

197. Über Fluoranthen-Derivate.

2. Mitteilung¹⁾.

Über ein neues spirocyclisches Ringsystem²⁾

von K. Hoffmann und E. Tagmann.

(II. VI. 49.)

Es ist seit längerer Zeit bekannt, dass man aus Fluorenderivaten, die am Kohlenstoffatom 9 einen zum Ringschluss befähigten Substituenten tragen, durch intramolekularen Ringschluss zu Fluoranthenderivaten gelangen kann. Auf diese Weise stellten erstmals *J. von Braun* und *E. Anton*³⁾ aus β -(9-Fluorenyl)-propionsäurechlorid (Ia) durch Ringschluss mittels Aluminiumchlorid das 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-fluoranthen (IIIa) her. In neuerer Zeit haben *H. France*, *S. H. Tucker* und *J. Forrest*⁴⁾ das Methyl- $[\beta$ -(9-fluorenyl)- β -methyl]-*n*-propyl-keton (IV) in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure zum 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-fluoranthen (Va) cyclisiert.

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir den Nachweis erbracht, dass das 1,2,3,4-Tetrahydro-fluoranthen in 1-Stellung eine aktive Methingruppe trägt, dessen freies, bewegliches Wasserstoffatom sich leicht substituieren lässt. Dies entspricht dem Befunde, dass sich beim Fluoren die beiden am Kohlenstoffatom 9 befindlichen Wasserstoffatome ersetzen lassen⁵⁾. Einer amerikanischen Patentschrift⁶⁾ kann überdies entnommen werden, dass aus Fluoren durch Umsetzung mit zwei Molekeln Acrylnitril das 9,9-Di-(β -cyan-äthyl)-fluoren (Ib) erhalten wird. Versuche in unseren Laboratorien ergaben, dass 1,2,3,4-Tetrahydro-fluoranthen auch mit Acrylnitril reagiert, wobei in guter Ausbeute das 1-(β -Cyan-äthyl)-1,2,3,4-tetrahydro-fluoranthen (IIa) entsteht⁷⁾.

Es interessierte uns nun die Frage, ob aus 1,2,3,4-Tetrahydro-fluoranthenderivaten, die am Kohlenstoffatom 1 einen zum Ringschluss befähigten Substituenten tragen, durch Ringschluss ein spirocyclisches Ringsystem der Konstitution VI erhalten wird. Auch fragten wir uns, ob sich Fluorenderivate, die am Kohlenstoffatom 9 zwei

¹⁾ 1. Mitteilung siehe *K. Hoffmann* und *E. Tagmann*, *Helv.* **30**, 288 (1947).

²⁾ Auszugsweise von dem einen von uns (*K. H.*) an der Winterversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft am 27. Februar 1949 in Bern vorgetragen.

³⁾ *J. von Braun* und *E. Anton*, *B.* **62**, 145 (1929).

⁴⁾ *H. France*, *S. H. Tucker* und *J. Forrest*, *Soc.* **1945**, 7.

⁵⁾ Vgl. z. B. *O. Eisleb*, *B.* **74**, 1449 (1941).

⁶⁾ USA.-Patent Nr. 2280058.

⁷⁾ Durchgeführt von Herrn Dr. *H. Überwasser*, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

zum Ringschluss befähigte Gruppen tragen, in einer Reaktionsstufe zum gleichen Ringsystem aufbauen lassen.

In der Tat haben wir aus β -[1,2,3,4-Tetrahydro-fluoranthenyl-(1)]-propionsäurechlorid (IIc) durch intramolekularen Ringschluss mittels Zinntetrachlorid ein Keton erhalten, das nach Analyse und Semicarbazonbildung der Formel VI entspricht. Es lässt sich im Hochvakuum destillieren und durch Reduktion nach *Clemmensen* entsteht ein sauerstoffreier Grundkörper, dem wir die Formel XI zusprechen. Die als Ausgangssubstanz benötigte β -[1,2,3,4-Tetrahydro-fluoranthenyl-(1)]-propionsäure (IIb) wurde durch alkalische Verseifung von 1-(β -Cyan-äthyl)-1,2,3,4-tetrahydro-fluoranthen hergestellt.

Auf gleiche Weise erfolgte die Darstellung des Methyl-homologen VII des Ketons VI. Dessen Ausgangsmaterial, das 1-(β -Cyan- β -methyl-äthyl)-1,2,3,4-tetrahydro-fluoranthen (II d) konnte durch Kondensation von 1,2,3,4-Tetrahydro-fluoranthen mit Methacrylnitril gewonnen werden. Ebenso ist es uns gelungen, aus β, β' -[Fluorenyliden-(9,9)]-bis-propionsäurechlorid¹⁾ (Id) durch zweifachen intramolekularen Ringschluss das Diketon der Formel VIII zu erhalten, wobei als Nebenprodukt die β -[4-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-fluoranthenyl-(1)]-propionsäure (III b) entstand, die als Oxim charakterisiert wurde. Das als Hauptprodukt erhaltene Diketon VIII stellt ein hochviskoses Öl dar, das beim Stehen kristallisiert und dessen Ketogruppen mit den üblichen Ketonreagentien reagieren.

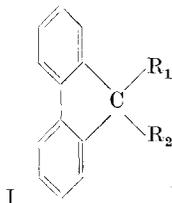
Ausgehend vom 4,5-Methylenphenanthren (4,5-Vinylen-fluoren) (IX a) erhielten wir auf analoge Weise durch Kondensation mit Acrylnitril das β, β' -[4,5-Vinylen-fluorenyliden(9,9)]-bis-propionsäurenitril (IX b), dessen entsprechende Dicarbonsäure (IX c) zum Diketon der Formel X cyclisiert wurde.

Die so von uns hergestellten Verbindungen weisen ein neues, bisher unbekanntes Ringsystem auf, in dem das Kohlenstoffatom 9 des Fluorens an der Bildung zweier weiterer hydroaromatischer Ringe durch spirocyclische Verknüpfungsart teilnimmt. Es handelt sich also um ein Ringsystem, in welchem zwei partiell hydrierte Naphtalinkerne gleichzeitig spirocyclisch verbunden sind und das darum als 1,1'-[Hydrodinaphtyl-(8,8')]-spiran bezeichnet werden soll. Der Grundkohlenwasserstoff, das 1,1'-[Octahydro-dinaphtyl-(8,8')]-spiran (XI), kann durch Reduktion nach *Clemmensen* sowohl aus dem Keton VI als auch aus dem Diketon VIII erhalten werden.

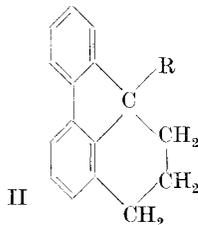
Eingehender untersucht wurde das Diketon VIII. Es bildet ein Dioxim und lässt sich, wie sämtliche hergestellten Ketone, im Hochvakuum unzerstört sublimieren. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid nach *Adams* erhielten wir aus VIII die kristalline Dioxyverbindung XVII a, die auch in Form ihrer Diacetylverbindung XVII b charakterisiert wurde.

¹⁾ Vgl. USA. Pat. Nr. 2339373.

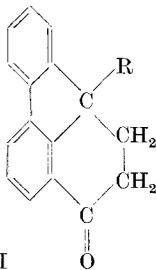
Weiterhin haben wir versucht, das spirocyclische Ringsystem zu dehydrieren, um möglicherweise zu Kohlenwasserstoffen der Formeln XII und XIII zu gelangen. Diese Versuche verliefen aber beim Diketon VIII sowie auch beim sauerstofffreien Spiran XI bisher ergebnislos, offenbar weil eine völlige Aromatisierung unmöglich ist. So versuchte auch *J. von Braun*¹⁾ vergeblich, die Verbindungen XIV und XV zu dehydrieren.



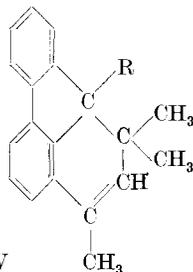
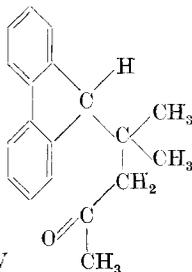
- a) $R_1 = H, R_2 = CH_2-CH_2-COCl$
 b) $R_1 = R_2 = CH_2-CH_2-CN$
 c) $R_1 = R_2 = CH_2-CH_2-COOH$
 d) $R_1 = R_2 = CH_2-CH_2-COCl$



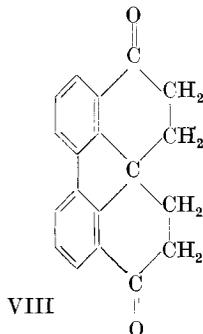
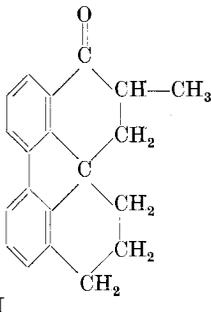
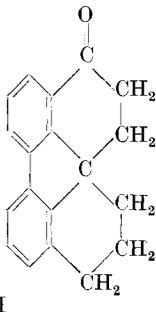
- a) $R = CH_2-CH_2-CN$
 b) $R = CH_2-CH_2-COOH$
 c) $R = CH_2-CH_2-COCl$
 d) $R = CH_2-CH-CN$
 e) $R = CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-COOH$



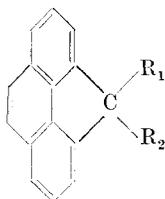
- a) $R = H$
 b) $R = CH_2-CH_2-COOH$



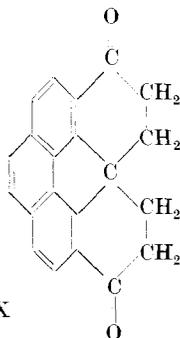
- a) $R = H$
 b) $R = CH_2-CH_2-CN$
 c) $R = CH_2-CH_2-COOH$
 d) $R = CH_2-CH_2-COCl$



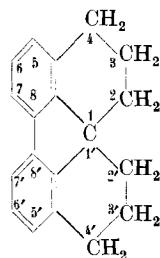
¹⁾ *J. von Braun*, B. 61, 956 (1928).



IX

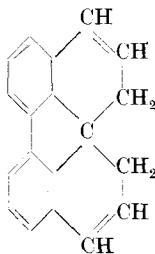


X

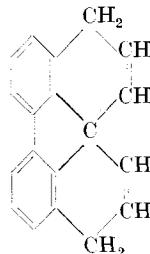


XI

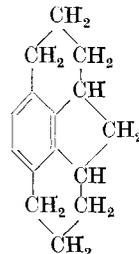
- a) $R_1 = R_2 = H$
 b) $R_1 = R_2 = CH_2-CH_2-CN$
 c) $R_1 = R_2 = CH_2-CH_2-COOH$



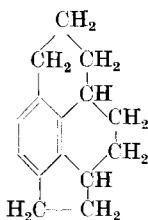
XII



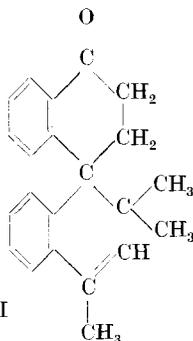
XIII



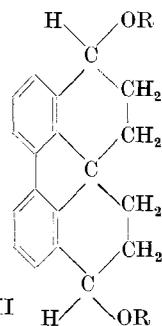
XIV



XV



XVI



XVII

- a) $R = H$
 b) $R = CO-CH_3$

Es ist uns immerhin gelungen, auf anderem Wege eine wenigstens in einem Spirankern ungesättigte Verbindung herzustellen, indem wir, ausgehend vom 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydro-fluoranthen (Va), durch Anlagerung von Acrylnitril zum 1-(β -Cyan-äthyl)-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydro-fluoranthen (Vb) gelangten, dessen entsprechendes Säurechlorid Vd durch intramolekularen Ringschluss zum ungesättigten Keton der Formel XVI cyclisiert werden konnte.

Experimenteller Teil¹⁾²⁾.

1-(β -Cyan-äthyl)-1, 2, 3, 4-tetrahydro-fluoranthen (IIa)³⁾.

8,3 g 1,2,3,4-Tetrahydro-fluoranthen wurden in 20 cm³ tert. Butanol und 7,5 cm³ Dioxan durch Erwärmen auf 40° gelöst und unter Rühren mit 0,5 cm³ einer 40-proz. Lösung von Trimethyl-benzyl-ammonium-hydroxyd versetzt. Dann wurden 3,0 cm³ Acrylsäurenitril, gelöst in der gleichen Menge tert. Butanol, bei einer Temperatur von 35—39° zugegeben. Zum Schluss erwärmte man kurze Zeit auf 50°, liess abkühlen und neutralisierte das Reaktionsgemisch mit Salzsäure. Hierauf wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum abgedampft und zum noch warmen Rückstand 30 cm³ Äther gegeben. Nach Einengen und Abkühlen der Ätherlösung krystallisierte das 1-(β -Cyan-äthyl)-1, 2, 3, 4-tetrahydro-fluoranthen aus, das, aus Aceton-Petroläther umkrystallisiert, einen Smp. von 110° aufweist.

β -[1, 2, 3, 4-Tetrahydro-fluoranthenyl-(1)]-propionsäure (IIb).

48,0 g 1-(β -Cyan-äthyl)-1,2,3,4-tetrahydro-fluoranthen wurden mit 20,0 g Natriumhydroxyd, 40 cm³ Wasser und 320 cm³ Äthylenglykol bei einer Badtemperatur von 155—160° während 3 Stunden bis zur beendeten Ammoniakentwicklung am Rückfluss erhitzt. Hierauf entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum, löste den Rückstand in heissem Wasser, filtrierte ab und säuerte das Filtrat an. Die so erhaltene Säure zeigt, aus Chloroform-Ligroin umkrystallisiert, einen Smp. von 175—176°.

C₁₉H₁₈O₂ Ber. C 81,98 H 6,52% Gef. C 82,02 H 6,64%

1,1'-[4-Oxo-1, 2, 3, 4, 1', 2', 3', 4'-octahydro-dinaphthyl-(8,8')]spiran (VI).

20,0 g β -[1,2,3,4-Tetrahydro-fluoranthenyl-(1)]-propionsäurechlorid, hergestellt aus der Säure mit Thionylchlorid, wurden in 200 cm³ Benzol gelöst und bei 0° mit 30,0 g wasserfreiem Zinntetrachlorid tropfenweise versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Zimmertemperatur erhitzte man das Reaktionsgemisch während 30 Minuten am Rückfluss. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser, verdünnter Salzsäure, verdünnter Sodälösung und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen, die Benzollösung über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Das entstandene 1,1'-[4-Oxo-1, 2, 3, 4, 1', 2', 3', 4'-octahydro-dinaphthyl-(8,8')]spiran destilliert als gelbes Öl bei 230° unter einem Druck von 0,1 mm und erstarrt in der Kälte zu einer glasigen Masse.

C₁₉H₁₆O Ber. C 87,66 H 6,19% Gef. C 87,56 H 6,33%

Das Semicarbazon, umkrystallisiert aus Chloroform-Essigester, zeigt einen Smp. von 235—237°.

C₂₀H₁₉ON₃ Ber. C 75,68 H 6,03 N 13,24%
Gef. ,, 75,65 ,, 6,20 ,, 13,01%

β -[1, 2, 3, 4-Tetrahydro-fluoranthenyl-(1)]- α -methyl-propionsäurenitril (IID).

Es wurden 10,3 g 1,2,3,4-Tetrahydro-fluoranthen in 25 cm³ Dioxan gelöst, 2,0 cm³ 40-proz., wässrige Trimethyl-benzyl-ammonium-hydroxyd-Lösung zugesetzt und hernach zwischen 40—50° 4,0 g Methacrylnitril tropfenweise zugegeben. Zum Schluss hielt man das Reaktionsgemisch während 6 Stunden bei 70—80°. Nach dem Abkühlen wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, das Reaktionsgemisch in Äthylendichlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft.

¹⁾ Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

²⁾ Die Analysenpräparate wurden jeweils 6 Stunden bei 60—65° im Hochvakuum über Phosphorperoxyd getrocknet.

³⁾ Durchgeführt von Herrn Dr. H. Überwasser.

β -[1, 2, 3, 4-Tetrahydro-fluoranthenyl-(1)]- α -methyl-propionsäure (IIe).

12,0 g des Nitrils II d wurden durch 6stündiges Kochen mit 6,5 g Kaliumhydroxyd, 4 cm³ Wasser und 40 cm³ Äthylenglykol zur Säure verseift, die, aus Essigester umkrystallisiert, einen Smp. von 168—170° zeigt.

1, 1'-[3-Methyl-4-oxo-1, 2, 3, 4, 1', 2', 3', 4'-octahydro-dinaphtyl-(8, 8')]-spiran (VII).

12,0 g β -[1, 2, 3, 4-Tetrahydro-fluoranthenyl-(1)]- α -methyl-propionsäurechlorid, hergestellt durch Umsetzen der Säure II e mit Thionylchlorid, wurden in 120 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und bei 45°—50° mit 35 g Zinntetrachlorid tropfenweise versetzt. Nach 15stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Eis und Salzsäure zersetzt und der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand, in der üblichen, weiter oben beschriebenen Weise aufgearbeitet, wurde im Hochvakuum destilliert und ging bei 230° (0,18 mm) als gelbes, hochviskoses, in der Kälte glasig erstarrendes Öl über.

C₂₀H₁₈O Ber. C 87,56 H 6,61% Gef. C 87,20 H 6,81%

1-(β -Cyan-äthyl)-2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydro-fluoranthen (Vb).

Es wurden 42,6 g 2, 2, 4-Trimethyl-1, 2-dihydro-fluoranthen (Va) in 200 cm³ Dioxan gelöst, 10 cm³ einer 40-proz., wässrigen Lösung von Trimethyl-benzyl-ammoniumhydroxyd zugefügt und tropfenweise 15 g Acrylnitril bei einer Reaktionstemperatur von 45—50° zugegeben. Zum Schluss hielt man das Ganze während einer Stunde bei 60°. Nach der üblichen Aufarbeitungsmethode, wie sie in den weiter oben angeführten Beispielen beschrieben ist, erhielten wir das Nitril als viskoses Öl vom Sdp. 185—194° (0,1 mm).

β -[2, 2, 4-Trimethyl-1, 2-dihydro-fluoranthenyl-(1)]-propionsäure (Ve).

36,0 Nitril V b wurden mit 25,0 g Kaliumhydroxyd, 35 cm³ Wasser und 300 cm³ Äthylenglykol während 6 Stunden am Rückfluss bei einer Ölbadtemperatur von 150—160° bis zur beendeten Ammoniakentwicklung erhitzt. Die nach üblicher Methode erhaltene Säure schmilzt, aus Essigester umkrystallisiert, bei 144—145°.

1, 1'-[2, 2, 4-Trimethyl-4'-oxo-1, 2, 1', 2', 3', 4'-hexahydro-dinaphtyl-(8, 8')]-spiran (XVI).

32,0 g β -[2, 2, 4-Trimethyl-1, 2-dihydro-fluoranthenyl-(1)]-propionsäurechlorid, hergestellt aus der Säure mit Thionylchlorid, wurden in 200 cm³ trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Zimmertemperatur mit 50 g wasserfreiem Zinntetrachlorid unter Rühren tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann weitere 24 Stunden unter Rühren bei Zimmertemperatur belassen und hierauf normal aufgearbeitet. Der Rückstand destillierte zwischen 188—191° (0,1 mm), krystallisierte beim Stehen und zeigte, aus Chloroform-Ligroin umkrystallisiert, einen Smp. von 136—138°.

C₂₂H₂₀O Ber. C 87,96 H 6,71% Gef. C 87,80 H 6,67%

1, 1'-[4, 4'-Dioxo-1, 2, 3, 4, 1', 2', 3', 4'-octahydro-dinaphtyl-(8, 8')]-spiran (VIII).

200,0 g β, β' -[Fluorenyliden-(9, 9)]-bis-propionsäurechlorid (Id), hergestellt aus 9, 9-Di-(β -cyan-äthyl)-fluoren (Ib) durch alkalische Verseifung und Behandlung der entstandenen β, β' -[Fluorenyliden-(9, 9)]-bis-propionsäure (Ic) mit Thionylchlorid, wurden in 1150 cm³ absolutem Ligroin (Sdp. 100—120°) suspendiert und unter Eiskühlung mit 345 g wasserfreiem Zinntetrachlorid tropfenweise versetzt. Nachdem man das Reaktionsgemisch 4 Stunden unter Rühren bei Zimmertemperatur belassen hatte, hielt man das Ganze während 16 Stunden am Rückfluss.

Nach der üblichen Aufarbeitungsmethode erhielt man das Diketon VIII als Substanz, die im „molecular still“ zwischen 180—185° bei einem Drucke von 0,01 mm sublimiert und, aus Chloroform-Ligroin umkrystallisiert, bei 207—208° schmilzt.

$C_{19}H_{14}O_2$ Ber. C 83,20 H 5,15 O 11,65% Mol.-Gew. 274,30
Gef. „ 83,30 H 5,31 „ 11,41% „ 227 (nach *Rast* bestimmt)

Dioxim: Das Dioxim zeigte, aus Methanol umkrystallisiert, einen Smp. von 224—225°.

$C_{19}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,21% Gef. N 8,70%

β -[4-Keto-1, 2, 3, 4-tetrahydro-fluoranthenyl-(1)]-propionsäure (IIIb).

Die beim Ringschluss, ausgehend vom β, β' -[Fluorenyliden-(9,9)]-bis-propionsäurechlorid (Id), erhaltenen sauren Anteile im Gewichte von 26,8 g wurden durch Kochen mit 2-proz. äthanolischer Salzsäure am Rückfluss auf übliche Weise verestert und im Hochvakuum destilliert. $Kp_{0,25\text{ mm}}$: 189—193°.

$C_{21}H_{20}O_3$ Ber. C 78,72 H 6,29% Gef. C 78,48 H 6,16%

Durch Verseifen des Esters mit 5-proz. methanolischer Kalilauge erhielten wir die freie Säure vom Smp. 183—185°, aus Chloroform-Ligroin umkrystallisiert.

$C_{19}H_{16}O_3$ Ber. C 78,06 H 5,52% Gef. C 77,94 H 5,44%

Das Oxim, umkrystallisiert aus Methanol-Essigester, zeigt einen Smp. von 210—213°.

$C_{19}H_{17}O_3N$ Ber. C 74,25 H 5,58 N 4,56%
Gef. „ 74,23 „ 5,79 „ 4,37%

1, 1'-[4, 4'-Dioxy-1, 2, 3, 4, 1', 2', 3', 4'-octahydro-dinaphtyl-(8, 8')]-spiran (XVIIa).

13,7 g Diketon VIII, gelöst in 200 cm³ Eisessig, wurden bei Zimmertemperatur mit 1,0 g PtO₂ in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 16 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der krystalline Rückstand aus Chloroform-Ligroin umkrystallisiert. Smp. 260—261°.

$C_{19}H_{18}O_2$ Ber. C 81,98 H 6,52% Gef. C 81,94 H 6,73%

Das Diacetoxy-derivat XVIIb wurde in üblicher Weise mit Pyridin und Acetanhydrid durch 12stündiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur hergestellt. Smp. 150—153°, umkrystallisiert aus Methanol. Zur Analyse wurde das Präparat bei 150° im Hochvakuum sublimiert.

$C_{23}H_{22}O_4$ Ber. C 76,22 H 6,12% Gef. C 76,07 H 5,90%

β, β' -[4, 5-Vinylen-fluorenyliden-(9, 9)]-bis-propionsäure (IXc).

Aus 47,5 g 4,5-Methylenphenanthren (4,5-Vinylen-fluoren) (IXa) wurde durch Umsetzung mit 30 g Acrylnitril auf übliche Weise das Dinitril IXb hergestellt.

Durch Verseifung mit Kalilauge in Glykol erhielten wir die Dicarbonsäure IXc vom Smp. 223—230°, die mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt wurde.

1, 1'-[4, 4'-Dioxo-7, 7'-vinylen-1, 2, 3, 4, 1', 2', 3', 4'-octahydro-dinaphtyl-(8, 8')]-spiran (X).

47,0 g des Säurechlorids wurden in 200 cm³ trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Rühren bei Zimmertemperatur mit 75 g wasserfreiem Zinntetrachlorid versetzt. Nach 72stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsprodukt aufgearbeitet, wobei das Diketon bei 260° bei einem Drucke von 0,07 mm destillierte und, aus Essigester-Ligroin umkrystallisiert, einen Smp. von 182—185° zeigte.

$C_{21}H_{14}O_2$ Ber. C 84,54 H 4,73% Gef. C 84,80 H 4,81%

1,1'-[1, 2, 3, 4, 1', 2', 3', 4'-Octahydro-dinaphtyl-(8, 8')]-spiran (XI).

12,0 g feine Zinkspäne, 1,2 g Quecksilberchlorid, 20,0 cm³ Wasser und 0,6 cm³ konz. Salzsäure wurden in einem Rundkolben während 5 Minuten geschüttelt. Von der überstehenden Lösung wurde abdekantiert und zum amalgamierten Zink 7,5 cm³ Wasser, 17,5 cm³ konz. Salzsäure, 10 cm³ Toluol, zwei Tropfen Eisessig und 1,0 g des Diketons VIII in dieser Reihenfolge zugefügt. Zum Reaktionsgemisch, das während 24 Stunden am Rückfluss gehalten wurde, fügte man dreimal nach je 6 Stunden je 5 cm³ konz. Salzsäure zu. Nach dem Abkühlen wurden 50 cm³ Äther zugegeben, die ätherische Lösung mit Wasser, verdünnter Sodalösung und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand, ein farbloses Öl mit schwach blauer Fluoreszenz, wurde über Natrium destilliert. Sdp. 130° (0,01 mm).

C₁₉H₁₈ Ber. C 92,63 H 7,37% Gef. C 92,55 H 7,41%

Nach der gleichen Methode erhielten wir aus 1,0 g des Monoketons VI den identischen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 140° (0,05 mm).

C₁₉H₁₈ Ber. C 92,63 H 7,37% Gef. C 92,62 H 7,30%

Versuch der Dehydrierung von 1,1'-[1, 2, 3, 4, 1', 2', 3', 4'-Octahydro-dinaphtyl-(8, 8')]-spiran (XI).

a) Mit Palladium: 1,0 g des Kohlenwasserstoffs wurde mit 1,0 g 10-proz. Palladiumkohle in 50 cm³ absolutem Aceton im Bombenrohr während 8 Stunden bei 240–250° gehalten. Vom Katalysator wurde abfiltriert, das Aceton abgedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser, verdünnter Salzsäure und Hydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand, über Natrium im Hochvakuum destilliert, ging bei 185–190° (0,5 mm) über.

C₁₉H₁₄ Ber. C 94,18 H 5,82%

C₁₉H₁₈ Ber. „ 92,63 „ 7,37% Gef. C 92,43 H 7,38%

b) Mit Schwefel: 3,40 g Substanz wurden mit 0,90 g fein gepulvertem Schwefel während 3 Stunden unter schwachem Vakuum auf 210–220° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt in Benzol aufgenommen, die Benzollösung mit verdünnter Salzsäure, Hydrogencarbonatlösung und schliesslich mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der dunkle, harzige Rückstand liess sich im Hochvakuum bis zu einer Badtemperatur von 250–260° nicht destillieren.

Versuch der Dehydrierung von 1,1'-[4, 4'-Dioxo-1, 2, 3, 4, 1', 2', 3', 4'-octahydro-dinaphtyl-(8, 8')]-spiran (VIII).

a) Mit Chloranil: 5,4 g des Diketons VIII wurden mit 7,4 g Chloranil in 75 cm³ absolutem Xylol während 24 Stunden am Rückfluss gehalten. Das Xylol wurde mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand, ein dunkles Harz, liess sich bis zu einer Badtemperatur von 250° nicht sublimieren.

b) Mit Selen: 2,75 g Diketon VIII wurden mit 1,60 g fein gepulvertem Selen während 12 Stunden auf 280–290° erhitzt. Bei der üblichen Aufarbeitung erhielten wir nur ein harziges, nicht destillierbares Produkt.

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikro-analytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Dr. *Gysel* durchgeführt.

Zusammenfassung.

Ausgehend von Fluoren- und Fluoranthenderivaten wurde die Herstellung eines neuen spirocyclischen Ringsystems beschrieben. Es besteht aus vier Sechsringen und einem Fünfring.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel,
Pharmazeutische Abteilung.