₃	-0.25	-0.05	+0.27	+0.05	
6a'	[⊕] OH C \ /	FSO ₃ H	-0.34	-0.23, -0.31	+0.40	-0.12, -0.06	
7a'	[⊕] OH C \ /	FSO ₃ H	-0.35	-0.38	+0.29	-0.08	
20	HO \ C / H	[D ₈]THF	-0.15	+0.08	+0.17	+0.07	
7g	H \ C / C ₆ H ₅ C \ /	DCCl ₃	+0.71, -0.35	+0.05	0	+0.18, 0	

C. Diskussion

Größe und Richtung der chemischen Verschiebung hängen mit der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität²⁸⁾ und der Ladungsdichten²⁹⁾ zusammen³⁰⁾. Wenn die beim Substituententausch H₂C/X=C beobachtete Verschiebungsänderung als Maß der Anisotropie gelten soll, so müssen die über das Bindungsgerüst geleiteten Substituenteneinflüsse vernachlässigbar bleiben. Dies wurde in Abschnitt B anhand der $\Delta\sigma$ -Werte *p*-ständiger Protonen sichergestellt, deren Beträge für 1–7 unter 0.25 ppm lagen und sich erst bei XC-Protonierung erhöhten. Somit erlauben es die vorstehend geschilderten Daten, zwischen den in der Literatur diskutierten Alternativen **29** und **30** der Verschiebungs-Anisotropie zu unterscheiden. In **29** steht die Achse des positiven Abschirmkegels senkrecht auf der XC-Gerüstebene¹⁾; die Signale der im negativ gekennzeichneten Außenraum des Kegelmantels liegenden Protonen werden zu geringerer Feldstärke verschoben. In **30** würden dagegen die Resonanzabsorptionen der seitlich zur XC-Doppelbindung liegenden Protonen feldaufwärts erwartet^{3–5)}. Wir fanden für derartige Protonen in 1–7 stets *Tieffeldverschiebungen* (abgesehen vom speziellen Anisotropie-Effekt^{1, 2)} der aromatischen 9-Substituenten), und zwar bei NC-Doppelbindungen (Tabellen 2 und 3) mit größeren Beträgen als für CO- (Tabellen 1, 2

und 4) und CC-Doppelbindungen (Tabellen 3 und 4). In der Gerüsteinbene beschreibt also das Modell **29** den Sachverhalt richtig, nicht aber das für CC-⁴⁾ und CO-Doppelbindungen^{3, 5)} vorgeschlagene **30**.



Beide Modelle sagen die Tieffeldverschiebungen der an C^α gebundenen Protonen richtig voraus, doch ist bei **30** auch Hochfeldverschiebung denkbar, wenn C^αH eine zur XC-Bindung ekliptische Konformation einnimmt³⁾. Ältere Literaturangaben sprechen allerdings gegen **30**. Bei starren Alkaloiden³¹⁾ und beim Methylencyclohexan³²⁾ absorbieren die parallel zu CC-Doppelbindungen gelagerten Protonen feldabwärts. Bei anderen Cyclohexylidenderivaten³³⁾ widerspricht die beträchtliche Verschiebungsdifferenz der (nicht zugeordneten) axialen und äquatorialen α-Protonen dem Modell **30**, für das man nur geringe Frequenzunterschiede in der Nähe des Kegelmantels zu erwarten hätte.

An Cyclohexanonon wird bei Tiefkühlung^{33, 34)} oder konformativer Fixierung³⁵⁾ oft keine ausreichende spektrale Auflösung erreicht. Die mit einem α-Halogen-Substituenten eintretende Hochfeldverschiebung des äquatorialen α-Signals³⁶⁾ ist auf den speziellen elektrischen Einfluß der kombinierten CHal- und CO-Bindungsmomente zurückzuführen^{36b, 37)}. Die postulierte Verallgemeinerung dieser Zuordnung³⁷⁾ überzeugt nicht, da sie auf relativ unsicheren Ladungsdichten (CNDO-Verfahren) basiert; auch eine schlüssige experimentelle Legitimation an Cyclohexanon-Derivaten mit „harmlosen“ Substituenten steht anscheinend noch aus. Absorptionen bei niedrigen Feldstärken wurden an Dibenzocycloheptatrienonen beobachtet³⁸⁾, doch ist in diesen aplanaren Molekülen der geometrische Bezug zu **29** weniger klar als bei den Fluorenonen **3–7**.

Tieffeldverschiebungen erwartet man, wenn die Komponente der lokalen magnetischen Suszeptibilität³⁹⁾ einer Gruppe CX in Richtung zum beobachteten Atomkern positiver ist als die durchschnittliche Suszeptibilität in den dazu senkrechten Richtungen^{28, 30)}. Aus den durch Zeeman-Mikrowellenspektroskopie ermittelten, neueren Bindungssuszeptibilitäten³⁹⁾ kann man NMR-Verschiebungen errechnen, die qualitativ mit dem Modell **29** übereinstimmen. Es erscheint jedoch nicht ratsam, die von uns ermittelten Δσ-Werte quantitativ auszuwerten, da man die magnetische Anisotropie aus ¹H-Verschiebungen in zahlreichen früheren Untersuchungen meist erheblich überschätzt^{39, 40)} und sogar oft mit falschen Vorzeichen³⁹⁾ ermittelt hat.

Besitzt die XC-Gruppierung in **1–7** ein permanentes elektrisches Dipolmoment, so hängt die Verschiebung der *peri*-ständigen Protonen auch von der Feldkomponente entlang der CH-Bindung ab^{5, 29, 30)}. Zwar fanden wir für Carbonyl (OC als XC) die erwartete Tieffeldverschiebung, doch folgen die Δσ-Werte der Tabellen 1–4 nicht alle dem Gang der elektrischen Gruppenmomente⁴¹⁾, nämlich Nitron (**3p**, ca. 3.5 D), C=O (**a**, 2.5 D), CCl₂ (**3d**, ca. 2 D), C=N (**l – o**, 1.8 D), Diazo (**3e**, 1.4 D), C=C (**g** und **i**, ca. 0 D) und CH₂ (**c**, 0 D). Sowohl der elektrische Effekt⁴²⁾ als auch die magnetische Anisotropie³⁰⁾ wurden für dominant gehalten.

Schon der in **3g** und **3i** nur schwache Einfluß der CC-Doppelbindungen legt nahe, daß elektrische Dipoleffekte eine größere Rolle spielen können als die magnetische

Gruppen-Anisotropie. Obwohl die Anisotropie von Alkyl-³⁹⁾ und Amino-Substituenten⁴³⁾ nicht gering ist, zeigen diese Gruppen mit wenig polarer Bindung in **3i** und **3k** nur geringe 8-H- bzw. 1-H-Verschiebung (Tab. 3). Andererseits lassen sich die starken Tieffeldverschiebungen der 8-H-Signale in **3p**, **q** und in **3h** durch elektrische Naheffekte des NO-Dipols bzw. der polaren, aber magnetisch wenig anisotropen⁴³⁾ CBr-Bindung (1.7 D⁴¹⁾) verstehen. Demgemäß wird die Tieffeldverschiebung bei Protonierung des Nitron-Sauerstoffs in **3p'** und **4q'** schwächer, weil die Polarisation der *peri*-ständigen CH-Bindung wieder abnimmt. Die auffällige Sonderstellung der CN-Doppelbindung (**1b**, **1l**, **2l** und **3k-o**) kann aber nicht allein mit dem Dipolmoment des freien Elektronenpaares⁴⁴⁾ erklärt werden, da die Tieffeldverschiebung bei Protonierung (**1b'**, **1l'** und **3k'-n'**) nicht zurückgeht.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* sei für die Bereitstellung des Kernresonanzspektrometers HA-60-IL bestens gedankt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren wurden an den Varian-Geräten HA-60-IL und A-60 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ (positive Werte feldabwärts von internem Tetramethylsilan) beziehen sich auf ca. 0.5 M Lösungen und sind unsicher um ca. ± 0.05 ppm, da keine Verdünnungsreihen gemessen wurden. Nur in Ausnahmefällen (z. B. **3c**) ergaben sich Unterschiede bis zu 0.2 ppm zwischen CCl₄ und DCCl₃ als Solventien. Die δ -Werte der Lit.¹⁴⁾ für Tetralin (**1c**) und Indan (**2c**) wurden durch Kontrollmessung in CCl₄ bestätigt.

¹⁹F-NMR-Spektren nahmen wir mit und ohne Protonen-Rauschentkopplung an den Varian-Geräten HA-60-IL und HA-100 auf. Die auf Trichlorfluormethan bezogenen δ -Werte⁴⁵⁾ sind feldaufwärts negativ.

Protonierung der Ketone **1a-7a** zu **1a'-7a'**

Lösungen der Ketone **1a-7a** in destillierter Fluorsulfonsäure FSO₃H wurden bei -70 °C bereitet und gegen Tetraethylammoniumbromid als internen Hilfsstandard⁴⁶⁾ vermessen ($\delta = 1.40$, bezogen auf internes Tetramethylsilan in Trifluoressigsäure). Zwischen -90 °C und Raumtemp. ergaben sich gleiche NMR-Spektren. Da nach mehreren h bei Raumtemp. langsame Zersetzung eintrat, wurden die gemessenen Proben unverzüglich mit Eis hydrolysiert; nach Einschütteln in CH₂Cl₂ identifizierte man das unveränderte Keton durch sein NMR-Spektrum.

Protonierung der Azomethine und der Nitrone mit Trifluoressigsäure

Die DCCl₃-Lösungen der Azomethine und der Nitrone wurden bei -70 °C mit 10-40 Vol.-% Trifluoressigsäure versetzt. Die NMR-Spektren waren im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig vom Gehalt an F₃CCO₂H und von der Temp. (-44 und +29 °C). Anschließend gab man solange wasserfreies Triethylamin zu, bis das NMR-Spektrum des ursprünglichen Azomethins bzw. Nitrons wieder beobachtet wurde. So wurde sichergestellt, daß sich lediglich das Hydrazone **3k** langsam zersetzt hatte.

Um zu zeigen, daß Azomethine unter den genannten Bedingungen vollständig protoniert werden, bereiteten wir das *N*-Methylcyclohexylidenamin:

N-Methylcyclohexylidenamin: Zu 40.0 g (408 mmol) Cyclohexanon und 1.50 g (20 mmol) Methylammoniumchlorid (die Kondensation bedarf der Protonenkatalyse⁴⁷⁾) wurden unter Eiskühlung und Rühren 100 ml (ca. 1.04 mol) wäßriges Methylamin so langsam getropft, daß sich

kein Gas entwickelte. Nach 1 h versetzte man bei 0 °C mit 200 ml Ether, gab während 1 h langsam 130 g (2 mol) Ätzkali zu und rührte weitere 2 h bei 0 °C. Die über Ätzkali getrocknete Etherphase wurde an einer Vigreuxkolonne fraktioniert und ergab 88 % farblose Flüssigkeit mit Sdp. 94–97 °C/105 Torr (Lit.⁴⁸) Sdp. 70–74 °C/35 Torr). – NMR (DCCl₃): δ = 3.08 (s, NCH₃), 2.27 (m, 2 CH₂), 1.65 (m, 3 CH₂).

N-Methylcyclohexylenammonium-trifluoracetat (22): NMR (F₃CCO₂H/DCCl₃): δ = 3.33 (d, ³J = 5 Hz, NCH₃), 2.72 (m, 2 CH₂), 1.83 (m, 3 CH₂). Die Kopplungsaufspaltung mit ³J = 5 Hz beweist die Protonierung der Methylimino-Funktion.

Tetralin-Derivate 1

1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (1a): NMR(CCl₄): δ = 7.87 (m, 8-H), 7.22 (mc, 5- bis 7-H), 2.87 (t, ³J = 6 Hz, CH₂-4), 2.48 (t mit Feinaufspaltung, ³J = 6.5 Hz, CH₂-2), 2.00 (m, CH₂-3).

O-(1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyliden)oxonium-fluorosulfonat (1a'): NMR (FSO₃H): δ = 8.47 (dd, ³J = 8 Hz und ⁴J = 1.5 Hz, 8-H), 8.15 (td, ³J = 7.5 Hz und ⁴J = 1.5 Hz, 6-H), 7.67 (d, ³J = 7.5 Hz, 5-H), 7.63 (t, ³J ca. 8 Hz, 7-H), 3.45 (t, ³J = 6 Hz, CH₂-4), 3.27 (t, ³J = 6 Hz, CH₂-2), 2.40 (qi, ³J = 6 Hz, CH₂-3). Die Zuordnung ergibt sich aus den Intensitätsverhältnissen der Multiplettbestandteile.

N-(1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyliden)cyclohexylamin (1b): 7.20 g (50 mmol) 1-Tetralon, 7.00 g (70 mmol) Cyclohexylamin und 0.10 ml 47proz. Bromwasserstoffsäure wurden in 70 ml Xylol vereinigt und 3 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Abdestillieren des Xylols wurde an Al₂O₃ (basisch, Akt. I) absorbiert und mit CCl₄ entwickelt, wobei 1b als erste Fraktion eluiert wurde: 4.90 g (43 %) farbloses Öl vom Sdp. 125–132 °C/0.001 Torr, das beim Reiben kristallisierte; Schmp. 49–51 °C.

IR (KBr): 2930, 2850 (CH); 1630 (C=N), 1450, 1298; 760, 732 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging). – NMR (CCl₄ oder DCCl₃): δ = 8.15 (m, 8-H), 7.03 (m, C₆H₃), 3.45 (sehr breit, NCH), 2.69 (t, ³J = 6 Hz, CH₂-4), 2.47 (t, ³J = 7 Hz, CH₂-2), 1.79 (halbverdecktes qi, J ca. 6 Hz, CH₂-3), 1.55 (breites m, C₆H₁₀). Entkopplungsversuch: Einstrahlung bei δ = 7.03 vereinfacht m 8.15 zum s.

C₁₆H₂₁N (227.4) Ber. C 84.53 H 9.31 N 6.16 Gef. C 84.77 H 9.31 N 6.34

N-(1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyliden)cyclohexylammonium-trifluoracetat (1b'): NMR (DCCl₃/F₃CCO₂H): δ = 8.47 (breites d, ³J = 8 Hz, 8-H), 7.33 (mc, 5- bis 7-H), 4.07 (sehr breit, NCH), 3.17 (t, ³J = 6 Hz, CH₂-4), 2.85 (t, ³J = 6 Hz, CH₂-2), 1.90 und 1.30 (2 mc, CH₂-3 und C₆H₁₀). Schwach gelbgrün.

N-(1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyliden)anilin (11)⁴⁹: Bequemer als nach der Literaturvorschrift⁵⁰ erhielt man das Anil 11 in 54proz. Ausbeute aus 1-Tetralon und Anilin in siedendem Xylol am Wasserabscheider mit Zinkchlorid als Katalysator. Das blaßgelbe Öl mit Sdp. 145–150 °C (Badtemp.)/0.004 Torr kristallisierte aus 2-Propanol mit Schmp. 74–75 °C (Lit.⁵⁰) 72–74 °C).

IR (KBr): 1632 cm⁻¹ (C=N). – UV (CCl₄ oder Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 329 (3.32), 255 nm (4.30). – NMR (DCCl₃): δ = 8.30 (m, 8-H), 7.22 (mc, 5- bis 7-H und C₆H₃), 6.75 (d mit Feinaufspaltung, ³J = 8 Hz, 2 o-H), 2.87 (t, ³J = 6 Hz, CH₂-4), 2.67 (t, ³J = 6 Hz, CH₂-2), 1.87 (qi, ³J = 6 Hz, CH₂-3). In CCl₄ oder in Dimethylsulfoxid erscheint 8-H um 0.1 ppm weiter feldabwärts bzw. feldaufwärts.

C₁₆H₁₅N (221.3) Ber. C 86.84 H 6.83 N 6.33 Gef. C 86.79 H 6.78 N 6.44

N-(1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyliden)anilinium-trifluoracetat (**11'**): NMR (DCCl₃/F₃CCO₂H): δ = 8.17 (d mit Verbreiterung, ³J = 8 Hz, 8-H), 7.50 (mc, 5- bis 7-H und C₆H₅), 3.05 (t, ³J = 6 Hz, CH₂-4 und -2), 2.10 (qi, ³J = 6 Hz, CH₂-3); farblose Lösung.

Indanderivate 2

1-Indanon (**2a**): NMR (CCl₄ oder DCCL₃): δ = 7.40 (mc, C₆H₄), 2.97 (pseudo-t, J = 5.5 Hz, CH₂-3), 2.47 (mc, CH₂-2); Zuordnung wie Lit.¹⁴).

O-(1-Indanyliden)oxonium-fluorosulfonat (**2a'**): NMR (FSO₃H): δ = 8.30 (dd, ³J = 7.8 Hz und ⁴J = 2.0 Hz, 7-H), 8.23 (t, ³J = 6.8 Hz, vermutlich 5-H), 7.81 (mc, 4- und 6-H), 3.63 (s, CH₂-3 und -2).

N-(1-Indanyliden)anilin (**21**)⁴⁹): Wie bei **11** erhielt man 39% hellgelbes Öl mit Sdp. 123–124°C/0.005 Torr und Schmp. 74.5–75.5°C (aus Hexan; Lit.⁵¹) 82–84°C; Lit.⁵²) 70–71°C).

IR (KBr): 1648 cm⁻¹ (C=N). – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 286 (3.83), 311 nm (sh 3.59). – NMR (CCl₄): δ = 7.83 (m, 7-H), 7.07 (mc, 4- bis 6-H und C₆H₅), 2.93 (m, CH₂-3), 2.55 (m, CH₂-2).

Derivate des 2,7-Dimethylfluorens 3

5-Methylisatin: Die nicht immer gut reproduzierbare Synthese des *Oximinoacet-p-toluidids*⁵³) gelingt zuverlässig mit Rohausbeuten bis 85%, wenn man entweder 30 min auf 70°C oder mit Ethylenglycol als Lösungsvermittler nur 3 min zum Sieden erhitzt (180°C). Die anschließende Cyclisierung^{53, 54}) verläuft bei 65°C mit 94% Ausbeute; Schmp. 177–181°C (Lit.⁵⁵) 184°C).

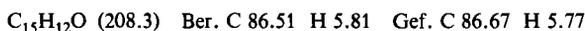
5-Methylanthransäure **8** wurde aus 5-Methylisatin durch Oxidation mit der stöchiometrischen Menge Wasserstoffperoxid in siedender alkalischer Lösung⁵⁶) in 84proz. Ausb. erhalten; Schmp. 171–172°C (Lit.⁵⁶) 175°C; Lit.⁸) 172°C).

4,4'-Dimethyldiphensäure-anhydrid: **8** wurde diazotiert und nach allgemeiner Vorschrift^{8, 57}) zur 4,4'-Dimethyldiphensäure (**9**) gekuppelt: Ausb. 75%, Schmp. 255–260°C (Lit.⁸) 260–261°C). Deren Anhydrid kristallisierte beim Abkühlen einer kurz aufgekochten und heiß filtrierten Lösung der Säure in Acetanhydrid mit 78% Ausbeute und Schmp. 166–167°C (Lit.⁹) 165–166°C).

IR (KBr): 1775 und 1740 cm⁻¹ (OC–O–CO). – NMR (CCl₄): δ = 7.58 (s, 3-H), 7.42 (s, 5- und 6-H), 2.47 (s, CH₃).

2,7-Dimethyl-9-fluorenon (**3a**): Vorstehendes Anhydrid wurde mit 30 Gewichtsprozenten Kupferpulver auf 360°C erhitzt⁹); nach Einsetzen der Gasentwicklung destillierte man bei 18 Torr ab und kristallisierte aus CCl₄: Ausb. 48%, Schmp. 155–156°C (Lit.⁸) 157°C).

IR (KBr): 1702 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 405 (2.36), 336 (sh 2.33), 327 (sh 2.65), 310 (3.45), 297 (3.62), 283 (sh 3.69), 264 (4.89), 255 nm (4.70). – NMR (DCCl₃): δ = 7.32 (verbreitertes s, 1- und 8-H), 7.17 (schmales m, 3- bis 6-H), 2.30 (s, 2- und 7-CH₃). In DCCL₃/F₃CCO₂H oder in CS₂ erscheint 1/8-H bei δ = 7.25; Zusatz von Aluminiumbromid oder Zinntrichlorid ist ohne Einfluß. Die CH₃-Verschiebungen ähnlicher Verbindungen schwanken zwischen 2.22 und 2.31 ppm^{58, 59}).



O-(2,7-Dimethyl-9-fluorenyliden)oxonium-fluorosulfonat (**3a'**): NMR (FSO₃H): δ = 7.50 (verbr. s, 1- und 8-H), 7.43 (verbr. d, ³J = 7.8 Hz, 3- und 6-H), 7.13 (scharfes d, ³J = 7.8 Hz, 4- und 5-H), 2.33 s, 2- und 7-CH₃). Gleiches Spektrum in konz. Schwefelsäure.

2,7-Dimethylfluoren (3c): 9-Hydrazono-2,7-dimethylfluoren (**3k**) wurde mit Kaliumhydroxid in Ethylenglycol 2 h auf 190 °C erhitzt. Über die Etherphase isolierte man 70 % **3c** mit Schmp. 112–114 °C (Lit.⁶⁰ 114–115 °C).

NMR (DCCl₃): $\delta = 7.63$ (d, $^3J = 7.4$ Hz, 4- und 5-H), 7.33 (sept, $^4J = 0.7$ Hz, 1- und 8-H), 7.17 (dm, $J = 7.4$ und ca. 0.7 Hz, 3- und 6-H), 3.77 (s, CH₂-9), 2.37 (s, 2- und 7-CH₃). Die NMR-Zuordnung ähnlich gebauter Methylfluorene⁶¹) bedarf demnach der Revision.

9,9-Dichlor-2,7-dimethylfluoren (3d): 2,7-Dimethyl-9-fluorenol (**3a**) erhitzte man mit 1.2 Äquiv. Phosphorpentachlorid 5 h auf dem Dampfbad und wusch mit Eiswasser; Rohausb. 60–99 %, Schmp. 115–120 °C.

NMR (CCl₄): $\delta = 7.55$ (verbr. s, 1- und 8-H), 7.35 (d, $^3J = 8$ Hz, 4- und 5-H), 7.12 (verbr. d, $^3J = 8$ Hz, 3- und 6-H), 2.43 (s, 2- und 7-CH₃).

9-Diazo-2,7-dimethylfluoren (3e): Die Oxidation des Hydrazons **3k** nach *Schönberg*⁶²) mit Quecksilber(II)-oxid und Natriumsulfat in alkalischer Etherlosung lieferte in 30 min 99 % explosives **3e** mit Reinschmp. 113.5–115 °C.

IR (KBr): 2100 (CN₂), 1430 (CH₃), 810 cm⁻¹ (C₆H₂-Wagging). – NMR (CCl₄): $\delta = 7.55$ (d, $^3J = 7.5$ Hz, 4- und 5-H), 7.03 (s, 1- und 8-H), 6.93 (verbr. d, $^3J = 7.5$ Hz, 3- und 6-H), 2.36 (s, 2- und 7-CH₃).

C₁₅H₁₂N₂ (220.3) Ber. C 81.79 H 5.49 N 12.72 Gef. C 82.07 H 5.50 N 12.47

9-Benzyl-2,7-dimethyl-9-fluorenol (3f): 7.25 g (35 mmol) **3a** in 100 ml THF wurden zu 50 mmol Benzylmagnesiumchlorid in 50 ml Ether getropft. Man destillierte den Ether sowie etwas THF ab und erhitzte mindestens 15 h am Rückflußkühler, bis alles Keton unter Bildung eines gelben Niederschlags umgesetzt war. Nach Hydrolyse mit gesätt. NH₄Cl-Lösung wurde ausgeschüttelt und aus Cyclohexan umkristallisiert: 70 % farblose Kristalle, Schmp. 123–125 °C.

IR (KBr): 3300 (HO); 3023, 2915, 2847 (CH); 1492; 1468 (CCH₃); 1039 (CO); 813, 693 cm⁻¹ (aromat. C₆H₂ und C₆H₅). – UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 294 (sh 4.14), 285 nm (4.21). – NMR (CCl₄): $\delta = 7.20$ (d, $^3J = 7.5$ Hz, 4- und 5-H), ca. 7.00 (verdecktes d, 3- und 6-H), 7.00 (m, C₆H₅), 6.85 (verbr. s, 1- und 8-H), 3.06 (s, CH₂), 2.28 (s, 2- und 7-CH₃), 1.88 (s, HO).

C₂₂H₂₀O (300.4) Ber. C 87.96 H 6.71 Gef. C 88.18 H 6.68

9-Benzyliden-2,7-dimethylfluoren (3g): Nach 1 h Rückflußkochen des Alkohols **3f** in Methanol mit einigen Tropfen konz. Salzsäure und Reinigung an bas. Al₂O₃ (Petrolether) erhielt man **3g** in quantitat. Ausb. als gelbe Kristalle; aus 2-Propanol Schmp. 77.5–78.5 °C (Lit.⁸⁾ 83–84 °C).

IR (KBr): 3030, 2900 (CH); 1485, 1460, 1443; 817 (C₆H₂), 700 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 327 (4.15), 311 (4.21), 301 (4.21), 264 (4.51), 255 nm (4.49). – NMR (CCl₄): $\delta = 7.52$ bis 7.23 (m, 10 Protonen), 7.02 (d, $^3J = 8$ Hz, 6-H), 6.97 (d, $^3J = 8$ Hz, 3-H), 2.37 (s, 7-CH₃), 2.15 (s, 2-CH₃).

C₂₂H₁₈ (282.4) Ber. C 93.57 H 6.43 Gef. C 93.29 H 6.37

9-(α -Brombenzyliden)-2,7-dimethylfluoren (3h): Zu 6.1 g (20.3 mmol) Alkohol **3f** in 50 ml Eisessig und 20 ml Chloroform tropfte man 1.24 ml (24.4 mmol) Brom in 20 ml Eisessig. Beim Abdestillieren des Chloroforms setzte die Bromwasserstoffabspaltung ein. Nach wäßriger Aufarbeitung über die Etherphase destillierte bei 230–240 °C Badtemp./0.005 Torr unter weiterer HBr-Entwicklung fast reines **3h** von honigartiger Konsistenz; Ausb. 38 %. Mehrfaches Umkristallisieren aus Ethanol brachte gelbe Kristalle mit Schmp. 102–105 °C.

IR (KBr): 3045, 2900 (CH); 1580, 1454, 1436, 863, 813, 739, 708 cm⁻¹. – UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 318 (4.19), 305 (4.19), 286 (4.20), 267 (4.61), 258 nm (4.49). – NMR (CCl₄): $\delta = 8.54$ (verbr. s, 8-H), 7.35 (s, C₆H₅), 7.33 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 5-H), 7.25 (halbverdecktes d, 4-H), 7.03 (verbr. d, $^3J = 7.5$ Hz, 6-H), 6.82 (verbr. d, $^3J = 7.5$ Hz, 3-H), 5.79 (verbr. s, 1-H), 2.42 (s, 7-

CH₃), 1.93 (s, 2-CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 362 (87%, M⁺), 360 (84%, M⁺), 281 (53), 266 (100), 265 (51); Hochauflösung: Ber. 360.0514, gef. 360.0511.

C₂₂H₁₇Br (361.3) Ber. C 73.14 H 4.74 Gef. C 72.75 H 4.74

2,7-Dimethyl-9-(1-phenylpentyliden)fluoren (3i): 2.35 g (6.51 mmol) 3h in 30 ml Pentan wurden bei 0°C mit 7.2 mmol n-Butyllithium in Hexan vereinigt. Die über Gelb nach Braun verfärbte Reaktionslösung wurde nach 15 h carboxyliert. Wäßrige Aufarbeitung ergab keine sauren Produkte, sondern im Neutralteil 74% Kupplungsprodukt 3i; aus Ethanol gelbe Nadeln mit Schmp. 105.5–106.5°C.

IR (KBr): 3045, 2950, 2915, 2858 (CH); 1617 (C=C), 1593, 1456, 812, 752, 699 cm⁻¹. – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 314 (4.23), 303 (4.26), 288 (4.24), 265 (4.49), 255 nm (4.48). – NMR (CCl₄): δ = 7.53 (verbr. s, 8-H), 7.30 (mc, C₆H₅, 4- und 5-H), 7.02 (d, ³J = 8 Hz, 6-H), 6.78 (d, ³J = 8 Hz, 3-H), 5.74 (verbr. s, 1-H), 2.90 (breites t, allyl. CH₂), 2.42 (s, 7-CH₃), 1.97 (s, 2-CH₃), 1.55 (mc, CH₂CH₂), 0.98 (t, aliph. CH₃).

C₂₆H₂₆ (338.5) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.42 H 7.71

9-Hydrazono-2,7-dimethylfluoren (3k): Nach 4 h Rückflußkochen von 3a mit Hydrazinhydrat in 1-Butanol kristallisierten 97% Hydrazon 3k, das nach Umlösen aus Methanol bei 166–167°C unter Gasentwicklung schmolz; gelbe Nadeln.

IR (KBr oder CCl₄): 3427 (NH); 3021, 2920, 2859 (CH); 1589; 1463 cm⁻¹ (CCH₃); sehr bandenarm. – NMR (DCCl₃): δ = 7.64 (m, ⁴J = 0.7 Hz, 8-H), 7.54 (d, ³J = 7.6 Hz, 5-H), 7.50 (1-H, verdeckt), 7.40 (d, ³J = 7.6 Hz, 4-H), 7.06 (mc mit ³J = 7.6 Hz und Feinkopplung, 3- und 6-H), 6.28 (breites s, NH₂), 2.38 (s, 2- und 7-CH₃).

C₁₅H₁₄N₂ (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60

Gef. C 81.69 H 6.40 N 12.81 Molmasse 219 (osmometr. in Benzol)

Hydrazonium-Ion 3k' (2A): NMR (DCCl₃/F₃CCO₂H): δ = 7.90 (verbr. s, 8-H), 7.46 (verbr. s, 1-H), 7.30 (mc, 3- bis 6-H), 2.35 (s, 2-CH₃), 2.30 (s, 7-CH₃); langsame Zers.

2,2',7,7'-Tetramethyl-9,9'-bifluorenyliden: Das Hydrazon 3k wurde bis zum Ende der Gasentwicklung über den Schmp. erhitzt und lieferte das tiefrote Bifluorenyliden mit Schmp. 278–280°C (Lit.⁶³) 274–275°C).

IR (KBr): 1450 (CCH₃); 805 cm⁻¹ (C₆H₂-Wagging). – UV (Benzol): λ_{max} (lg ε) = 462 nm (4.29). – NMR (DCCl₃): δ = 8.18 (verbr. s, 1- und 8-H), 7.50 (d, ³J = 8 Hz, 4- und 5-H), 7.08 (verbr. d, ³J = 8 Hz, 3- und 6-H), 2.33 (s, 2- und 7-CH₃); nur die ersten drei Signalgruppen sind in der Lit.⁶⁴) richtig angegeben.

C₃₀H₂₄ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.49 H 6.31

N-(2,7-Dimethyl-9-fluorenyliden)anilin (3l): 2.50 g (12 mmol) 3a und 2.80 g (30 mmol) Anilin wurden mit 50 ml Xylol und 5 Tropfen 63proz. Bromwasserstoffsäure 24 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach Eindampfen adsorbierte man an basischem Al₂O₃ und eluierte mit Petrolether und anschließend mit Ether 63% Anil 3l, das nach Umkristallisieren aus Petrolether bei 128–130°C schmolz.

IR (KBr): 3020, 2910 (CH); 1643 (C=N), 1590, 1465 (CH₃); 845 (C₆H₅); 755 und 695 cm⁻¹ (C₆H₅). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 390 (3.24), 306 (sh 3.83), 300 (3.90), 264 (4.79), 256 nm (4.70). – NMR (DCCl₃ oder CCl₄): δ = 7.63 (br s, 8-H), 7.30 (d, ³J = 8 Hz, 4- und 5-H), 7.2 (mc, C₆H₅), 7.13 (verdecktes d, 6-H), 7.00 (dd, *J* = 7.5 und 2 Hz, ortho-H von C₆H₅), 6.97 (d, ³J = 8 Hz, 3-H), 6.25 (s, 1-H), 2.37 (s, 7-CH₃), 2.02 (s, 2-CH₃).

C₂₁H₁₇N (283.4) Ber. C 89.00 H 6.05 N 4.95 Gef. C 89.12 H 5.88 N 4.77

N-(2,7-Dimethyl-9-fluorenyliden)anilinium-trifluoracetat (3l'): NMR (DCCl₃/F₃CCO₂H): δ = 7.67 (verbr. s, 8-H), 7.60 (mc, C₆H₅), 7.28 (mc, 3- bis 6-H), 6.25 (verbr. s, 1-H), 2.32 (s, 7-CH₃), 2.01 (s, 2-CH₃).

N-(2,7-Dimethyl-9-fluorenyliden)-2',4',6'-trimethylanilin (**3m**): Man setzte 1.25 g (6 mmol) **3a** und 1.74 g (12 mmol) 2,4,6-Trimethylanilin wie bei **3l** um, adsorbierte an basischem Al_2O_3 und eluierte mit Benzol/Essigester (20:80). Ausb. 36% nach Umlösen aus Petrolether, Schmp. 110–111°C.

IR (KBr): 3015, 2910, 2860 (CH); 1640 (C=N); 1602, 1460 (CH_3); 853, 825, 770 cm^{-1} (C_6H_2 -Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 409 (3.01), 306 (sh 3.95), 296 (4.05), 264 (4.77), 254 nm (4.69). – NMR (DCCl_3 , CCl_4 oder Hexachlorpropen): δ = 7.75 (s, 8-H), 7.32 (d, 3J = 7.5 Hz, 4- und 5-H), 7.13 und 7.00 (2 verbr. d, 3J = 7.5 Hz, 6-H und 3-H), 6.83 (s, 3'- und 5'-H), 6.22 (s, 1-H), 2.43 (s, 7- CH_3), 2.33 (s, 4'- CH_3), 2.08 (s, 2- CH_3), 1.97 (s, 2'- und 6'- CH_3). Bei +142°C waren die Signale bei δ = 7.75/6.22, 7.13/7.00 bzw. 2.43/2.08 koalesziert.

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}$ (325.5) Ber. C 88.57 H 7.12 N 4.30 Gef. C 88.71 H 7.17 N 4.21

Anilinium-Ion 3m': NMR ($\text{DCCl}_3/\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$): δ = 7.80 (s, 8-H), 7.33 (m, 3- bis 6-H), 7.13 (s, 3'- und 5'-H), 6.02 (s, 1-H), 2.42 (s, 7- CH_3), 2.35 (s, 4'- CH_3), 2.18 (s, 2'- und 6'- CH_3), 2.03 (s, 2- CH_3).

2',4',6'-Tribrom-*N*-(2,7-dimethyl-9-fluorenyliden)-anilin (**3n**): Die Reduktion von 1.75 g (3.3 mmol) des Nitrons **3q** gelang mit 1.30 g (5 mmol) Triphenylphosphan in 10 ml wasserfreiem Benzotrinitril. Bei 190°C entfernte man die letzten Wasserreste durch Abdestillieren einer geringen Solvensmenge und erhitzte noch 4 h zum Rückfluß. Nach Abziehen des Benzotrinitrils im Hochvak. wurde an basischem Al_2O_3 mit Petrolether als Eluens vorgereinigt und das gelbe 2,4,6-Tribromanilin **3n** aus Petrolether/ CCl_4 umkristallisiert: Schmp. 182.5–183°C, Ausb. 54%.

IR (KBr): 1642 (C=N); 1603, 1462, 1422, 1410; 843, 817, 792, 763, 740, 698 cm^{-1} (C_6H_2 -Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 391 (3.05), 325 (sh 3.11), 305 (4.11), 292 (4.05), 276 (sh 4.51), 266 (4.91), 258 nm (4.76). – NMR (DCCl_3 bei –70°C): δ = 7.79 (s, 8-H sowie 3'- und 5'-H), 7.42 (d, 3J = 7.5 Hz, 4- und 5-H), 7.27 und 7.17 (2 verbr. d, 3J = 7.5 Hz, 6- und 3-H), 6.34 (s, 1-H), 2.37 (s, 7- CH_3), 2.14 (s, 2- CH_3). Bei Raumtemp. in CCl_4 waren die Signale 7.27/7.17 und 2.37/2.14 bereits koalesziert, 6.34 erschien stark verbreitert.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{N}$ (520.1) Ber. C 48.50 H 2.71 N 2.69 Gef. C 48.76 H 2.85 N 2.64

Tribromanilinium-Ion 3n': NMR ($\text{DCCl}_3/\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$): δ = 7.98 (s, 3'- und 5'-H), 7.85 (s, 8-H), 7.32 (s, 3- bis 6-H), 6.07 (s, 1-H), 2.33 (s, 7- CH_3), 2.08 (s, 2- CH_3).

N-(2,7-Dimethyl-9-fluorenyliden)-2',4'-di-*tert*-butylanilin (**3o**): Wie bei **3l** kondensierte man 2.61 g (10 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-anilin⁶⁵ mit 1.04 g (5 mmol) **3a** und isolierte nach chromatographischer Vorreinigung (Benzol an basischem Al_2O_3) 65% orangefarbene Nadeln **3o**, aus Ethanol Schmp. 135–135.5°C.

IR (KBr): 2960 (CH), 1645 (C=N), 1463 (CH_3), 812 cm^{-1} (aromat. Wagging). – NMR (CCl_4): δ = 7.63 (s, 8-H), 7.39 (d, 4J = 2.0 Hz, 3'-H), 7.30 (d, 3J = 7.8 Hz, 4- und 5-H), 7.12 (d, 3J = 7.8 Hz, 6-H), 7.08 (dd, J = 8.2 und 2.0 Hz, 5'-H), 6.93 (d, 3J = 7.8 Hz, 3-H), 6.50 (d, 3J = 8.2 Hz, 6'-H), 6.12 (s, 1-H), 2.41 (s, 7- CH_3), 2.02 (s, 2- CH_3), 1.37 und 1.35 (2s, 2'- und 4'-*tert*- C_4H_9). Bei +128°C in Hexachlorpropen waren die Signale 7.63/6.12, 7.12/6.93 und 2.41/2.02 koalesziert.

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}$ (395.6) Ber. C 88.05 H 8.41 N 3.54 Gef. C 87.93 H 8.31 N 3.50

N-(2,7-Dimethyl-9-fluorenyliden)anilin-*N*-oxid (**3p**): Beim einstündigen Rühren von 250 mg (1.1 mmol) 9-Diazo-2,7-dimethylfluoren (**3e**) mit 107 mg (1 mmol) Nitrosobenzol in 10 ml Ether kristallisierten nach ca. 30 min 87% gelbes Nitron **3p** mit Schmp. 174–175°C.

IR (KBr): 3010, 2900 (CH); 1540 (C=N); 1310, 1262 (NO), 818, 790 (C_6H_2), 695 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 430 (sh 2.65), 356 (4.37), 342 (4.24), 304 (3.85), 279 (4.43), 269 (4.41), 246 nm (4.65). – NMR (DCCl_3): δ = 8.78 (s, 8-H), 7.58 (s, C_6H_5), ca. 7.50 (2

halbverdeckte d, 4- und 5-H), 7.27 und 7.02 (2 verbr. d, ³J = 7.5 Hz, 6- und 3-H), 5.63 (s, 1-H), 2.47 (s, 7-CH₃), 2.03 (s, 2-CH₃). In *o*-C₆H₄Cl₂ gleiches Spektrum bis +150°C.

C₂₁H₁₇NO (299.4) Ber. C 84.25 H 5.72 N 4.68 Gef. C 84.09 H 5.77 N 4.66

N-Hydroxy-anilinium-Ion **3p'**: NMR (DCCl₃/F₃CCO₂H): δ = 8.27 (s, 8-H), 7.72 (s, C₆H₅), 7.30 (mc, 3- bis 6-H), 5.65 (s, 1-H), 2.40 (s, 7-CH₃), 1.98 (s, 2-CH₃).

2',4',6'-Tribrom-*N*-(2,7-dimethyl-9-fluorenyliden)anilin-*N*-oxid (**3q**): Wie bei **3p** erhielt man aus 2,4,6-Tribromnitrosobenzol⁶⁶) und **3e** in 71proz. Ausb. das Nitron **3q** mit Schmp. 236–236.5°C.

IR (KBr): 3020, 2920 (CH); 1542 (C=N), 1250 (NO), 819, 743 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 428 (sh 2.60), 360 (4.32), 344 (4.25), 300 (3.83), 279 (4.42), 270 (4.41), 245 nm (4.70). – NMR (*o*-C₆H₄Cl₂): δ = 8.83 (s, 8-H), 5.75 (s, 1-H), 2.32 (s, 7-CH₃), 2.03 (s, 2-CH₃); bis +150°C keine Koaleszenz.

C₂₁H₁₄Br₃NO (536.1) Ber. C 47.05 H 2.63 N 2.61 Gef. C 47.28 H 2.66 N 2.53

Derivate des 2-Fluorfluorens 4

2-Fluor-9-fluorenon (**4a**): Schmp. 116–116.5°C (Lit.⁶⁷) 117°C). – IR (KBr): 1713 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (DCCl₃): δ = 7.70 bis 7.00 (m). – ¹⁹F-NMR (*o*-C₆H₄Cl₂): δ (FCCl₃) = –111.1 (td, *J* = 8 und 5 Hz). – ¹⁹F-NMR (THF): δ = –109.2 (td, ³*J* = 8 Hz und ⁴*J* = 4.5 Hz).

O-(2-Fluor-9-fluorenyliden)oxonium-fluorosulfonat (**4a'**): NMR (FSO₃H): δ = 7.80 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 8-H), 7.40 (mc, 1- und 3- bis 7-H); langsame Zers.

2-Fluorfluoren (**4c**): Das mit Schiemann-Reaktion in THF⁶⁸) erhaltene **4c** schmolz nach Sublimation bei 97–99.5°C (Lit.⁶⁸) 101–102°C; Lit.⁶⁷) 100°C). ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.80 bis 7.00 (m), 3.80 (s, CH₂). – ¹⁹F-NMR (THF): δ (FCCl₃) = –112.7 (td, ³*J* = 9.0 Hz und ⁴*J* = 5.5 Hz).

9-Diazo-2-fluorfluoren (**4e**): 84% dunkelrote Kristalle⁶⁹). – IR (KBr): 2070 (CN₂), 1190 cm⁻¹ (CF).

9-Benzyliden-2-fluorfluoren (**4g**): Wie bei **1f** stellte man aus 0.216 mol **4a** und 0.286 mol Benzylmagnesiumchlorid mit 87% Ausb. den Alkohol **4f** her (¹⁹F-NMR in THF: δ = –112.5), der ohne Reinigung durch 2 h Rückflußkochen in 2-Propanol mit 1 Äquiv. konz. Salzsäure dehydratisiert wurde. Nach Eindampfen wurden flüchtige Verunreinigungen bis 180°C Badtemp./0.1 Torr abdestilliert. Mehrfache chromatographische Reinigung an basischem Al₂O₃ mit Chloroform und Umkristallisation aus 2-Propanol brachten 17% gelbes **4g** mit Reinschmp. 71–72°C. Laut ¹⁹F-Spektrum liegen *Z*- und *E*-Form im 1:1-Verhältnis vor.

IR (KBr): 3055, 3020 (CH); 1635 (w, C=C), 1452 (CH₃), 1265, 774, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.70 bis 6.80 (m). – ¹⁹F-NMR (THF): δ (FCCl₃) = –116.96 und –117.04 (ca. 1:1).

C₂₀H₁₃F (272.3) Ber. C 88.21 H 4.81 Gef. C 88.89 H 4.90

2-Fluor-9-hydrazonofluoren (**4k**): Aus **4a** gewann man wie bei **3k** 91% des gelben Hydrazons **4k** mit Schmp. 165–167°C (Lit.⁶⁹) 176–177°C) nach Umlösen aus Methanol.

N-(2-Fluor-9-fluorenyliden)anilin (**4l**): Vollständige Umsetzung von 2.00 g (10 mmol) **4a** und 5.00 g (54 mmol) Anilin erzielte man erst bei viertägigem Erhitzen mit 5 Tropfen 63proz. Bromwasserstoffsäure in siedendem Xylol am Wasserabscheider. Nach Ausschütteln mit verd. Säure hinterließ die getrocknete Etherphase 85% des gelben Azomethins **4l**, das aus Petrolether mit Schmp. 98.5–99.5°C kristallisierte. Verhältnis der Stereoisomeren *E/Z*-**25** ca. 60/40.

IR (KBr): 1650 und 1640 (2 C=N); 1585, 1475, 1450, 1445; 1270, 1243, 1200 (CF); 902, 876, 863, 827, 785, 763, 742, 731, 690 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 396 (3.21), 318 (sh 3.11),

296 (3.88), 285 (3.89), 257 (4.73), 249 nm (sh 4.65). – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3 oder CCl_4): $\delta = 7.87$ (dm, $^3J = 7$ Hz, 40% 8-H der *Z*-Form), 7.55 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 9$ Hz und $^4J = 2.5$ Hz, 1-H der *E*-Form), 7.30 (mc), 6.94 (dm, $^3J = 8$ Hz, vermutlich *o*-H von C_6H_5 sowie 3-H), 6.55 (dm, $^3J = 8$ Hz, 60% 8-H (*E*)), 6.20 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 9$ Hz und $^4J = 2.5$ Hz, 40% 1-H (*Z*)). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CCl_4 oder $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$): δ (FCCl_3) = -112.0 (46% *Z*-Form), -112.1 (54% *E*-Form).

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{FN}$ (273.3) Ber. C 83.50 H 4.43 N 5.13 Gef. C 83.81 H 4.52 N 5.10

N-(2-Fluor-9-fluorenyliden)anilinium-trifluoracetat (**4l'**), $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DCCl}_3/\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$): $\delta = 8.01$ (dm, $^3J = 7$ Hz, 8-H der *Z*-Form), 7.85–6.78 (m), 6.56 (dm, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 56% 8-H (*E*)), 6.18 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 8$ Hz und $^4J = 2.5$ Hz, 44% 1-H (*Z*)).

2',4',6'-Tribrom-*N*-(2-fluor-9-fluorenyliden)anilin (**4n**): Wie bei **3n** wurde das Nitron **4q** mit Triphenylphosphan reduziert. Das analysenreine Azomethin **4n** schmolz bei 187–188 °C.

IR (KBr): 1650 (C=N), 732 cm^{-1} . – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 390 (3.04), 321 (sh 3.23), 300 (4.06), 288 (4.01), 269 (4.47), 259 (4.82), 251 nm (4.69). – $^{19}\text{F-NMR}$ ($o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$): δ (FCCl_3) = -110.8 (31% *Z*-Form), -111.1 (69% *E*-Form); bei ca. 40 °C trat Koaleszenz ein.

$\text{C}_{19}\text{H}_9\text{Br}_3\text{FN}$ (510.0) Ber. C 44.75 H 1.78 N 2.75 Gef. C 44.71 H 1.64 N 2.72

2',4',6'-Tribrom-*N*-(2-fluor-9-fluorenyliden)anilin-*N*-oxid (**4q**): 860 mg (4.1 mmol) 9-Diazo-2-fluorfluoren (**4e**) und 1.41 g (4.1 mmol) 2,4,6-Tribromnitrosobenzol⁶⁶ rührte man 4 h in 10 ml absol. Ether, saugte ab und kristallisierte aus Ethanol sowie aus Petrolether: 39% gelbes Pulver mit Schmp. 215–217 °C (Zers.); reine *Z*-Form **26**.

IR (KBr): 1540 (C=N), 1450, 1250 (NO), 816, 725 cm^{-1} . – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 428 (sh 2.39), 360 (4.30), 345 (4.26), 296 (3.77), 275 (sh 4.21), 266 (4.28), 242 nm (4.71). – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta = 8.62$ (dd, $^3J_{\text{HF}} = 9.0$ Hz und $^4J = 2.5$ Hz, 1-H), 7.87 (s, 3'- und 5'-H), 7.53 (mc), 7.22 (mc), 6.97 (tm, $^3J = 8$ Hz, 7-H), 5.93 (dm, $^3J = 8.0$ Hz, 8-H). Einstrahlung bei 6.97 vereinfachte 8-H zum Singulett; Einstrahlung bei 7.22 (enthält 3-H) verschärfte 1-H zum Dublett.

$\text{C}_{19}\text{H}_9\text{Br}_3\text{FNO}$ (526.0) Ber. C 43.38 H 1.72 N 2.66 Gef. C 43.50 H 1.75 N 2.55

N-Hydroxy-anilinium-Ion **4q'** (**28**): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DCCl}_3/\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$): $\delta = 8.27$ (dd, $^3J_{\text{HF}} = 8.2$ Hz und $^4J = 2.2$ Hz, 1-H), 8.02 (s, 3'- und 5'-H), 7.50 (mc), 7.12 (mc), 5.98 (dm, $^3J = 8.0$ Hz, 8-H).

Derivate des 2,7-Difluorfluorens 5

2,7-Difluor-9-fluoren (**5a**): 1.00 g (5 mmol) 2,7-Difluorfluoren (**5c**) und 10.0 g Natriumdichromat wurden in 25 ml Eisessig 6 h zum Sieden erhitzt. Nach Neutralisation extrahierte man mit Methylenchlorid, trocknete und kristallisierte den gelben Rückstand aus Ethanol: Ausb. 61%, Reinschmp. 206–207 °C (Lit.⁷⁰) 205–206 °C).

IR (KBr): 1710 (C=O); 1605, 1470, 1265, 1210; 889, 829, 784 cm^{-1} (aromat. Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 398 (2.38), 338 (sh 2.59), 318 (sh 2.94), 302 (3.43), 290 (3.59), 279 (sh 3.60), 257 (4.80), 249 nm (4.66). – $^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta = 7.53$ bis 6.97 (m). – $^{19}\text{F-NMR}$ ($o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$): δ (FCCl_3) = -111.5 (pseudo-q, $^3J_{\text{HF}} = 7$ Hz).

$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{F}_2\text{O}$ (216.2) Ber. C 72.22 H 2.80 Gef. C 72.29 H 3.04

O-(2,7-Difluor-9-fluorenyliden)oxonium-fluorosulfonat (**5a'**): NMR (FSO_3H): $\delta = 7.38$ (schmales m).

2,7-Difluorfluoren (**5c**): Die vierstufige Synthese⁷¹) aus 2-Fluorfluoren (**4c**) lieferte farblose Spieße, Schmp. 74–77 °C nach Sublimation (Lit.⁷¹) 83 °C; Lit.⁷⁰) 82–82.5 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (DCCl_3): $\delta = 7.58$ (dd, $^3J = 8.2$ Hz und $^4J_{\text{HF}} = 4.8$ Hz, 4- und 5-H), 7.15 (breites d, *J* ca. 8 Hz, 1- und 8-H), 7.02 (breites t, *J* ca. 8 Hz, 3- und 6-H), 3.82 (s, CH_2).

N-(2,7-Difluor-9-fluorenyliden)anilin (**51**): Am Wasserabscheider wurden 202 mg (0.9 mmol) 2,7-Difluor-9-fluorenol (**5a**) und 1.00 g (10.7 mmol) Anilin mit 3 Tropfen 63proz. Bromwasserstoffsäure in 25 ml Xylol 7 Tage zum Sieden erhitzt. Die mit verd. Säure gewaschene Etherlösung chromatographierte man an basischen Al₂O₃ und eluierte 40% Azomethin **51** mit Schmp. 116–122 °C. Umlösen aus Acetonitril erhöhte den Schmp. auf 122.5–123.5 °C.

IR (KBr): 1640 (C=N); 1460, 1265, 1208, 838, 763, 693 cm⁻¹ (aromat. Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 398 (3.19), 297 (sh 3.79), 287 (sh 3.86), 268 (sh 4.34), 257 (4.68), 249 nm (sh 4.61). – ¹H-NMR (CCl₄ oder DCCl₃): δ = 7.50 (dd, ³J_{HF} = 9 Hz und ⁴J = 2.5 Hz, 8-H), 7.30 (mc), 6.96 (mc), 6.21 (dd, ³J_{HF} = 9 Hz und ⁴J = 2.5 Hz, 1-H). – ¹⁹F-NMR (CCl₄): δ (FCCL₃) = –111.47, –111.74.

C₁₉H₁₁F₂N (291.3) Ber. C 78.34 H 3.81 N 4.81 Gef. C 78.41 H 4.01 N 4.89

N-(2,7-Difluor-9-fluorenyliden)anilinium-trifluoroacetat (**51'**): ¹H-NMR (DCCl₃/F₃CCO₂H): δ = 7.80 bis 7.20 (m), 6.21 (dd, ³J_{HF} = 8 Hz und ⁴J = 2.3 Hz, 1-H). Weinrote Lösung.

Derivate des 4-Chlor-1,8-dimethylfluorens **6**

7-Chlor-4-methylsatin (**10**): 2-Chlor-5-methylanilin vom Schmp. 30–31 °C (Lit.⁷²) 29–30 °C, aus 4-Chlor-3-nitrotoluol durch Reduktion mit Zinn/Salzsäure bereitet und durch Wasserdampfdestillation aus alkal. Lösung isoliert, ließ sich nach Literaturangaben^{53, 54} nur mit Ausbeuten unter 20% in das Oximinoacetyl-Derivat überführen. Statt dessen stellte man aus 10.6 g (75 mmol) Aminkomponente, 25.5 ml konz. Salzsäure, 16.5 g (190 mmol) Hydroxylammoniumchlorid, 13.5 g (81 mmol) Chloralhydrat und 86.0 g Natriumsulfat⁵³ eine homogene Lösung in 400 ml dest. Wasser und 300 ml Ethylenglycol her, erhitze innerhalb von 10–20 min auf 170 °C und schreckte nach weiteren 2–4 min ab. Die übliche Aufarbeitung⁵⁴ lieferte über 90% *2-Chlor-5-methyl-N*-(oximinoacetyl)anilin mit Schmp. 132–133 °C (Lit.⁵⁴) 134 °C. Die anschließende Cyclisierung⁵⁴ brachte 77–97% **10** mit Schmp. 248–250 °C Zers. (Lit.⁵⁴) 252 °C.

3-Chlor-6-methylanthranilsäure (**11**): **10** wurde mit der stöchiometrischen Menge Wasserstoffperoxid in siedender alkalischer Lösung⁵⁶ mit 85% Ausbeute oxidiert; Schmp. 131–132.5 °C, farblose Nadeln aus Wasser.

IR (KBr): 3460, 3340 (NH₂); 2900 (breit, OH), 1655 cm⁻¹ (COO). – NMR (DCCl₃): δ = 7.83 (breites s, NH₂ und CO₂H), 7.22 (d, ³J = 8 Hz, 4-H), 6.65 (verbr. d, ³J = 8 Hz, 5-H), 2.50 (s, CH₃).

C₈H₈ClNO₂ (185.6) Ber. C 51.77 H 4.34 N 7.55 Gef. C 52.38 H 4.35 N 7.63

8-Chlor-2,5-dimethyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on (**12**): Bei 3stdg. Erhitzen von 18.5 g (100 mmol) **11** mit 50 ml Acetanhydrid auf dem Dampfbad entstand allmählich eine klare Lösung, die man i. Vak. vom Solvens befreite. Laut NMR-Spektrum war das gewünschte Produkt nur in geringer Menge vorhanden; Kristallisationsversuche lieferten ein Gemenge gelber und roter Kristalle. Erst bei der Destillation im Schwertkolben entstand das farblose Benzoxazinon **12** mit 88% Ausbeute und Sdp. 140 °C Badtemp./0.45 Torr; Reinschmp. 111–112 °C.

IR (KBr): 1760, 1740 (Lacton); 1655 (C=N); 795 cm⁻¹ (aromat. Wagging). – NMR (DCCl₃): δ = 7.58 (d, ³J = 8 Hz, 7-H), 7.10 (verbr. d, ³J = 8 Hz, 6-H), 2.65 (s, 5-CH₃), 2.47 (s, 2-CH₃).

C₁₀H₈ClNO₂ (209.6) Ber. C 57.30 H 3.85 N 6.68 Gef. C 57.41 H 3.90 N 6.48

N-Acetyl-2-chlor-5-methyl-6-(2-methylbenzoyl)anilin (**13**): Nach Literaturvorbild⁷³, jedoch mit normalem Zugabeverfahren, tropfte man zu 40 mmol 2-Methylphenylmagnesiumbromid in 60 ml Ether während 1 h die Lösung von 6.32 g (30 mmol) des Benzoxazinons **12** in 40 ml wasserfreiem Benzol und erhitze noch 2 h unter Rückfluß. Bei der sauren Hydrolyse fiel ein Teil des Produkts aus. Man isolierte insgesamt 64% des reinen, farblosen Amids **13**, das nach Umlösen aus CCl₄ bei 136–136.5 °C schmolz.

IR (KBr): 3300 (NH), 1685 (C=O), 1660 (Amid I); 780, 734 cm^{-1} (C_6H_4 -Wagging). – NMR (CCl_4): δ = 7.92 (breit, NH), 7.20 (mc, C_6H_2 + C_6H_4), 2.58 (s, Acetyl), 2.05 (s, CH_3), 1.75 (s, CH_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClNO}_2$ (301.8) Ber. C 67.66 H 5.34 N 4.64 Gef. C 67.59 H 5.42 N 4.66

2-Chlor-5-methyl-6-(2-methylbenzoyl)anilin (14): Die Hydrolyse von 22.2 g (73 mmol) **13** gelang erst nach mehrtägigem Erhitzen mit 60 ml konz. Salzsäure und 60 ml Methanol. Das unlösliche Reaktionsprodukt wurde aus Ethanol/Wasser umkristallisiert, wobei 85% des nur schwach basischen Amins **14** anfielen; Reinschmp. der fast farblosen Quader 70–71°C.

IR (KBr): 3440, 3350 (NH_2); 1662 (C=O); 1615 (NH_2); 1260, 938, 812, 794, 744, 732 cm^{-1} . – NMR (DCCl_3): δ = 7.25 (mc, 3-H und C_6H_4), 6.43 (d, 3J = 8 Hz, 4-H), 4.73 (s, NH_2), 2.52 (s, CH_3), 1.85 (s, CH_3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClNO}$ (259.8) Ber. C 69.36 H 5.43 N 5.39 Gef. C 69.26 H 5.50 N 5.30

Bei längerem Aufbewahren in Lösung oder in Gegenwart von Alkali bildet sich ein Kondensationsprodukt (Schmp. 191–193°C, IR 1655 cm^{-1}).

2-Chlor-5-methyl-6-(2-methylbenzoyl)benzoldiazonium-tetrafluoroborat (15): Die Lösung von 2.60 g (10 mmol) des Amins **14** in 5 ml THF wurde mit 10 ml 50proz. Borfluorwasserstoffsäure HBF_4 und 5 ml Wasser vereinigt. Man tropfte bei -5°C 1.00 g (14 mmol) Natriumnitrit in 3 ml Wasser während 10 min ein, rührte noch 40 min bei $+5^\circ\text{C}$ und saugte ab. Das unlösliche Diazoniumsalz **15** wurde mit 5proz. HBF_4 , Methanol und zuletzt Ether gewaschen. Ausb. 85%, Schmp. 121–122°C (Zers.). – IR (KBr): 2290 (N_2^+), 1665 cm^{-1} (C=O).

4-Chlor-1,8-dimethyl-9-fluorenon (6a): Zu 16.0 g (44 mmol) des Diazonium-tetrafluoroborats **15** in 120 ml Aceton gab man bei 0°C 2.00 g Kupferpulver und rührte 3 h lang, zuletzt bei Raumtemp. Die filtrierte Lösung wurde mit 150 ml Wasser verdünnt. Das durch Extraktion mit Chloroform gewonnene Rohprodukt reinigte man chromatographisch an basischem Al_2O_3 und erhielt 47% gelbe Nadeln **6a**; Reinschmp. 114–115°C aus CCl_4 oder aus viel Methanol.

IR (KBr): 2950, 2900 (CH_3); 1695 (C=O); 1595, 1210, 1125, 790, 746 cm^{-1} . – NMR (DCCl_3 oder CCl_4): δ = 7.84 (verbr. d, 3J = 7 Hz, 5-H), 7.19 (t, 3J = 7.5 Hz, 6-H), 7.06 (d, 3J = 8 Hz, 3-H), 6.95 (verbr. d, 3J = 7.5 Hz, 7-H), 6.79 (verbr. d, 3J = 8 Hz, 2-H), 2.52 (s, 8- CH_3), 2.48 (s, 1- CH_3). Die Intensitätsverhältnisse der Multiplettbestandteile stützen diese Zuordnung.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClO}$ (242.7) Ber. C 74.23 H 4.57 Gef. C 74.32 H 4.78

O-(4-Chlor-1,8-dimethyl-9-fluorenyliden)oxonium-fluorosulfonat (6a'): NMR (FSO_3H): δ = 7.87 (dd, 3J = 7.2 Hz und 4J = 1.3 Hz, 5-H), 7.63 (t, 3J = 7.2 Hz, 6-H), 7.45 (d, 3J = 8.2 Hz, 3-H), 7.18 (verbr. d, 3J = 7.2 Hz, 7-H), 7.07 (verbr. d, 3J = 8.2 Hz, 2-H), 2.73 (s, 8- CH_3), 2.69 (s, 1- CH_3).

4-Chlor-1,8-dimethylfluoren (6c): 500 mg (2 mmol) Keton **6a**, 2.0 ml 85proz. Hydrazinhydrat und 3 Tropfen 65proz. Bromwasserstoffsäure wurden in 10 ml Glycol 3.5 d auf 120°C erhitzt. Das in farblosen Nadeln auskristallisierte **6c** wurde abgesaugt und aus Ethanol umgelöst; Reinschmp. 40% mit Schmp. 134–135°C.

NMR (DCCl_3): δ = 8.27 (verbr. dd, 3J = 7.1 Hz und 4J = 1.6 Hz, 5-H), 7.32 (t, 3J = 7.1 Hz, 6-H), 7.22 (d, 3J = 8.4 Hz, 3-H), 7.12 (verdecktes d, 3J = 7.1 Hz, 7-H), 6.95 (dq, 3J = 8.4 Hz und 4J = 0.6 Hz, 2-H), 3.53 (s, CH_2), 2.39 (s, 8- CH_3), 2.35 (s, 1- CH_3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}$ (228.7) Ber. C 78.77 H 5.73

Gef. C 78.59 H 5.76 Molmasse 229 (osmometr. in Benzol)

Derivate des 1,8-Dimethylfluorens ⁷

2-Methyl-6-aminobenzonitril (16): Aus 2-Methyl-6-nitroanilin^{74–76} wurde das 2-Methyl-6-nitrobenzonitril^{74, 75} hergestellt, das durch langsames Eintragen in einen Überschuß Zinn(II)-

chlorid in konz. Salzsäure und anschließendes Erwärmen auf dem Dampfbad (2 h) zu **16** reduziert wurde. Ausb. 69% nach Umkristallisieren aus CCl₄, Schmp. 125–128 °C (Lit. ⁷⁴) 127–128 °C).

3-Methyl-2-[(2-methylphenyl)iminomethyl]anilin (17): Die etherische Lösung (80 ml) von 245 mmol 2-Methylphenyl-magnesiumbromid wurde mit der Lösung von 8.00 g (60.5 mmol) **16** in 50 ml absol. THF vereinigt und 3 h zum Sieden erhitzt. Man hydrolysierte mit Eis, gab 70 ml konz. Salzsäure zu und etherte zweimal aus. Aus der alkalisch gestellten Salzsäure-Phase wurde das Imin **17** mit quantitativer Rohausb. extrahiert. Bei 140 °C/0.01 Torr destillierten 78% gelbes Reinprodukt, das beim Aufbewahren halbkristallin wurde.

IR (KBr): 3400, 3300, 3190 (NH₂, NH); 3060, 3010, 2950, 2900 (CH); 1602, 1590, 1460 (NH₂, NH, CH₃); 887, 769, 727 cm⁻¹ (aromat. Wagging). – NMR (CCl₄): δ = 7.12 (s, C₆H₄), 6.90 (dd, X-Teil von ABX), 6.40 (d, ³J = 7.5 Hz, AB-Teil von ABX des C₆H₃), 5.6 (sehr breit, NH₂ + NH), 2.33 (s, CH₃), 1.80 (s, CH₃).

C₁₅H₁₆N₂ (224.3) Ber. C 80.32 H 7.19 N 12.49 Gef. C 80.63 H 7.09 N 12.27

3-Methyl-2-(2-methylbenzoyl)anilin (18): 12.05 g (54 mmol) des Imins **17** in 40 ml 1-Propanol wurden mit 60 ml halbkonz. Salzsäure 15 h auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dreimaliger Extraktion der alkalisch gestellten Lösung mit CH₂Cl₂ wurde der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet und aus Cyclohexan oder 2-Propanol umkristallisiert; Ausb. 68% **18** mit Schmp. 104–105 °C.

IR (KBr): 3500, 3410 (NH₂); 1650 (C=O); 1605 (NH₂); 1465, 1250, 915, 788, 728 cm⁻¹ (aromat. Wagging). – NMR (CCl₄): δ = 7.20 (s, C₆H₄), 6.97 (X-Teil von ABX), 6.38 (AB-Teil von ABX des C₆H₃), 4.47 (breit, NH₂), 2.47 (s, CH₃), 1.83 (s, CH₃).

C₁₅H₁₅NO (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 79.54 H 6.52 N 6.42

Erhitzte man den aus **16** erhaltenen, salzsauren Extrakt von **17** 14 h auf dem Dampfbad, so erzielte man 63% **18** über zwei Stufen.

3-Methyl-2-(2-methylbenzoyl)benzoldiazonium-tetrafluoroborat (19): Zu 4.50 g (20 mmol) **18** in 20 ml THF gab man bei –10 °C 25 ml 50proz. Borfluorwasserstoffsäure und 12 ml Wasser. Beim Eintropfen von 1.40 g (24 mmol) Natriumnitrit, gelöst in 10 ml Wasser, fiel das Diazoniumsalz **19** aus, das nach 20 min bei Raumtemp. je dreimal mit Wasser, Methanol und Ether gewaschen wurde. 65% fast farbloses Pulver mit Schmp. 67–68 °C (Zers.).

1,8-Dimethyl-9-fluorenon (7a): a) Aus **19**: Bei der Zugabe von 500 mg Kupferpulver zu 30.0 g (93 mmol) des Diazoniumsalzes **19** in 150 ml Aceton begann langsame Gasentwicklung, die nach 30 min Rühren bei 40 °C quantitativ war. Man nahm in CH₂Cl₂ auf, wusch mit verd. Natronlauge und Wasser, trocknete und dampfte ein. Das stark verunreinigte Rohprodukt schied aus 40 ml CCl₄ insgesamt 33% goldgelbe Nadeln ab; Reinschmp. 200–201.5 °C aus Benzol (Lit. ¹³) keine Angaben).

IR (KBr): 1713, 1688 (C=O); 1598, 1208, 782 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 421 (sh 2.51), 400 (2.84), 382 (2.88), 336 (3.39), 321 (3.45), 304 (3.47), 292 (3.34), 262 (4.94), 253 (4.77), 244 nm (sh 4.43). – NMR (DCCl₃ oder CCl₄): δ = 7.25 (AB-Teil von ABM, 3- bis 6-H), 6.95 (t, ³J_{AM} + ⁴J_{BM} = 9.4 Hz, 2- und 7-H), 2.58 (s, 1- und 8-CH₃).

C₁₅H₁₂O (208.2) Ber. C 86.51 H 5.81 Gef. C 86.77 H 5.75

b) Aus **7c**: Die wie bei **5a** durchgeführte Oxidation von 100 mg (0.52 mmol) **7c** lieferte 37% **7a**.

O-(1,8-Dimethyl-9-fluorenyliden)oxonium-fluorosulfonat (7a'): NMR (FSO₃H): δ = 7.58 (t, ³J = 7.2 Hz, 3- und 6-H), 7.23 (dd, ³J = 7.2 Hz, 4- und 5-H), 7.08 (verbr. d, ³J = 7.2 Hz, 2- und 7-H), 2.68 (s, 1- und 8-CH₃). Gleiches Spektrum in konz. Schwefelsäure.

1,8-Dimethylfluoren (7c): a) Aus **6a**: 710 mg (2.9 mmol) 4-Chlor-1,8-dimethyl-9-fluorenon (**6a**) nahmen beim Schütteln mit 300 mg Raney-Nickel in 15 ml Essigester und 15 ml Ethanol

rasch 3 Äquiv. Wasserstoff auf. Der Eindampfrückstand kristallisierte aus CCl_4 in farblosen Nadeln mit 57% Ausb. und Schmp. 153–157°C (Lit.¹⁰) 156–157°C, Lit.¹¹) 152–154°C).

NMR (DCCl_3): $\delta = 7.52$ (dd, $^3J = 6.8$ Hz und $^4J = 1.5$ Hz, 4- und 5-H), 7.20 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3- und 6-H), 7.00 (ddq, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz und $^4J_{\text{CH}_3} = 0.6$ Hz, 2- und 7-H), 3.50 (s, CH_2), 2.33 (s, 1- und 8- CH_3). Die Verschiebungen ähneln denen in 1-Methylfluoren⁶¹) und stimmen mit den Literaturangaben¹⁰) nicht ganz überein.

b) Aus **7a**: 460 mg (2.21 mmol) **7a** wurden mit 3.0 ml Hydrazinhydrat und 0.1 ml 47proz. Bromwasserstoffsäure in 20 ml Glycol 8 h auf 170–190°C erhitzt (farbloses Sublimat). Man wusch die CH_2Cl_2 -Phase mit verd. Salzsäure und kristallisierte den Rückstand aus CCl_4 und aus Cyclohexan: 69% **7c** mit Schmp. 155–157°C.

9-Benzyl-1,8-dimethyl-9-fluorenol (7f): Zu 30 mmol Benzylmagnesiumchlorid in 40 ml absol. Ether tropfte man die warme Lösung von 2.08 g (10 mmol) **7a** in 50 ml absol. THF und erhitze noch 5 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit Ammoniumchlorid-Lösung wurde mit Ether extrahiert. Der Rückstand der gewaschenen und getrockneten Etherphase kristallisierte aus 40 ml CCl_4 mit 90% Ausb.; nach Umlösen aus Cyclohexan/Benzol (1:1) kurze, farblose Spieße mit Schmp. 219–220°C.

IR (KBr): 3300 (OH); 3030, 2945 (CH); 1602, 1592, 1497, 1453; 1043 (CO); 772, 698 cm^{-1} (aromat. Wagging). – NMR (DCCl_3 bei +60°C): $\delta = 7.02$ (mc), 6.78 (mc), 6.35 (mc, 2 o-H von C_6H_5), 3.58 (s, CH_2), 2.62 (s, 1- und 8- CH_3), 2.07 (s, OH).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$ (300.4) Ber. C 87.96 H 6.71 Gef. C 88.07 H 6.79

9-Benzyliden-1,8-dimethylfluoren (7g): Bei 4stdg. Erhitzen in 13 ml Ethylenglycol und 3.0 ml konz. Salzsäure lösten sich 1.71 g (5.7 mmol) **7f** unter Gelbfärbung langsam auf. Man nahm in Methylenchlorid und verd. Natronlauge auf, dampfte den getrockneten Extrakt ein und kristallisierte aus 5 ml Cyclohexan um: 12% farbloses **1,2-Bis(9-benzyl-1,8-dimethyl-9-fluorenyloxy)ethan (21)** mit Schmp. 236–238°C.

IR (KBr): 3030, 2930, 2870 (CH); 1602, 1593, 1455 (CCH_3); 1103 (CO); 770, 698 cm^{-1} (aromat. Wagging). – NMR (DCCl_3): $\delta = 7.05$ (s und m, C_6H_5 sowie 4- und 5-H?), 6.75 (mc, 2-, 3-, 6- und 7-H?), 6.35 (mc, o-H von C_6H_5), 3.62 (s, OCH_2), 3.10 (s, Benzyl- CH_2), 2.58 (s, 1- und 8- CH_3).

$\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{O}_2$ (626.8) Ber. C 88.14 H 6.75

Gef. C 88.35 H 6.90 Molmasse 607 (osmometr. in Benzol)

Der Eindampfrückstand der Cyclohexan-Mutterlauge ließ sich durch Destillation (Sdp. 190–210°C Badtemp./0.05 Torr) nicht reinigen. Er wurde daher an basischem Aluminiumoxid adsorbiert und mit Cyclohexan entwickelt. Das Eluat dampfte man ein und kristallisierte aus Ethanol: 49% gelbe Quader **7g** mit Schmp. 108–110°C.

IR (KBr): 3080, 3040 (CH); 1597, 1445, 855, 760, 699 cm^{-1} . – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 333 (4.21), 288 (4.03), 268 nm (4.51). – NMR (DCCl_3): $\delta = 7.73$ (s, HC=), 7.50 (dm, $^3J = 6.8$ Hz, 4- und 5-H), 7.22 (s, C_6H_5), 7.15 (mc, 3- und 6-H?), 6.97 (dm, 7-H?), 6.82 (ddq, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, $^4J_{\text{CH}_3} = 0.8$ Hz, 2-H), 2.68 (s, 8- CH_3), 1.62 (s, 1- CH_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ (282.4) Ber. C 93.57 H 6.43 Gef. C 93.98 H 6.45

1,8-Dimethyl-9-fluorenol (20): 300 mg (1.44 mmol) **7a** und 1.0 ml 85proz. Hydrazinhydrat erhitze man in 20 ml Ethylenglycol mit 0.5 g Kaliumhydroxid 2 h auf 190°C (oder mit 1.0 ml Eisessig statt KOH 5 h auf 160°C). Nach Verdünnen mit Wasser wurde in CH_2Cl_2 eingeschüttelt und neutral gewaschen. Der Eindampfrückstand schied aus 20 ml CCl_4 den sehr schwer löslichen, farblosen Alkohol **20** in 36proz Reinausb. mit Schmp. 218–220°C ab; aus Benzol Schmp. 219–220°C.

IR (KBr): 3340, 3260 (OH); 1598; 1483 (CH₃), 1450 (OH); 1191; 1040 (C–O); 773, 768 cm⁻¹ (C₆H₃-Wagging). – NMR ([D₈]THF bei +50°C): δ = 7.35 (dd, ³J = 6.6 Hz und ⁴J = 1.8 Hz, 4- und 5-H), 7.12 (t, ³J = 6.8 Hz, 3- und 6-H), 6.93 (ddq, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.8 Hz und ⁴J_{CH₃} = 0.6 Hz, 2- und 7-H), 5.48 (breites d, ³J = 10.7 Hz, 9-H), 3.97 (d, ³J = 10.7 Hz, OH), 2.48 (m, ⁴J = 0.6 Hz, 1- und 8-CH₃). In [D₆]Dimethylsulfoxid lag das OH-Signal bei 5.25 ppm (³J = 9.5 Hz).

C₁₅H₁₄O (210.3) Ber. C 85.68 H 6.71 Gef. C 85.27 H 6.58

Literatur

- 1) D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 86, Thieme, Stuttgart 1968.
- 2) H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 78–80, Thieme, Stuttgart 1973.
- 3) G. J. Karabatsos, G. C. Sonnichsen, N. Hsi und D. J. Fenoglio, J. Am Chem. Soc. **89**, 5067 (1967).
- 4) J. W. ApSimon, W. G. Craig, P. V. Demarco, D. W. Mathieson, L. Saunders und W. B. Whalley, Tetrahedron **23**, 2357 (1967).
- 5) J. W. ApSimon, P. V. Demarco, D. W. Mathieson, W. G. Craig, A. Karim, L. Saunders und W. B. Whalley, Tetrahedron **26**, 119 (1970); J. W. ApSimon und H. Beierbeck, Can. J. Chem. **49**, 1328 (1971).
- 6) H. R. Russ und D. L. Smith, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 884 (1972).
- 7) J. B. Stothers, C. T. Tan und N. C. Wilson, Org. Magn. Reson. **9**, 408 (1977).
- 8) E. D. Bergmann, G. Berthier, Y. Hirshberg, E. Loewenthal, B. Pullman und A. Pullman, Bull. Soc. Chim. Fr. **1951**, 669.
- 9) M. S. Newman und P. Zeelen, Ohio J. Sci. **65**, 187 (1965) [Chem. Abstr. **63**, 11454a (1965)].
- 10) M. Pailer und L. Berner-Fenz, Monatsh. Chem. **104**, 339 (1973).
- 11) A. K. Sarkar, A. Chatterjee und B. Bandyopadhyay, Tetrahedron **32**, 65 (1976); vgl. auch J. R. Jezorek und H. B. Mark, J. Org. Chem. **36**, 666 (1971).
- 12) H. L. Pan und T. L. Fletcher, Synthesis **1972**, 192.
- 13) P. H. Mazzocchi, H. L. Ammon und C. W. Jameson, Tetrahedron Lett. **1973**, 573.
- 14) N. S. Bhacca, D. P. Hollis, L. F. Johnson und E. A. Pier, NMR Spectra Catalog, Bd. 1 und 2, Varian Associates, 1962 und 1963.
- 15) V. M. S. Gil und M. E. L. Saraiva, Tetrahedron **27**, 1309 (1971).
- 16) G. A. Olah und P. Kreienbühl, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4756 (1967).
- 17) H. Ahlbrecht, Tetrahedron Lett. **1972**, 4491.
- 18) S. Sternhell, Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 236 (1969).
- 19) E. Heilbronner und P. A. Straub, Hückel Molecular Orbitals, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1966.
- 20) Andererseits reagiert 2-F im Octafluorfluorenon aber besonders empfindlich: R. D. Chambers und D. J. Spring, Tetrahedron **25**, 565 (1969).
- 21) D. H. Lo und M. A. Whitehead, Tetrahedron **25**, 2615 (1969).
- 22) T. H. Tulip, P. W. R. Corfield und J. A. Ibers, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 1549 (1978).
- 23) V. I. Minkin, Yu. A. Zhdanov, E. A. Medyantzeva und Yu. A. Ostroumov, Tetrahedron **23**, 3651 (1967).
- 24) E. Haselbach und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **51**, 16 (1968); vgl. jedoch T. Bally, E. Haselbach, S. Lanyiova, F. Marschner und M. Rossi, Helv. Chim. Acta **59**, 486 (1976).
- 25) H. B. Bürgi und J. D. Dunitz, Helv. Chim. Acta **54**, 1255 (1971); vgl. aber J. Bernstein und G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1972**, 951.
- 26) R. Knorr und A. Schnegg, Chem. Ber. **112**, 3515 (1979), nachstehend.
- 27) J. N. Brown und L. M. Trefonas, Acta Crystallogr. Sect. B **29**, 237 (1973).
- 28) H. M. McConnell, J. Chem. Phys. **27**, 226 (1957); J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., Ser. A **239**, 541, 550 (1957).
- 29) A. D. Buckingham, Can. J. Chem. **38**, 300 (1960); A. A. Bothner-By und C. Naar-Colin, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1728 (1958).
- 30) R. F. Zürcher in J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **2**, 205 (1967), Pergamon Press, Oxford 1967.
- 31) S. Yamagachi, S. Okuda und N. Nakagawa, Chem. Pharm. Bull. **11**, 1465 (1963).
- 32) J. T. Gerig und R. A. Rimerman, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1219 (1970).
- 33) M. Bernard und M. St-Jacques, Can. J. Chem. **48**, 3039 (1970); vgl. auch M. St-Jacques, M. Bernard und C. Vaziri, ebenda **48**, 2386 (1970).

- 34) F. R. Jensen und B. H. Beck, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1066 (1968).
- 35) R. D. Stolor, T. Groom und D. I. Lewis, Tetrahedron Lett. **1969**, 913.
- 36) ^{36a}) A. Nickon, M. A. Castle, R. Harada, C. E. Berkoff und R. O. Williams, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2185 (1963). – ^{36b}) K. M. Wellman und F. G. Bordwell, Tetrahedron Lett. **1963**, 1703.
- 37) J. Fournier, J. Mol. Struct. **18**, 391 (1973) [Chem. Abstr. **80**, 70187s (1974)].
- 38) M. Rabinowitz, I. Agranat und E. D. Bergmann, Tetrahedron **22**, 225 (1966).
- 39) T. G. Schmalz, C. L. Norris und W. H. Flygare, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7961 (1973).
- 40) B. R. Appleman und B. P. Dailey in J. S. Waugh, Adv. Magn. Reson. **7**, 231 (1974), und zwar S. 316–320, Academic Press, New York und London 1974.
- 41) O. Exner, Dipole Moments in Organic Chemistry, 1. Aufl., S. 33 und 115, Thieme, Stuttgart 1975; Diazoalkane: N. V. Sidgwick, L. E. Sutton und W. Thomas, J. Chem. Soc. **1933**, 406.
- 42) K. J. Toyne, Tetrahedron **29**, 3889 (1973).
- 43) A. K. Davies, D. W. Mathieson, P. D. Nicklin, J. R. Bell und K. J. Toyne, Tetrahedron Lett. **1973**, 413.
- 44) Lit.⁴¹⁾, S. 36 und 46; vgl. auch H. Saitō und K. Nukada, J. Mol. Spectrosc. **18**, 1 (1965).
- 45) L. Cavalli, Annu. Rep. NMR Spectrosc. Teil B **6**, 43 (1976).
- 46) Analog Lit.¹³⁾ sowie R. van der Linde, J. W. Dornseiffen, J. U. Veenland und Th. J. DeBoer, Spectrochim. Acta, Part A **24**, 2115 (1968).
- 47) M. Fischer und C. Djerassi, Chem. Ber. **99**, 1541 (1966).
- 48) H. Weingarten, J. P. Chupp und W. A. White, J. Org. Chem. **32**, 3246 (1967); vgl. auch R. Patarcity und B. R. Franko-Filipasic, Chem. Ind. (London) **1969**, 1704.
- 49) Versuche von Dr. Alfons Weiß, München 1974.
- 50) J. E. Baldwin, D. H. R. Barton, N. J. A. Gutteridge und R. J. Martin, J. Chem. Soc. C **1971**, 2184.
- 51) L. Novák und M. Protiva, Collect. Czech. Chem. Commun. **27**, 2413 (1962).
- 52) J. Jaz, E. D. de Hault und R. Navette, Tetrahedron Lett. **1965**, 2751.
- 53) C. S. Marvel und G. S. Hiers, Org. Synth., Coll. Vol. **I**, 327 (1956).
- 54) T. Sandmeyer, Helv. Chim. Acta **2**, 234 (1919), und zwar S. 239–241.
- 55) W. Panaotović, J. Prakt. Chem. (2) **33**, 57 (1886).
- 56) F. Mayer, W. Schäfer und J. Rosenbach, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **267**, 571 (1929), und zwar S. 578.
- 57) E. R. Atkinson und H. J. Lawler, Org. Synth., Coll. Vol. **I**, 222 (1956).
- 58) C. F. Sellers und H. Suschitzky, J. Chem. Soc. C **1969**, 2139.
- 59) J. Blum, D. Milstein und Y. Sasson, J. Org. Chem. **35**, 3233 (1970).
- 60) J. Roy, J. Indian Chem. Soc. **44**, 91 (1967) [Chem. Abstr. **67**, 116739k (1967)]; L. Mascarelli und B. Longo, Gazz. Chim. Ital. **71**, 289 (1941).
- 61) A. Mathieu, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 1533.
- 62) A. Schönberg, W. I. Awad und N. Latif, J. Chem. Soc. **1951**, 1368.
- 63) E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, Y. Hirshberg, D. Lavie, E. Loewenthal und B. Pullman, Bull. Soc. Chim. Fr. **1952**, 78.
- 64) M. Rabinowitz, I. Agranat und E. D. Bergmann, Tetrahedron Lett. **1965**, 1265.
- 65) P. D. Bartlett, M. Roha und R. M. Stiles, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2349 (1954); J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Visser und B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **77**, 491 (1958), und zwar S. 522.
- 66) R. R. Holmes und R. P. Bayer, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3454 (1960).
- 67) E. Bergmann, H. Hoffmann und D. Winter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 46 (1933).
- 68) T. L. Fletcher und M. J. Namkung, Chem. Ind. (London) **1961**, 179.
- 69) K. D. Warren, J. Chem. Soc. **1961**, 1412.
- 70) H. L. Pan und T. L. Fletcher, J. Med. Chem. **8**, 491 (1965).
- 71) S. Berkovic, Isr. J. Chem. **1**, 1 (1963) [Chem. Abstr. **60**, 1666d (1964)].
- 72) L. Gattermann und A. Kaiser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 2599 (1885); H. Goldschmidt und M. Hönig, ebenda **19**, 2438 (1886).
- 73) W. C. Lothrop und P. A. Goodwin, J. Am. Chem. Soc. **65**, 363 (1943).
- 74) S. Gabriel und A. Thieme, Ber. Dtsch. Ges. **52**, 1079 (1919).
- 75) M. Häring, Helv. Chim. Acta **43**, 104 (1960).
- 76) W. Theilacker und R. Hopp, Liebigs Ann. Chem. **669**, 85 (1963).