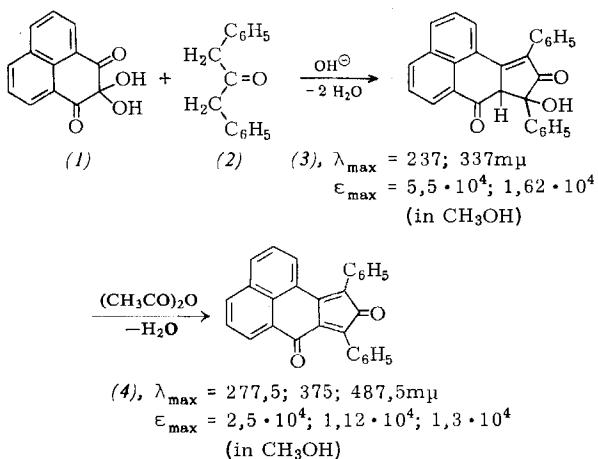


Synthese substituierter 7,9-Dioxo- und 7-Alkyliden-9-oxocyclopenta[a]phenalene und ihre Umsetzung zu substituierten 7-Benzanthronen

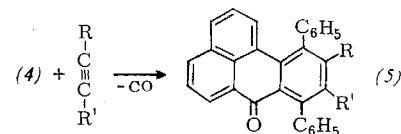
Von W. Ried und M. L. Mehrotra<sup>[\*]</sup>

2-Hydroxy-8,10-diphenyl-7,9-dioxo-7a,8-dihydro-cyclopenta[a]phenalen (3) entsteht mit 60- bis 70-proz. Ausbeute bei der Umsetzung von 2,2-Dihydroxy-1,3-dioxo-2H-phenalen (1)<sup>[1]</sup> mit Dibenzylketon (2). (In die siedende wasserfreie alkoholische Lösung äquimolarer Mengen von (1) und (2) tropft man 10-proz. methanolische KOH ein und kocht 1 Std. am Rückfluß, wobei (3) ausfällt<sup>[2]</sup>.)



(3) bildet aus wasserfreiem Toluol zartgelbe glänzende Blättchen, Fp = 241–243 °C (ab 233 °C erweichend).

(3) wird in Acetanhydrid zum 7,9-Dioxo-8,10-diphenyl-cyclopenta[a]phenalen (4) dehydratisiert; aus Acetanhydrid kristallisiert es in schwarzen Nadelchen, Fp = 252–254 °C; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigt (4) Halochromie: rot.



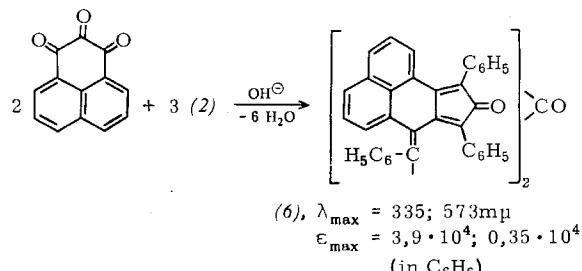
R	R'	Fp (°C)	Ausb. (%)	$\lambda_{\text{max}} (\text{m}\mu)$	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-4}$
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	243–244	80	231; 239; 260; 272; 304; 317,5; 333,5; 402 (in CH <sub>3</sub> OH)	5,65; 5,85; 2,32; 2,35; 1,2; 1,22; 1,45; 0,85
CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	253–254	90	246; 405 (in CH <sub>3</sub> OH)	4,445; 0,97
H oder [a]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	303–304	75	300; 405 (in C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0,45; 0,27
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> oder [a] C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	230–231	85	261; 327; 411 (in CH <sub>3</sub> OH)	2,7; 2,32; 1,1

[a] Die Stellung der Substituenten ist noch ungeklärt.

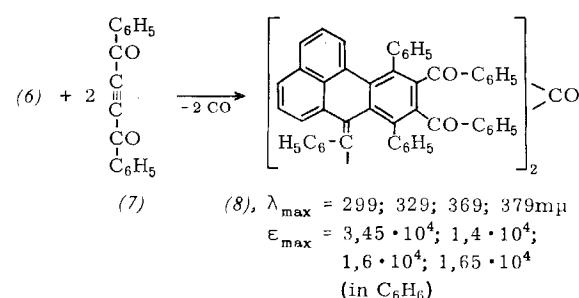
Dien synthesen von (4) mit Alkinen führen zu arylierten 7-Benzanthronen (5) (vgl. Tabelle).

Bei der Umsetzung von 2 mol 1,2,3-Trioxo-2,3-dihydro-phenalen und 3 mol Dibenzylketon in siedendem wasserfreiem Äthanol in Gegenwart von NaOCH<sub>3</sub> entsteht Bis[ $\alpha$ -(9-oxo-8,10-diphenyl-7H-cyclopenta[a]phenalen-7-yliden)-benzyl]keton (6) in 20- bis 30-proz. Ausbeute.

(6) bildet aus wasserfreiem Toluol lange schwarze Nadeln, Fp = 281–283 °C; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigt (6) Halochromie: violett. (6) reagiert mit 2 mol Dibenzoylacetylen (7) zu



Bis[ $\alpha$ -(9,10-dibenzoyl-8,11-diphenyl-7H-benz[d,e]anthren-7-yliden)benzyl]keton (8). Ein 1:2-Gemisch von (6) und (7) wird dazu in wenig Dekanol langsam bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt und bei dieser Temperatur bis zur Entfärbung belassen. Danach hält man die Temperatur noch 1 Std. bei 180 °C. (8) kristallisiert aus Essigester in blaßgelben Blättchen, Fp = 281–282 °C.



Ein eingegangen am 17. November 1966 [Z 392]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[\*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. M. L. Mehrotra  
Institut für Organische Chemie der Universität  
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 7/9

[1] S. Errera, Gazz. chim. ital. 43, 583 (1913); E. Yu. Gudrinietse, E. Ya. Dreimanis u. G. Ya. Vanag, Ž. obšč. Chim. 26, (1) 289 (1956).

[2] Reaktionsbedingungen nach W. Dilthey u. F. Quint, J. prakt. Chem. 128, 139 (1930); M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli u. E. I. Becker, Chem. Reviews 65, 261 (1965); W. Ried u. D. Freitag, Naturwissenschaften 53, 251 (1966); Chem. Ber. 99, 2675 (1966).

Stereoselektive 1-Buten-Synthese mit  
Lithiumsulfat als Eliminierungskatalysator<sup>[1]</sup>

Von H. Noller, M. Rosa-Brusin und P. Andréu<sup>[\*]</sup>

In unseren Untersuchungen über Halogenwasserstoff-Eliminierungen an festen Katalysatoren hatten wir aus 1-Chlor- oder 1-Brombutan stets ein Gemisch der drei linearen Butene erhalten, in dem die 2-Butene weit überwogen<sup>[2]</sup>. Kürzlich fanden wir jedoch, daß an Lithiumsulfat nach einer mikrokatalytischen Technik (Pulstechnik) aus 1-Brombutan zwischen