

Gespannte alkyl-aromatische Systeme, 6¹⁾

7bH-Indeno[1,2,3-*jk*]fluorene und 2H-Cyclopenta[*jk*]fluorene aus Spiroindazolen und -pyrazolen; Regioselektivität einer intramolekularen Cyclisierungsreaktion

Wolfgang Burgert²⁾, Michael Große³⁾ und Dieter Rewicki*

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 28. April 1981

Die Spiro[fluoren-9,3'-indazole] **1** werden durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Arinen an substituierte 9-Diazofluorene dargestellt und durch Thermolyse in die substituierten 7bH-Indeno[1,2,3-*jk*]fluorene **3** übergeführt. Entsprechend liefern 9-Diazofluorene und Acetylendicarbonsäuredimethylester Spiro[fluoren-9,3'-pyrazole] **5**, welche bereits unter sehr milden Bedingungen N₂ abspalten unter Bildung der Spiro[cyclopropen-3,9'-fluorene] **6**. Letztere lassen sich thermisch quantitativ in die 2H-Cyclopenta[*jk*]fluorene **2** umlagern. Die Regioselektivität der zu Fünfringen führenden intramolekularen Ringschlußreaktion unter dem Einfluß verschiedener Substituenten wird untersucht. Es ergibt sich, daß das Bildungsverhältnis der möglichen Isomeren im wesentlichen durch die induktive Substituentenkonstante des im Fluorensystem vorhandenen Substituenten bestimmt wird.

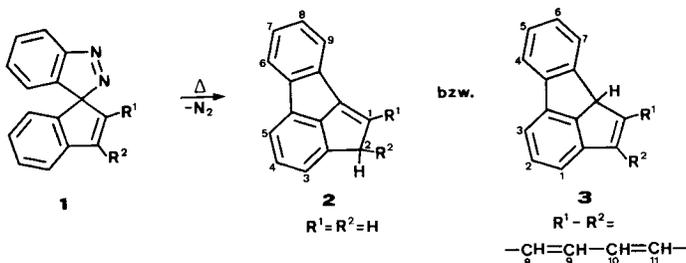
Strained Alkyl-Aromatic Systems, 6¹⁾

7bH-Indeno[1,2,3-*jk*]fluorenes and 2H-Cyclopenta[*jk*]fluorenes from Spiroindazoles and -pyrazoles; Regioselectivity of an Intramolecular Cyclization

The spiro[fluorene-9,3'-indazoles] **1**, formed by 1,3-dipolar cycloaddition of arynes to substituted 9-diazofluorenes, are thermally rearranged to substituted 7bH-indeno[1,2,3-*jk*]fluorenes (**3**). Analogously the reaction of 9-diazofluorenes and dimethyl acetylenedicarboxylate yields the spiro[fluorene-9,3'-pyrazoles] **5**, which easily eliminate N₂ to give the spiro[cyclopropene-3,9'-fluorenes] **6**. Thermal rearrangement of the spirenes **6** leads to the 2H-cyclopenta[*jk*]fluorenes **2** in quantitative yields. The regioselectivity of the ring-closure to the five-membered ring – effected by various substituents – has been investigated. The ratio of the resulting isomers mainly depends on the inductive substituent constant of the substituent in the fluorene system.

3H-Pyrazole und -Indazole erwiesen sich bei ihrer Thermolyse und Photolyse als Quelle zahlreicher neuer Verbindungen⁴⁾. Unter ihnen sind gespannte polycyclische Carbocyclen vom Cyclopent[*cd*]inden-Typ, wie sie aus spirocyclischen Indazolen (**1**) hervorgehen, von besonderem Interesse. Solche Systeme, wie z. B. das 2H-Cyclopenta[*jk*]fluoren⁵⁾ (**2**) und das 7bH-Indeno[1,2,3-*jk*]fluoren⁶⁾ (**3**), sind nämlich auf anderen Wegen nur schwer zugänglich^{7,8)}.

Chem. Ber. 115 (1982)



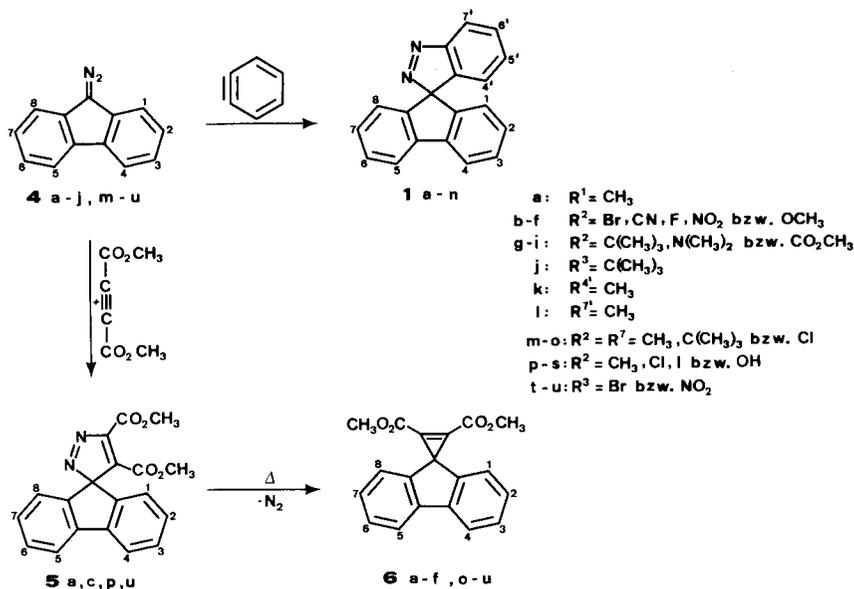
Mit der erfolgreichen Synthese der Stammverbindungen **2** und **3** ist das Problem der Darstellung von Substitutionsprodukten dieser Carbocyclen nicht gelöst: Die direkte elektrophile Substitution führte nur in wenigen Fällen zu definierten Produkten, nicht nur wegen der Zahl sich für Substitutionen anbietender Positionen, sondern vor allem wegen der Tendenz dieser gespannten Systeme zu Additionsreaktionen⁹⁾. Die Thermolyse substituierter Spiro-pyrazole und -indazole sollte einen indirekten Zugang zu substituierten Cyclopenta- und Indenofluorenen eröffnen. Uns interessierte in diesem Zusammenhang insbesondere die Synthese substituierter Indeno[1,2,3-*jk*]fluorene¹⁰⁾ sowie der Substituenteneinfluß auf die Regioselektivität der über ein Allyl-Vinyl-Diradikal/Vinylcarben¹¹⁾ verlaufenden Ringschlußreaktion, einem Reaktionstyp, bei dem der Substituenteneinfluß auf den Reaktionsverlauf unseres Wissens bisher noch nicht systematisch untersucht worden ist.

Spirofluoren-indazole, -pyrazole und -cyclopropene

Substituierte Spiro[fluoren-9,3'-indazole] bzw. Spiro[fluoren-9,3'-pyrazole] wurden durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Arinen bzw. Alkinen an substituierte 9-Diazo-fluorene erhalten. Die benötigten Diazofluorene wurden aus den entsprechenden Fluorenonen über deren Hydrazone durch Oxidation mit Quecksilberoxid gewonnen¹²⁾. Es gelang nicht, Diazofluorene mit sperrigen Alkylresten ($\text{R}^1 = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) in 1-Stellung darzustellen: Die entsprechenden Fluorenone wurden mit Hydrazinhydrat in Ethanol quantitativ zu den 9-Fluorenolen reduziert¹³⁾.

Durch Addition von Dehydrobenzol oder 3-Methyldehydrobenzol an die substituierten Diazofluorene wurden die Spiroindazole **1a–m** dargestellt. Das bei der Addition von 3-Methyldehydrobenzol anfallende Isomerengemisch aus **1k** und **1l** konnte durch Auslesen der Kristalle getrennt werden, da sich nur die Kristalle des Isomeren **1k** unter Lichteinwirkung schwach violett färben.

Für die Darstellung der Spiropyrazole wurde als Alkin-Komponente Acetylendicarbonsäure-dimethylester eingesetzt. Obwohl ihre primäre Bildung in allen Fällen dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen werden konnte, wurden lediglich einige Vertreter (**5a, c, p, u**) isoliert; in den meisten Fällen führte die Reaktion infolge einer unter dem Einfluß von $-I$ - und $-M$ -Substituenten beschleunigten N_2 -Eliminierung direkt zu den Spirocyclopropenen **6a–f, o–u**. Bei der Synthese der Spiroindazole **1** wie auch bei deren Thermolyse lassen sich entsprechende Spirocyclopropabenzole, wie sie inzwischen¹⁴⁾ bei der Photolyse von Spiroindazolen in einigen Fällen erhalten wurden, nicht fassen.



Die Konstitution der beschriebenen Spiroverbindungen ergibt sich eindeutig aus ihren analytischen und spektroskopischen Daten (s. experimentellen Teil). Von den beiden Isomeren **1k**, **1l** wurde demjenigen mit dem CH_3 - 1H -NMR-Signal bei höherem Feld (1.55 ppm gegenüber 2.98 ppm) die Konstitution **1k** zugeordnet, da die $4'$ - CH_3 -Gruppe durch die orthogonale Anordnung der Ringsysteme in den abschirmenden Bereich des Fluorensystems gerät¹⁵⁾.

Substituierte Cyclopenta[*jk*]fluorene und Indeno[1,2,3-*jk*]fluorene

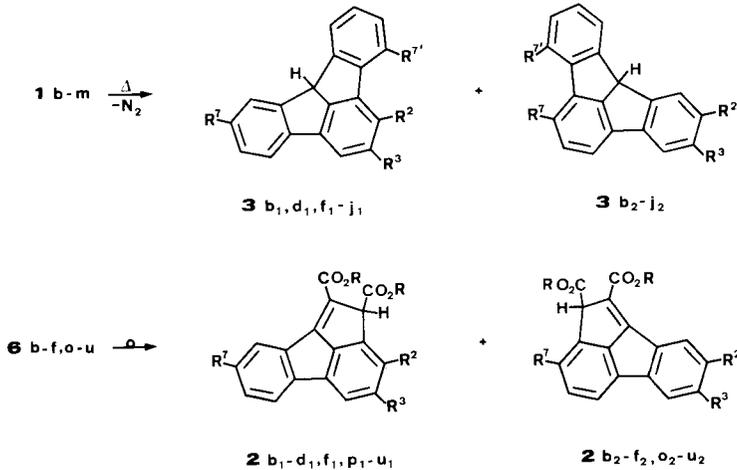
Mit Ausnahme der in 1-Stellung des Fluorenteils substituierten Vertreter **1a** und **6a** führte die Thermolyse der Spiroindazole **1** bzw. der Spirocyclopropene **6** zu den Carbo-

Tab. 1. Elektronenspektren und pK -Werte einiger 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluorene (**2**) und 7*bH*-Indeno[1,2,3-*jk*]fluorene (**3**)

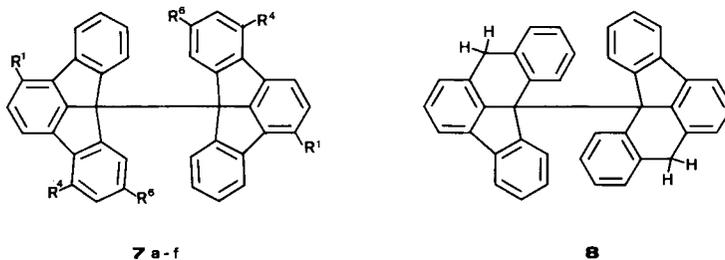
Verbindung	Anion λ_{max} (lg ϵ) ^{a)}	pK -Wert ^{b)}
2 <i>H</i> -Cyclopenta[<i>jk</i>]fluoren-1,2-dicarbon-säure-dimethylester	478 (4.05)	10.2
8-Nitro- (2e ₂)	561 (3.57), 398 (4.20), 341 (4.43)	8.0
3,8-Dichlor- (2o)	477 (3.90), 360 sh (3.48), 337 (3.86)	9.1
7 <i>bH</i> -Indeno[1,2,3- <i>jk</i>]fluoren	564 (3.73), 522 (3.61), 386 (4.36)	14.0
6-Nitro- (3e ₂)	743 (3.49), 426 (3.93), 370 (4.65)	11.5
1-Methoxycarbonyl- (3i ₁)	633 (3.78), 407 (3.42), 373 (4.16)	11.9
6-Methoxycarbonyl- (3i ₂)	619 (3.78), 573 (3.65), 380 (4.18)	12.2
4-Methyl- (3k ₂)	562 (3.32)	14.0

^{a)} Aufgenommen in DMSO/Ethanol (50:1)/ 10^{-2} M Natriumethanolat unter N_2 . – ^{b)} Bezogen auf 9-Phenylfluoren mit $pK = 18.5$.

cyclen **3** und **2**. Bei unsymmetrischem Substitutionsmuster im Fluorenteil fallen dabei in der Regel schwer trennbare Isomergemische an. Die Konstitution und Zusammensetzung der Produkte wurde vor allem anhand der NMR-Spektren ermittelt. Die Verbindungen sind CH-acid und liefern farbige Carbanionen. In Tab. 1 sind die Carbanion-Spektren und pK-Werte einiger ausgewählter einheitlicher Produkte aufgeführt.



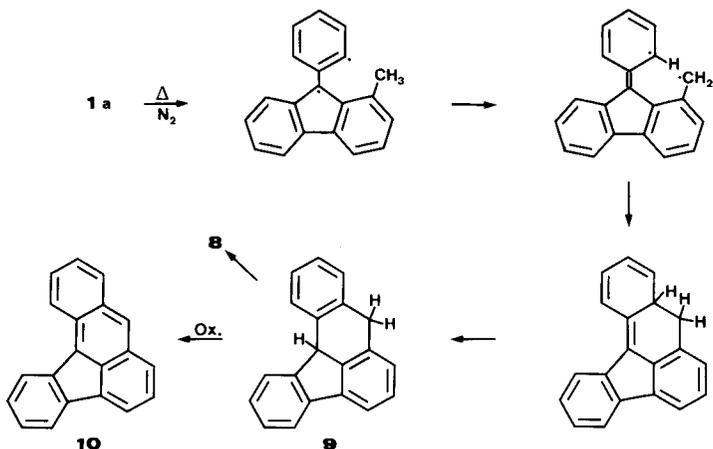
Als Nebenprodukte fallen bei der Thermolyse der Spiroindazole in einigen Fällen die in 7b-Stellung dimerisierten Indeno[1,2,3-*jk*]fluorenyle (**7a-f**) an, deren Bildung bereits von *Baum* und *Shechter*⁶⁾ über eine H-Abstraktion aus Indenofluoren durch eine bei deren Bildung durchlaufene radikalische Zwischenstufe erklärt wurde. Die Dimeren zeigen wie das Difluoradenyl^{6,8)} ($R^1 = H$) keine Tendenz zur Dissoziation in Radikale.



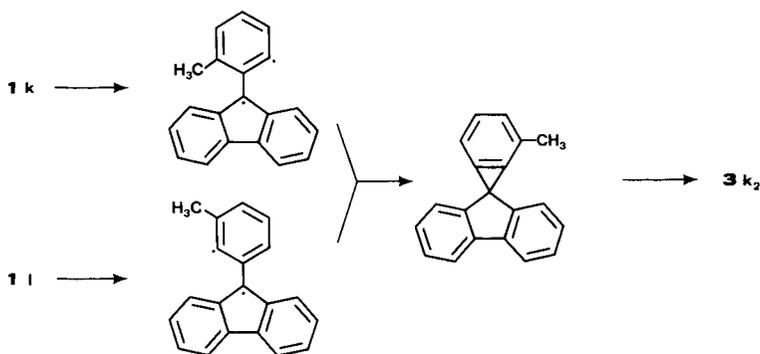
- a: $R^6 = \text{NO}_2$
b: R^1 oder $R^6 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$
c: R^1 oder $R^6 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$
d: $R^4 = \text{CH}_3$
e: $R^1 = R^6 = \text{CH}_3$
f: $R^1 = R^6 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$

Die Thermolyse des 1-Methylspiroindazols **1a** verläuft nicht nach dem normalen Schema, sondern führt mit 60% Ausbeute zu dem bekannten¹⁶⁾ Benzo[*a*]fluoranthen

(10). Hier kommt es zunächst zu einer intramolekularen H-Abstraktion mit anschließender C–C-Verknüpfung und Umlagerung, aus der das 5,12b-Dihydrofluoranthren **9** hervorgeht, welches unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu **10** dehydriert wird. Bei der Photolyse von **1a** in Benzol konnte das von **9** abgeleitete Dimere **8** mit 35% Ausbeute isoliert werden.



Bei der Thermolyse der isomeren Spiroindazole **1k** und **1l** bildet sich nur *ein* Produkt. Die 4- bzw. 7-Stellung der Methylgruppe im Produkt geht aus den 1H -NMR-Daten nicht eindeutig hervor. Ein Vergleich mit dem analysierten 1H -NMR-Spektrum der Stammverbindung **3**¹⁷⁾ ergibt, daß eines der Tieffeld-Aromatensignale (4-H, 11-H in **3**: $\delta = 7.78$; 7-H, 8-H in **3**: $\delta = 7.94$; gefundene Tieffeldsignale in **3k/l**: 7.78, 7.68, 7.62) verschwunden ist, und daß die Signale von 1-H und 3-H (in **3**: 7.53 ppm) in **3k/l** eine relativ starke Verschiebungsdifferenz von 0.07 ppm aufweisen. Diese Tatsachen deuten auf die 4-Position der Methylgruppe hin. Indirekt konnten wir diese Position auf chemischem Wege bestätigen, indem wir das Produkt mit *N*-Bromsuccinimid in die 7b-Brom-Verbindung und diese mit Ag-Pulver in das Dimere **7d** überführten. Letzteres zeigte – im Gegensatz zu allen bisher bekannten 7-substituierten 7bH-Indeno[1,2,3-



jk]fluorenen¹⁰⁾ – beim Erhitzen in inerten Lösungsmitteln keine Tendenz zur Dissoziation in Radikale. Die ausschließliche Bildung des 4-Methyl-Derivats **3k₂** beweist, daß bei der Thermolyse von **1k** und **1l** eine gemeinsame Stufe – z. B. ein umlagerungsfähiges Vinylcarben oder ein Cyclopropabenzol – durchlaufen wird, welches selektiv zu **3k₂** weiterreagiert.

Regioselektivität des Ringschlusses

Primär wird bei der Thermolyse der Spiropyrazole und -indazole unter N₂-Eliminierung ein 1,3-Diradikal entstehen, welches aus einem seiner möglichen Elektronenzustände heraus nach Umlagerung oder Durchlaufen einer Zwischenstufe schließlich den neuen Fünfring schließt. Ist das Fluoren-System bei freier 1- und 8-Position unsymmetrisch substituiert, so konkurrieren diese Positionen um den Ringschluß. Die von uns dargestellten 2- bzw. 3-substituierten Spiroverbindungen sind daher bestens geeignet für eine Untersuchung des Substituenteneinflusses auf die Ringschlußreaktion. Dies gilt insbesondere für die thermische Umlagerung der Spiro[fluoren-9,3'-cyclopropen] (**6**), da bei dieser Reaktion praktisch keine Nebenprodukte anfallen.

Die Resultate unserer Untersuchungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Mengenverhältnisse der gebildeten Isomeren wurden ¹H-NMR-spektroskopisch jeweils durch Integration mehrerer einander entsprechender Signalgruppen bestimmt.

Tab. 2. Produktverhältnis bei der Thermolyse der Spiro[fluoren-9,3'-indazole] **1** bzw. der Spiro[cyclopropen-3,9'-fluorene] **6**

Nr.		Produktverhältnis ^{a)}	
1	6	7 <i>bH</i> -Indeno[1,2,3- <i>jk</i>]fluorene (3)	2 <i>H</i> -Cyclopenta[<i>jk</i>]fluorene (2)
b	b	3b₁:3b₂ = 46: 54	2b₁:2b₂ = 30: 70
c	c	3c₁:3c₂ = 0: 100	2c₁:2c₂ = 22: 78
d	d	3d₁:3d₂ = 37: 63	2d₁:2d₂ = 20: 80
e	e	3e₁:3e₂ = 0: 100	2e₁:2e₂ = 0: 100
f	f	3f₁:3f₂ = 65: 35	2f₁:2f₂ = 55: 45
g	p	3g₁:3g₂ = 78: 22	2p₁:2p₂ = 85: 15
h	q	3h₁:3h₂ = 80: 20	2q₁:2q₂ = 24: 76
i	r	3i₁:3i₂ = 35: 65	2r₁:2r₂ = 43: 57
j	s	3j₁:3j₂ = 54: 46	2s₁:2s₂ = 51: 49
–	t	–	2t₁:2t₂ = 40: 60
–	u	–	2u₁:2u₂ = 35: 65

^{a)} Die Produktverhältnisse wurden NMR-spektroskopisch bestimmt; die über verschiedene Signalgruppen durchgeführte Integration ergab Schwankungen in den berechneten Verhältnissen von ± 3%.

Dies gestaltete sich bei den Cyclopenta[*jk*]fluorenen **2** besonders einfach: Außer den Signalen der Methoxycarbonyl-Gruppen und denen der aciden H-Atome an C-2 eignet sich hierfür besonders das Signal von 9-H, das deutlich abgesetzt von den anderen Aromatensignalen bei tiefstem Feld erscheint (Anisotropieeffekt der benachbarten exocyclischen Doppelbindung). Je nach Richtung des Ringschlusses ändert sich zudem das Aufspaltungsmuster dieses Signals, so daß mit seiner Hilfe eine eindeutige Konstitutionszuordnung möglich ist (vgl. experimentellen Teil). Schwieriger dagegen war diese

bei den isomeren Indenofluorenen **3**. In einigen Fällen (**3b**, **3c**, **3e**, **3f**, **3h**, **3i**) erschien entweder 7-H (Ringschluß in den nicht substituierten Ring) abgesetzt von den restlichen Aromatensignalen als Dublett mit *meta*-Kopplung bei tiefem Feld oder eines der Signale 2-H/3-H als Teil eines leicht identifizierbaren AB-Systems bei hohem Feld (Ringschluß in den substituierten Ring). Im Falle der Verbindungen **3g** und **j** wurde der mittelständige Sechsring selektiv hydriert und die in 1-Stellung befindliche *tert*-Butyl-Gruppe durch die eintretende Hochfeld-Verschiebung identifiziert. Bei **3d** wurden die ^{19}F -Spektren zur Strukturzuordnung herangezogen (**3d**₁: $\delta = 42.7$, dd, $J = 10.5$ bzw. 3.8 Hz; **3d**₂: $\delta = 36.9$, dt, $J = 9$ bzw. 5.2 Hz; Standard $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$).

Aus Tab. 2 geht hervor, daß der Ringschluß zum substituierten Sechsring hin durch +I, +M-Substituenten begünstigt, durch -I, -M-Substituenten dagegen erschwert wird. Die Auftragung des Logarithmus der Produktverhältnisse gegen verschiedene Substituentenkonstanten¹⁸⁾ ergibt, daß eine annähernd lineare Freie-Enthalpie-Beziehung nur mit den rein induktiven Substituentenkonstanten σ_1 besteht (Abb. 1). Das vergleichbare Produktverhältnis im Falle der Bildung der Isomeren **3g** (R = *tert*-Butyl) und **2p** (R = Methyl) zeigt, daß der regioselektive Verlauf der Cyclisierung durch sterische Hinderung nicht nennenswert beeinflusst wird. Dagegen nimmt die Regioselektivität der Ringschlußreaktion stark ab, wenn der Substituent am Fluorensystem von C-2 (**3g**, **2e**) nach C-3 (**3j**, **2u**) verschoben wird. Diese Beobachtung könnte mit dem raschen Abklingen des induktiven Effekts mit zunehmendem Abstand vom reagierenden Zentrum erklärt werden, jedoch bedarf es zu einer sicheren Aussage hierüber noch der Untersuchung in 4-Stellung substituerter Indazole bzw. Pyrazole.

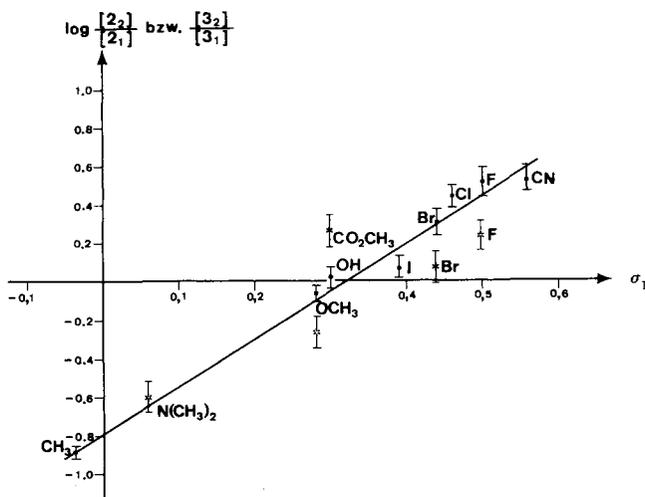
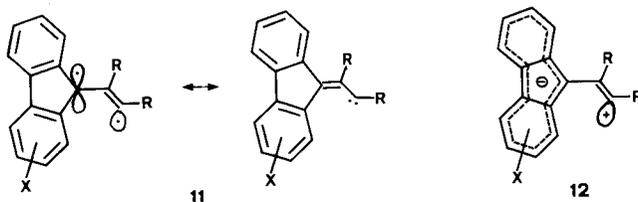


Abb. 1. Das Produktverhältnis bei der Thermolyse der Spiroindazole **1** (★) bzw. der Spirocyclopropene **6** (■) als Funktion der induktiven Substituentenkonstanten σ_1 . Für die Ausgleichsgerade wurden lediglich die Ergebnisse der Spirocyclopropen-Thermolyse berücksichtigt

Die gefundene Übereinstimmung in ihrem regioselektiven Verlauf und die gleichermaßen bestehende Abhängigkeit des Produktverhältnisses von σ_1 beweisen, daß der im Zuge der Thermolyse der Spiroindazole **1** bzw. der Spirocyclopropene **6** ablaufende

Ringschluß über sehr ähnliche reaktive Zwischenstufen erfolgt. Als solchen wurden von verschiedenen Autoren^{6,19,20} Allyl-Vinyl- σ -Diradikalen des Typs **11**, mesomeren



Grenzstrukturen entsprechender Vinylcarbene, aus verschiedenen experimentellen Befunden (Nebenreaktionen, Abfangreaktionen, ESR-Daten) der Vorzug gegenüber ebenfalls formulierbaren dipolaren Singulett-Zwischenstufen (z. B. **12**) gegeben. Über eine reversible Vinylcarben-Cyclopropen-Umlagerung ist dann das Thermolyseergebnis bei im Indazol-System durch Substituenten „markierten“ Spiroindazolen (**1k**, **11**) und über eine 1,5-H-Verschiebung des primär gebildeten Cyclisierungsprodukts die Bildung der Verbindungen **2** und **3** leicht erklärbar. Die von uns beobachtete starke Bevorzugung des elektronenreicheren Ringes bei der Ringschlußreaktion zeigt, daß das in der 1- bzw. 8-Position des Fluorensystems angreifende reaktive Zentrum ausgesprochen elektrophilen Charakter hat. Die gute Korrelation mit den σ_1 -Werten kann als Indiz dafür gewertet werden, daß die Ringschlußreaktion ihrem Wesen nach eine intramolekulare Radikalreaktion (Kombination) ist. Auf der anderen Seite aber haben alle unsere Bemühungen²⁾, die beobachtete Substituentenabhängigkeit mit dem nach verschiedenen MO-Methoden berechneten Einfluß der Substituenten auf verschiedene MO-Parameter (Spindichte, Ladungsdichte, Lokalisierungsenergien u. a.) zu erklären, bisher nicht zu einem befriedigenden Ergebnis geführt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert, Apparat W. Büchi. – ¹H-NMR-Spektren: XL-100 (Varian), WH 270 (Bruker), Standard TMS, Aufnahmetemp. ca. 30°C; Lösungsmittel, wenn nicht anders angegeben, CDCl₃. – MS: CH5DF bzw. 711 (Varian MAT). – IR-Spektren: KBr, 580 B (Perkin-Elmer). – UV-Spektren: Cary 14; die Aufnahme der Carbanion-Spektren und die Messung der pK-Werte erfolgten nach Lit.²¹).

9-Diazofluorene (4): Darstellung nach Lit.¹²) aus den entsprechenden Fluorenonen durch HgO-Oxidation der daraus gewonnenen Hydrazone.

2-tert-Butyl-9-diazofluoren (4g): Aus *2-tert-Butylfluorenon-hydraxon* (Schmp. 126–127°C) mit 87% als dunkelrote Kristalle vom Zers.-P. 110°C. – IR (CCl₄): 2060 cm⁻¹ (CN₂).

C₁₇H₁₈N₂ (250.3) Ber. C 81.56 H 7.24 N 11.19

Gef. C 81.28 H 7.52 N 11.20 Molmasse 250 (MS)

9-Diazo-2-fluorencarbonsäure-methylester (4i): Aus 9-Hydrazono-2-fluorencarbonsäure-methylester (Schmp. 149–152°C) mit 76% als orangefarbene Kristalle vom Zers.-P. 115°C. – IR (CCl₄): 2065 cm⁻¹ (CN₂).

C₁₅H₁₀N₂O₂ (250.2) Ber. C 71.99 H 4.02 N 11.19
Gef. C 71.87 H 4.22 N 11.46 Molmasse 250 (MS)

9-Diazo-2,7-dimethylfluoren (4m): Aus 2,7-Dimethylfluorenon-hydrazon (Schmp. 156°C) mit 90% als dunkelrote Prismen vom Zers.-P. 124.5°C. – IR: 2070 cm⁻¹.

C₁₅H₁₂N₂ (220.3) Ber. C 81.79 H 5.49 N 12.72
Gef. C 81.37 H 5.66 N 12.53 Molmasse 220 (MS)

2,7-Di-tert-butyl-9-diazofluoren (4n): Aus 2,7-Di-tert-butylfluorenon-hydrazon mit 90% als dunkelrote Nadeln vom Zers.-P. 145.5°C. – IR: 2079 cm⁻¹.

C₂₁H₂₄N₂ (304.4) Ber. C 82.85 H 7.95 N 9.20
Gef. C 83.10 H 7.84 N 8.97 Molmasse 304 (MS)

Spirofluoren-9,3'-indazole] (1) (Allgemeine Vorschrift): Zu ca. 5 mmol der Diazoverbindung **4** in ca. 50 ml 1,2-Dichlorethan werden in der Siedehitze synchron eine Lösung von ca. 6 mmol Isoamylnitrit in ca. 30 ml 1,2-Dichlorethan und eine Lösung von ca. 6 mmol der Anthranilsäure in ca. 30 ml Dioxan zugetropft. (Bei der Darstellung von **1e** wurde nicht die Lösung der Diazoverbindung, sondern die der Anthranilsäure vorgelegt.) Nach beendeter Zugabe (ca. 30 min) wird weitere 15 min unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Öl mit ca. 500 ml Wasser 1.5 h geschüttelt. Nach Dekantieren des Wassers wird in Benzol aufgenommen, von Unlöslichem abfiltriert und über Na₂SO₄ getrocknet. Der Rückstand der benzol. Phase wird an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Nach dem Eluieren von gelben bis roten Vorläufen werden die Verbindungen **1** als Hauptkomponenten eluiert. Sie werden aus Benzol, Benzol/Ethanol oder Ethanol umkristallisiert. Ausbeuten und analytische Daten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Für die Spiroindazole ist die Hochfeldverschiebung der H-Atome in 1- und 8-Stellung des Fluorensystems typisch.

Spirofluoren-9,3'-pyrazole] (5) und Spiro[cyclopropen-3,9'-fluorene] (6) (Allgemeine Vorschrift): 5 mmol der Diazoverbindungen **4** und 5 mmol Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden in ca. 60 ml absol. Benzol unter N₂ und Lichtausschluß gerührt. Nach vollständigem Umsatz der Diazoverbindung (Entfärbung der Lösung) wird der Fortgang der Reaktion durch DC verfolgt. Die jeweiligen Produkte **5** und **6** werden durch Betüpfeln der DC-Platte mit methanol. KOH-Lösung, mit welcher sie tiefgefärbige Carbanionen bilden²²⁾, identifiziert (R_F von **5** < R_F von **6**). Die Reaktionsdauer wird so gewählt, daß das Bildungsverhältnis **5:6** möglichst klein wird. Danach wird das Benzol bei ca. 20°C abgezogen. Das ölige Produktgemisch wird an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Benzol oder Benzol/Essigsäure-ethylester). Ausbeuten und analytische Daten der Verbindungen **6** sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die Spiropyrazole **5** wurden nur in solchen Fällen isoliert, in denen sie zunächst überwiegend entstanden oder leicht abtrennbar waren.

1-Methylspirofluoren-9,3'-pyrazol]-4',5'-dicarbonsäure-dimethylester (5a): Bei 20°C nach 8 h in quantitativer Ausbeute hellgelbe Kristalle vom Schmp. 132°C (Zers.) (aus Benzin/Benzol). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.32 (3H, s, CH₃), 3.53 (3H, s, CO₂CH₃), 4.03 (3H, s, CH₃), 3.53 (3H, s, CO₂CH₃), 4.03 (3H, s, CO₂CH₃), 6.72–8.00 (7H, m, arom. H).

C₂₀H₁₆N₂O₄ (348.3) Ber. C 68.96 H 4.63 N 8.04
Gef. C 68.91 H 4.57 N 8.22 Molmasse 348 (MS)

2-Methylspirofluoren-9,3'-pyrazol]-4',5'-dicarbonsäure-dimethylester (5p): Nach voranstehender Vorschrift wird ein öliges Produkt erhalten, welches in wenig Aceton aufgenommen wird. Bei

Tab. 3. Dargestellte Spiro[fluoren-9,3'-indazole] **1**; Ausbeute und analytische Daten

Nr.	-spiro[fluoren-9,3'-indazol]	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	Molmasse ^{a)}	¹ H-NMR-Daten ^{e)} δ1-H [ppm] δ8-H [ppm]
1a	1-Methyl-	56	164–165	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ (282.3)	Ber. 85.08 4.99 9.92 Gef. 85.21 4.86 9.93	– b)	6.33 (1H; dd) ^{e)}
1b	2-Brom-	46	203	C ₁₉ H ₁₁ BrN ₂ (347.2)	Ber. 65.72 3.19 8.06 Gef. 65.87 3.05 8.33	346/348	6.53 (1H; dd) ^{e)} 6.67 (1H; d) ^{d)}
1c	2-Cyan-	74	193	C ₂₀ H ₁₁ N ₃ (293.3)	Ber. 81.89 3.78 14.33 Gef. 81.35 3.88 12.84	293	6.80 (1H; d) ^{d)}
1d	2-Fluor-	22	182	C ₁₉ H ₁₁ FN ₂ (286.3)	Ber. 79.71 3.87 9.78 Gef. 78.66 4.44 9.91	286	6.26 (1H; d) ^{d)}
1e	2-Nitro-	40	187	C ₁₉ H ₁₁ N ₃ O ₂ (313.3)	Ber. 72.83 3.53 13.41 Gef. 72.51 3.67 13.52	313	6.62 (1H; dd) ^{e)}
1f	2-Methoxy-	23	165–167	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O (298.3)	Ber. 80.52 4.73 9.39 Gef. 80.60 4.99 9.13	298	6.06 (1H; d) ^{d)}
1g	2- <i>tert</i> -Butyl-	30	151–152	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ (324.4)	Ber. 85.15 6.21 8.63 Gef. 85.32 6.02 8.66	324	6.40 (1H; dd) ^{e)} 6.41 (1H; d) ^{d)}
1h	2-Dimethylamino-	18	163–165	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ (311.4)	Ber. 81.03 5.47 13.50 Gef. 80.23 5.46 13.15	311	5.68 (1H; d)
1i	2-Methoxycarbonyl-	42	203–204	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₂ (326.3)	Ber. 77.29 4.32 9.80 Gef. 77.52 4.19 9.70	326	6.59 (1H; dd) ^{e)}
1j	3- <i>tert</i> -Butyl-	40	162–163	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ (324.4)	Ber. 85.15 6.21 8.63 Gef. 85.40 5.92 8.68	324	6.33 (1H; d) ^{d)}
1k	4-Methyl-	60	177–178	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ (282.3)	Ber. 85.08 4.99 9.92 Gef. 85.32 4.74 9.94	282	6.53 (2H; dd) ^{e)}
1l	7-Methyl-	62	172–173	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ (282.3)	Ber. 85.08 4.99 9.92 Gef. 85.11 4.79 9.82	282	6.48 (2H; dd) ^{e)}
1m	2,7-Dimethyl-	57	202.5	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ (296.4)	Ber. 85.11 5.44 9.45 Gef. 84.80 5.28 9.40	296	6.33 (2H; d) ^{d)}
1n	2,7-Di- <i>tert</i> -butyl-	52	160–161	C ₂₇ H ₂₈ N ₂ (380.5)	Ber. 85.22 7.42 7.36 Gef. 84.90 7.70 7.10	380	6.58 (2H; d) ^{d)}

a) Massenspektroskopisch bestimmt. – b) Höchste beobachtete Masse $m/e = 255$ (M⁺ – N₂). – c) Verwendete Lösungsmittel: CCl₄ (**1a**, **1g**, **1h**, **1j**, **1k**, **1l**), CDCl₃ (**1b**, **1c**, **1d**, **1e**, **1f**, **1i**) und Dioxan (**1m**, **1n**). – d) $J = 1 - 2$ Hz. – e) $J = 1 - 2$ Hz bzw. 6 - 8 Hz. – f) $J = 7$ Hz.

Tab. 4. Dargestellte Spiro[cyclopropen-3,9'-fluorene] 6; Reaktionsbedingungen, Ausbeute und analytische Daten

Nr.	-spiro[cyclopropen-3,9'-fluorene]-1,2-dicarbon säure-dimethylester	Reaktionsbedingungen ^{a)}	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse				Molmasse ^{b)}
						C	H	N		
6a	1'-Methyl-	108 h/26°C	22	141–142	C ₂₀ H ₁₆ O ₄ (320.3)	Ber. 74.99 Gef. 75.26	5.03 5.16			320
6b	2'-Brom-	8 h/22°C	63	162–163	C ₁₉ H ₁₃ BrO ₄ (385.2)	Ber. 59.24 Gef. 59.67	3.40 3.45			384/386
6c	2'-Cyan-	5h/20°C	73	162–163	C ₂₀ H ₁₃ NO ₄ (331.3)	Ber. 72.50 Gef. 72.01	3.95 4.03	4.23 4.28		331
6d	2'-Fluor-	7 h/20°C	39	142–143	C ₁₉ H ₁₃ FO ₄ (324.3)	Ber. 70.37 Gef. 70.51	4.04 4.16			324
6e	2'-Nitro-	4 h/20°C	33	202–203	C ₁₉ H ₁₃ NO ₆ (351.3)	Ber. 64.96 Gef. 64.79	3.73 3.67	3.99 3.74		351
6f	2'-Methoxy-	36 h/40°C	37	164–165	C ₂₀ H ₁₆ O ₅ (336.3)	Ber. 71.42 Gef. 71.37	4.79 4.71			336
6o	2',7'-Dichlor-	6 h/20°C	62	197–198	C ₁₉ H ₁₂ Cl ₂ O ₄ (375.2)	Ber. 60.82 Gef. 60.89	3.22 3.19			374/376/378
6p	2'-Methyl-	48 h/44°C	43	138	C ₂₀ H ₁₆ O ₄ (320.3)	Ber. 74.99 Gef. 74.92	5.03 5.08			320
6q	2'-Chlor-	6 h/22°C	34	147–148	C ₁₉ H ₁₃ ClO ₄ (340.8)	Ber. 66.97 Gef. 66.84	3.85 4.27			340/342
6r	2'-Iod-	28 h/28°C	54	172–173	C ₁₉ H ₁₃ IO ₄ (432.2)	Ber. 52.80 Gef. 52.77	3.03 3.04			432
6s	2'-Hydroxy-	36 h/38°C	21	170	C ₁₉ H ₁₄ O ₅ (322.3)	Ber. 70.80 Gef. 70.23	4.38 4.21			322
6t	3'-Brom-	7 h/20°C	47	156–157	C ₁₉ H ₁₃ BrO ₄ (385.2)	Ber. 59.24 Gef. 59.22	3.40 3.34			384/386
6u	3'-Nitro-	96 h/20°C	51	175–177	C ₁₉ H ₁₃ NO ₆ (351.3)	Ber. 64.96 Gef. 64.99	3.73 3.52	3.99 4.10		351

a) Reaktionsdauer und -temperatur. — b) Massenspektrometrisch bestimmt.

–20°C kristallisieren in 39proz. Ausb. hellgelbe Kristalle vom Schmp. 115°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.84, 3.56, 4.05, 6.76–8.00 (Zuordnung s. **5a**).

C₂₀H₁₆N₂O₄ (348.4) Ber. C 68.96 H 4.63 N 8.04
Gef. C 68.72 H 4.59 N 8.12 Molmasse 348 (MS)

2-Cyanspirofluoren-9,3'-pyrazol-4',5'-dicarbonsäure-dimethylester (5c): Äquimolare Mengen **4c** und Alkin werden in wenig absol. Chloroform 48 h bei –5°C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bei –15°C abgezogen, der erhaltene Kristallbrei mit eiskaltem Methanol und wenig Aceton gewaschen: hellgelbe Kristalle (90%) vom Zers.-P. 124–125°C.

C₂₀H₁₃N₃O₄ (359.3) Ber. C 66.85 H 3.65 N 11.69
Gef. C 66.34 H 3.56 N 11.74 Molmasse 359 (MS)

2-Nitrospirofluoren-9,3'-pyrazol-4',5'-dicarbonsäure-dimethylester (5e): Nach 4 d Rühren bei ca. 20°C und Chromatographie (Benzol/Essigsäure-ethylester = 10/1) mit 16% gelbe Kristalle vom Schmp. 125–126°C. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 3.53 (3H, s, CO₂CH₃), 4.05 (3H, s, CO₂CH₃), 6.81–8.18 (6H, m, arom. H), 8.65 (1H, d, J = 7 Hz; arom. H).

C₁₉H₁₃N₃O₆ (379.3) Ber. C 60.16 H 3.45 N 11.08
Gef. C 60.28 H 3.34 N 10.91 Molmasse 379 (MS)

Thermolyse der Spiroindazole 1: 1 g Spiroindazol wird in ca. 40 ml 1,2-Dichlorbenzol gelöst und unter Durchleiten von N₂ in ein auf ca. 200°C vorgeheiztes Metallbad eingetaucht. Nach 15min. Kochen unter Rückfluß wird i. Vak. bis fast zur Trockne eingengt und mit Benzol versetzt, um schwerlösliche Dimere (**7**) auszufällen. Die benzol. Lösung wird eingedampft und der Rückstand an Kieselgel in Benzol/Benzin chromatographiert. Fraktionen, die in DMSO mit methanol. KOH tiefgefärbige Carbanionen bildeten, wurden vereinigt. Die nach Abziehen des Lösungsmittels anfallenden Isomerengemische **3** wurden massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch charakterisiert, konnten jedoch zumeist nicht aufgetrennt werden. Nach den Indenofluorenen **3** konnten in einigen Fällen die Dimeren **7** eluiert werden.

7bH-Indeno[1,2,3-jk]fluoren-6-carbonitril (3c₂): Ausb. 65%, Schmp. 143°C. – ¹H-NMR: δ = 5.08 (1H, s; 7b-H), 7.97 (1H, d, J = 1.5 Hz; 7-H), 8.12 (1H, dd, J = 7 bzw. 1.5 Hz; 4-H), 7.1–7.9 (8H; m).

C₂₀H₁₁N (265.3) Ber. C 90.54 H 4.18 N 5.28
Gef. C 90.21 H 4.19 N 4.99 Molmasse 265 (MS)

6-Nitro-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (3e₂): Ausb. 27%, Schmp. 193°C (aus Benzol). – ¹H-NMR: δ = 5.12 (1H, s; 7b-H), 7.2–7.9 (8H, m; arom. H), 8.24 (1H, dd, J = 8 bzw. 1.5 Hz; 5-H), 8.58 (1H, d, J = 1.5 Hz; 7-H). – Anion-Spektrum: s. Tab. 1.

C₁₉H₁₁NO₂ (285.3) Ber. C 79.98 H 3.88 N 4.90
Gef. C 79.69 H 3.92 N 4.95 Molmasse 285 (MS)

In 4proz. Ausb. konnte ein Dimeres (**7a** bzw. Isomeres) vom Zers.-P. 258°C erhalten werden. – MS: m/e = 568 (M⁺), 284 (M⁺/2), 238 (M⁺/2 – NO₂).

C₃₈H₂₀N₂O₄ (568.5) Ber. C 80.27 H 3.54 Gef. C 80.35 H 3.27

1-Dimethylamino-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (3h₁): Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ethanol in 22proz. Ausb. blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 90°C. Beim Stehenlassen an der Luft in Lösung bildet sich rasch ein Dimeres. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.96 (6H, s; N–CH₃), 5.02 (1H, s; 7b-H), 6.64 (1H, d, J = 7.8 Hz; 2-H), 7.22 (1H, d, J = 7.8 Hz; 3-H), 6.8–7.8 (8H, m; arom. H).

C₂₁H₁₇N (283.4) Ber. C 89.01 H 6.05 N 4.94
Gef. C 88.95 H 5.82 N 4.61 Molmasse 283 (MS)

Das chromatographisch einheitliche Dimere (7c bzw. Isomere) wurde in 6proz. Ausb. in Form gelber Kristalle vom Schmp. 288 °C (Zers. unter Schwarzfärbung) erhalten.

$C_{42}H_{32}N_2$ (564.8) Ber. C 89.33 H 5.71 N 4.96 Gef. C 88.08 H 5.92 N 4.70

7bH-Indeno[1,2,3-jk]fluoren-1- bzw. -6-carbonsäure-methylester (3i₁ bzw. 3i₂): Ausb. an Isomeregemisch 48%. Die Isomeren wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol: Benzol = 8:2 als Laufmittel getrennt.

3i₁: Schmp. 96 °C (aus Benzol/Pentan). – ¹H-NMR: δ = 3.99 (3H, s; CO₂CH₃), 5.01 (1H, s; 7b-H), 7.20–7.79 (8H, m; arom. H), 8.05 (1H, d, J = 7.5 Hz; 2- bzw. 3-H), 8.59 (1H, dd, J = 7.5 bzw. 1.5 Hz; 11-H); Anion-Spektrum: s. Tab. 1.

3i₂: Schmp. 115–116 °C (aus Benzol/Pentan). – ¹H-NMR: δ = 3.96 (3H, s; CO₂CH₃), 5.16 (1H, s; 7b-H), 7.22–8.12 (9H, m; arom. H), 8.45 (1H, d, J = 1.5 Hz; 7-H); Anion-Spektrum: s. Tab. 1.

$C_{21}H_{14}O_2$ (298.3) Ber. C 84.54 H 4.73
Gef. C 84.82, 84.73 H 4.72, 4.57 Molmasse 298 (MS)

4-Methyl-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (3k₂): Aus **1k** bzw. **1l** jeweils mit ca. 70% als einziges CH-acides Produkt. Schmp. 76–78 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.68 (3H, s; CH₃), 5.12 (1H, s; 7b-H), 7.0–7.9 (10H, m). – Anion-Spektrum: s. Tab. 1.

$C_{20}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.54 Gef. C 94.35 H 5.64 Molmasse 254 (MS)

Aus den folgenden Fraktionen konnte ein stabiles, farbloses Dimeres (7d oder Isomeres) mit 12% Ausb. gewonnen werden; dieses konnte mit 70% Gesamtausb. auch aus **3k₂** über die 7b-Brom-Verbindung (mittels *N*-Bromsuccinimid in CCl₄; Schmp. 166–167 °C) und deren Umsetzung mit fein verteiltem Silber in Benzol erhalten werden. Schmp. 298 °C. – ¹H-NMR: δ = 2.34 und 2.32 (6H, s; CH₃ der *meso*- und *d,l*-Form), 6.8–7.8 (20H, m). Das Dimere zeigte keine Tendenz zur Dissoziation in Radikale.

$C_{40}H_{26}$ (506.6) Ber. C 94.82 H 5.17 Gef. C 94.73 H 5.27 Molmasse 506 (MS)

1,6-Dimethyl-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (3m): Ausb. 58%, Schmp. 115–116 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.21 (3H, s; CH₃), 2.65 (3H, s; CH₃), 5.01 (1H, s; 7b-H), 6.9–8.0 (9H, m).

$C_{21}H_{16}$ (268.4) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 93.71 H 6.29 Molmasse 268 (MS)

Das Dimere (7e oder Isomeres) zeigte einen Schmp. 257–258 °C (Zers.) und keine Tendenz zur Dissoziation in Radikale.

$C_{42}H_{30}$ (534.7) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 94.30 H 5.73

1,6-Di-tert-butyl-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluoren (3n): Ausb. 77%, Schmp. 201–202 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.39 (9H, s), 1.61 (9H, s), 5.04 (1H, breites s; 7b-H), 7.2–8.4 (9H, m). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 336 (3.75), 323 (3.79), 296 (4.37) und 280 nm (4.48).

$C_{27}H_{28}$ (352.5) Ber. C 91.99 H 8.01 Gef. C 91.69 H 8.16

Das Dimere (7f bzw. Isomeres) wurde aus **3n** mit 95% Ausb. gewonnen, indem es unter N₂ in DMSO mit 1 N NaOH in das blaurote Carbanion übergeführt und dieses mit 0.2 M K₃Fe(CN)₆ oxidiert wurde. Schmp. (i. Vak.): 236 °C. **7f** zeigte beim Erhitzen in inerten Lösungsmitteln keine Tendenz zur Dissoziation in Radikale. – ¹H-NMR: δ = 1.24 und 1.50 bzw. 1.28 und 1.32 im Intensitätsverhältnis 6:1 (36H, s; *tert*-Butylgruppen der *meso*- bzw. *d,l*-Form), 6.6–7.7 (18H, m). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 351 sh (3.64), 3.40 sh (3.79), 298 (4.52), 280 nm (4.54).

$C_{54}H_{54}$ (703.0) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.43 H 7.72

*Benzo[*a*]fluoranthren (10):* Aus **1a** mit 60% Ausb., Schmp. 145 °C (Lit.¹⁷) 144–145 °C).

5,12b,5',12b'-Tetrahydro-12b,12b'-bi(benzo[*a*]fluoranthren) (**8**): Bei der Bestrahlung einer benzol. Lösung von **1a** mit einer Philips-Photolampe (300 W, KL 2701) während 3 h fällt **8** zu 35% in farblosen Kristallen vom Schmp. 238 °C (aus Benzol/Benzin) an. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.78 (2H, d, *J* = 14 Hz) und 2.92 (2H, d, *J* = 14 Hz) (AB-Spektrum der H-Atome an C-5), 6.56–7.70 (22H, m). – MS: *m/e* = 506 (M⁺), 253 (M⁺/2), 252 (M⁺/2 – H).

C₄₀H₂₆ (506.6) Ber. C 94.82 H 5.17 Gef. C 94.79 H 5.21

Thermolyse der Spiro[cyclopropen-3,9'-fluorene] 6 (Allgemeine Vorschrift): Zu ca. 30 ml siedendem 1,2-Dichlorbenzol wird unter N₂ eine möglichst konzentrierte Lösung des Spirens (ca. 5 mmol) in 1,2-Dichlorbenzol rasch hinzusetropft. Nach 30 min. Kochen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel bei 0.5–1 Torr abgezogen. Der Rückstand besteht nach dem DC ausschließlich aus den Cyclopenta[*jk*]fluorenen **2**, deren Bildungsverhältnis NMR-spektroskopisch bestimmt wurde. Die Integration erfolgte über die CO₂CH₃-Gruppen, 2-H bzw. 9-H, welches aus dem Aromatenprotonenbereich herausfällt und entweder als Dublett mit einer typischen *meta*-Kopplung (Ringschluß in den nichtsubstituierten Ring) oder als Doppeldublett mit *ortho*- und *meta*-Kopplung erscheint; hieraus ergibt sich zugleich eine eindeutige Konstitutionszuordnung. Die Gemische zeigten im MS die erwarteten Molmassen und ergaben nach Säulenchromatographie korrekte Elementaranalysen. Im folgenden werden einige Beispiele gegeben.

3- und 8-Methyl-2H-cyclopenta[*jk*]fluoren-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**2p₁** und **2p₂**): Schmelzbereich: 165–170 °C. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.44 bzw. 2.48 (3H, s; CH₃), 3.72 bzw. 3.73 (3H, s; CO₂CH₃), 3.96 (3H, s; CO₂CH₃), 5.29 bzw. 5.37 (1H, s; 2-H), 7.2–7.9 (5H, m; arom. H), 8.32 bzw. 8.18 (1H, dd, *J* = 7.2 und ca. 0.6 Hz bzw. d, *J* = ca. 0.6 Hz; 9-H); Intensitätsverhältnis der einander entsprechenden Signale 85:15.

C₂₀H₁₆O₄ (320.3) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 74.87 H 5.23 Molmasse 320 (MS)

3- und 8-Cyan-2H-cyclopenta[*jk*]fluoren-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**2c₁** und **2c₂**): Schmelzbereich: 168–173 °C. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.74 bzw. 3.80 (3H, s; CO₂CH₃), 4.00 bzw. 3.99 (3H, s; CO₂CH₃), 5.41 bzw. 5.59 (1H, s; 7b-H), 7.4–8.1 (5H, m), 8.47 bzw. 8.33 (1H, dd, *J* = 7.2 und ca. 1 Hz bzw. d, *J* = ca. 1.5 Hz; 9-H); Intensitätsverhältnis einander entsprechender Signale 78:22.

C₂₀H₁₃NO₄ (331.3) Ber. C 72.50 H 3.95 N 4.23
Gef. C 72.31 H 4.03 N 4.31 Molmasse 331 (MS)

8-Nitro-2H-cyclopenta[*jk*]fluoren-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**2e₂**): 96%, gelbe Kristalle vom Schmp. 199–200 °C (Benzol/Benzin). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.80 (3H, s; 1-CO₂CH₃), 4.03 (3H, s; 2-CO₂CH₃), 5.53 (1H, s; 2-H), 7.64 (1H, dd, *J* = 6.5 bzw. 0.5 Hz; 3-H), 7.70 (1H, t, *J* = 6.5 Hz; 4-H), 7.97 (1H, dd, *J* = 6.5 bzw. 0.5 Hz; 5-H), 8.24 (1H, d, *J* = 8.4 Hz; 6-H), 8.58 (1H, dd, *J* = 8.4 bzw. 1.4 Hz; 7-H), 9.16 (1H, d, *J* = 1.4 Hz; 9-H). – Anion-Spektrum s. Tab. 1.

C₁₉H₁₃NO₆ (351.3) Ber. C 64.96 H 3.73 N 3.99
Gef. C 64.78 H 3.90 N 3.88 Molmasse 351

3,8-Dichlor-2H-cyclopenta[*jk*]fluoren-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (**2o**): 93%, gelbe Kristalle vom Schmp. 215–216 °C (Benzol/Benzin). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.77 (3H, s; 1-CO₂CH₃), 4.00 (3H, s; 2-CO₂CH₃), 5.44 (1H, s; 2-H), 7.44 (1H, d, *J* = 7.6 Hz; 4-H), 7.62 (1H, dd, *J* = 8 bzw. 2 Hz; 7-H), 7.71 (1H, d, *J* = 7.6 Hz; 5-H), 7.91 (1H, d, *J* = 8 Hz; 6-H), 8.27 (1H, d, *J* = 2 Hz; 9-H). – Anion-Spektrum s. Tab. 1.

C₁₉H₁₂Cl₂O₄ (375.2) Ber. C 60.82 H 3.22 Gef. C 60.67 H 3.17 Molmasse 376 (374, 378)

- 1) 5. Mittel.: *D. Bladauski, W. Broser, H. J. Hecht, D. Rewicki und H. Dietrich*, Chem. Ber. **112**, 1380 (1979).
- 2) *W. Burgert*, Teil der geplanten Dissertation, Freie Univ. Berlin.
- 3) *M. Große*, Dissertation, Freie Univ. Berlin 1977.
- 4) Vgl. z. B. *J. van Alphen*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **62**, 485, 491 (1943); *G. L. Closs und W. A. Böll*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3904 (1963); *R. Anet und F. A. L. Anet*, ebenda **86**, 525 (1964); *H. Dürr und R. Sergio*, Chem. Ber. **107**, 2027 (1974); *H. Dürr und W. Schmidt*, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1140; *H. Schmitz, A. C. Ranade und H. Dürr*, Tetrahedron Lett. **1976**, 4317.
- 5) *P. Luger, Ch. Tuchscherer, M. Große und D. Rewicki*, Chem. Ber. **109**, 2596 (1976).
- 6) *G. Baum und H. Shechter*, J. Org. Chem. **41**, 2120 (1976).
- 7) *B. L. McDowell und H. Rapoport*, J. Org. Chem. **37**, 3261 (1972).
- 8) *H. Rapoport und G. Smolinsky*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 934 (1960).
- 9) *H. Dietrich, D. Bladauski, M. Große, K. Roth und D. Rewicki*, Chem. Ber. **108**, 1807 (1975).
- 10) Diese Verbindungen sind von Interesse für die Synthese von Substitutionsprodukten des 7b,7b'-Bi(7bH-indeno[1,2,3-jk]fluorens), eines eingeebneten Analogons des Hexaphenylethans; *M. Große, W. Münch, W. Lubitz und D. Rewicki*, unveröffentlicht.
- 11) Vgl. *C. Wentrup*, Top. Current Chem. **62**, 173 (1976).
- 12) *K. D. Warren*, J. Chem. Soc. **1961**, 1412.
- 13) Sterische Hinderung führte auch in anderen Fällen zu solchen Reduktionen, vgl. z. B. *H. A. P. de Jongh und H. Wynberg*, Tetrahedron **20**, 2553 (1964).
- 14) *H. Dürr und H. Schmitz*, Angew. Chem. **87**, 674 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 647 (1975).
- 15) Die 4',7'-Dimethyl-Verbindung zeigt die ¹H-NMR-Signale der Methylgruppen bei $\delta = 1.53$ und 2.97, vgl. Lit.³⁾.
- 16) *H. W. D. Stubbs und S. H. Tucker*, J. Chem. Soc. **1951**, 2939.
- 17) *H. Bauer*, Dissertation, Freie Univ. Berlin 1980.
- 18) *S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee und R. W. Taft*, Prog. Phys. Org. Chem. **10**, 1 (1973).
- 19) *H. Dürr, W. Schmidt und R. Sergio*, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1132.
- 20) *K. Hirakawa, T. Toki, K. Yamazaki und S. Nakazawa*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1980**, 1944.
- 21) *R. Kuhn und D. Rewicki*, Liebigs Ann. Chem. **706**, 250 (1967).
- 22) Sowohl die Spiropyrazole als auch die Spirocyclopropene liefern mit Basen unter Ringöffnung 1,1-[2,2'-Biphenylylen]-2,3-bis(methoxycarbonyl)allyl-Anionen, vgl. Lit.^{2,3)}.

[167/81]