

Beim Abkühlen fallen 0.32 g einer phenolischen Substanz aus, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 69° schmilzt. Ausb. 0.1 g.

$C_{18}H_{18}O_4$ (289.3) Ber. C 72.46 H 6.08 OC₆H₅ 15.10 Gef. C 72.40 H 6.52 OC₆H₅ 14.84

Beim Verseifen dieses Esters mit 2n NaOH auf dem Wasserbad erhält man nach 30 Min. in fast quantitativer Ausbeute eine Carbonsäure, die nach dem Umkristallisieren aus wäbr. Alkohol bei 184° schmilzt. Eine Probe der Säure verändert sich nicht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure bei 200° im Einschlußrohr. Die Säure zeigt keine Farbreaktion mit Eisenchlorid.

Aus der Mutterlauge des Phenolcarbonsäureesters erhält man nach Umsetzung mit 1 g 3,5-Dinitro-benzoylchlorid einen Dinitrobenzoësäureester vom Schmp. 158°. Diese Verbindung gibt mit dem 3,5-Dinitro-benzoesäureester des 3,4-Dimethyl-phenols keine Schmp.-Depression.

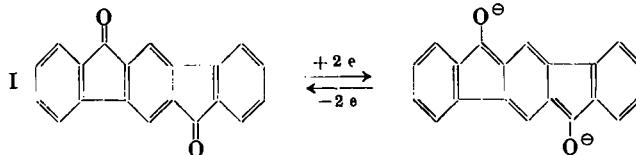
413. Friedrich Ebel und Werner Deusel: *trans*-Fluorenacendion, ein neues, verküpbares Diketon

[Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rhein]

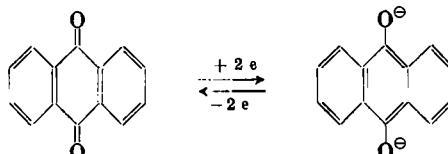
(Eingegangen am 29. September 1956)

Es wird ein präparativ brauchbares Verfahren zur Darstellung von *trans*-Fluorenacendion (I) (3'-Oxo-[indeno-1',2':2,3-fluoren]), ausgehend von *p*-Xylol und Cyclohexen über 2,5-Diphenyl-terephthalsäure, angegeben. Nitro-, Amino-, Brom- und Carboxy-Derivate von I werden beschrieben.

trans-Fluorenacendion (I) kann durch alkalische Reduktionsmittel in Lösung gebracht und umgekehrt aus solchen Lösungen durch Sauerstoff wieder ausgefällt werden:

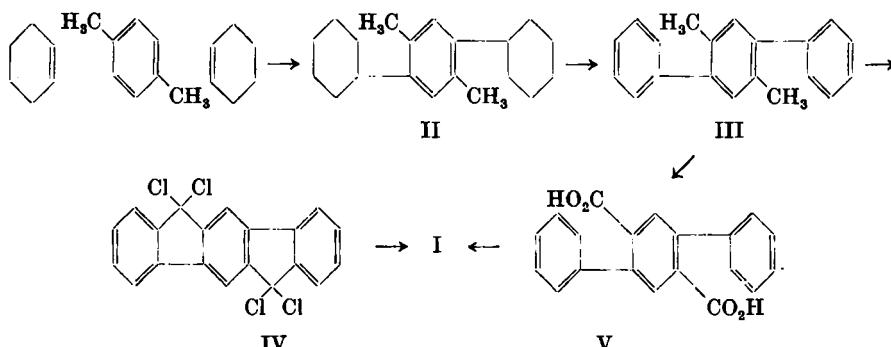


Die Verbindung verhält sich in dieser Beziehung völlig wie Anthrachinon, dessen Vinylhomologes sie gleichsam ist. Wegen dieser bedeutsamen Verwandt-



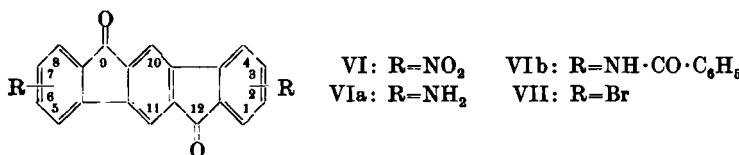
schaft erschien es uns notwendig, die Chemie des *trans*-Fluorenacendions etwas eingehender zu studieren als dies bisher geschehen ist. *trans*-Fluorenacendion (I) wurde erstmalig von W. Deusel¹⁾ aus *p*-Xylol und Cyclohexen in kleinen Mengen auf dem Wege II → III → IV → I dargestellt.

¹⁾ Helv. chim. Acta 34, 2403 [1951].



Besser ist es, das Diphenyl-*p*-xylol III in wäßrigem Pyridin mit Permanganat zur 2,5-Diphenyl-terephthalsäure (V) zu oxydieren und diese mit Schwefelsäure ringzuschließen. Nach diesem Verfahren lässt sich *trans*-Fluorenacendion in einer Ausbeute von 65 % d. Th. aus *p*-Xylol herstellen. Es ist eine gut kristallisierende, violettrote Verbindung, die von alkalischem Dithionit kornblumenblau gelöst wird.

Nitro-*trans*-fluorenacendione: Durch vorsichtige Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure entsteht aus *trans*-Fluorenacendion das einheitliche, rote Dinitroderivat VI. Es gelang uns nicht, ein Mononitroderivat zu fassen. Bei höheren Temperaturen oder längerer Reaktionszeit werden gelbe Trinitro- und Tetranitro-Verbindungen erhalten. Vermutlich erfolgt der Eintritt der Nitrogruppen ähnlich wie beim Fluorenon zunächst in 2,7-Stellung²⁾. Eindeutige Beweise liegen hierfür jedoch nicht vor.



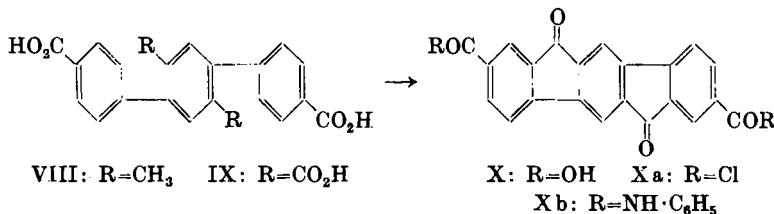
Durch Reduktion mit Natriumsulfid wird aus VI das grüne Diamin VIa erhalten, welches infolge seiner Schwerlöslichkeit keine reine Dibenzoylamino-Verbindung VIb mehr gibt.

Dibrom-*trans*-fluorenacendion: Bei der Bromierung von *trans*-Fluorenacendion (I) in organischen Lösungsmitteln konnten wir bis 200° keine nennenswerte Bromaufnahme feststellen. Nur in der Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze gelang es, bei 100° eine nahezu einheitliche, rote Dibromverbindung (VII) zu erhalten. Die Gewinnung von definierten, höherbromierten Produkten erwies sich als zu umständlich. Noch schwieriger ist die Gewinnung von Chlorierungsprodukten.

***trans*-Fluorenacendion-dicarbonsäure-(2.7):** Wird 2,5-Diphenyl-*p*-xylol (III) mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid behandelt, so entsteht die Dicarbonsäure VIII. Durch Oxydation der Methylgruppen ergibt sich

²⁾ Zur Bezeichnung vergl. W. Deusel, Helv. chim. Acta 34, 171 [1951].

daraus eine Tetracarbonsäure (IX), die zur *trans*-Fluorenacendion-dicarbonsäure-(2.7) (X) ringgeschlossen werden kann. Durch Umsetzung des roten Säurechlorides Xa mit Anilin bildet sich das blaßrote Dianilid Xb.



Alle hier beschriebenen Substitutionsprodukte von *trans*-Fluorenacendion sind mit blauer Farbe verküpfbar.

Beschreibung der Versuche³⁾

trans-Fluorenacendion (I)

1.4-Dimethyl-2.5-dicyclohexyl-benzol (II)⁴⁾: Zu 106 g (1 Mol) *p*-Xylol, 200 ccm Cyclohexan und 20 g (0.15 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid läßt man in 5–6 Stdn. bei 5° 164 g (2 Mol) Cyclohexen tropfen und röhrt über Nacht bei Eiskühlung. Dann zerlegt man mit Methanol und konz. Salzsäure (4:1) bei 5–10° und saugt ab. Farbloses Kristallpulver von Schmp. 152–154°, Ausb. 90% d.Th.⁵⁾.

1.4-Dimethyl-2.5-diphenyl-benzol (III): Aus 27 g (0.1 Mol) II werden bei 280–320° mit 8 g 10-proz. Palladiumkohle unter Röhren 6.4–6.5 l Wasserstoff (20°/760 Torr) entwickelt. Durch Extraktion mit Essigester ergeben sich unter Aufarbeitung der Mutterlaugen farblose Nadeln vom Schmp. 182–184°; Ausb. 88–92% d.Th.⁶⁾.

2.5-Diphenyl-terephthalsäure (V): 25.8 g (0.1 Mol) III werden in 600 ccm Pyridin und 60 ccm Wasser unter Sieden zunächst mit 75 g (0.475 Mol) Kaliumpermanganat portionsweise versetzt, dann nachfolgend mit

100 ccm Wasser und 37.5 g (0.237 Mol) Kaliumpermanganat

100 ccm Wasser und 18.8 g (0.119 Mol) Kaliumpermanganat

100 ccm Wasser und 18.8 g (0.119 Mol) Kaliumpermanganat

und falls erforderlich 50 ccm Wasser und 4 g (0.025 Mol) Kaliumpermanganat bis zur Farbkonstanz weiterbehandelt. Man saugt warm ab, zieht das Mangandioxhydrat 2 mal mit heißem Wasser aus, klärt das Filtrat mit Kohle und fällt kongosauer. Der entstehende Niederschlag ergibt nach Umfällen aus Natriumcarbonatlösung, Absaugen und Trocknen ein farbloses krist. Pulver, Schmp. 280–287°, Ausb. 90–92% d.Th.; 2 mal aus Benzonitril kristallisiert und 2 mal bei 230°/0.005 Torr sublimiert: Farbloses Kristallpulver, Schmp. 297–298°.

C₂₀H₁₄O₄ (318.3) Ber. C 75.47 H 4.43 O 20.11 Gef. C 76.03 H 4.77 O 19.6

Chlorid: Aus V in Xylol mit Thionylchlorid: Grüngelbe Kristalle, Schmp. 197 bis 198°. Aus Xylol kristallisiert und bei 160°/0.005 Torr sublimiert: Gelbe Kristalle, Schmp. 198–199°.

C₂₀H₁₂O₂Cl₂ (355.2) Ber. Cl 19.96 Gef. Cl 19.4

Anilid: Aus dem Säurechlorid mit Anilin in *o*-Dichlor-benzol: Farblose Nadeln, Schmp. 311–312°. 2 mal aus *o*-Dichlor-benzol: Farbloses Kristallpulver, Schmp. 312 bis 313°.

C₃₂H₂₄O₂N₂ (468.5) Ber. C 82.03 H 5.16 N 5.98 Gef. C 82.10 H 5.41 N 5.84

³⁾ Die Schmmp. sind nicht korrigiert. Alle Substanzen wurden zur Analyse 4 Stdn. bei 110°/0.005 Torr getrocknet. ⁴⁾ Vergl. W. Deusel, Helv. chim. Acta **34**, 2411 [1951].

⁵⁾ Früher 67%, gleicher Schmp. ⁶⁾ Früher 63%, gleicher Schmp.

trans-Fluorenacendion (I): 31.8 g (0.1 Mol) V werden in 400 g 80-proz. Schwefelsäure bei 20° eingetragen. Man steigert auf 160° und hält 2 Stdn. dabei. Nach Zugabe von weiteren 50 g 80-proz. Schwefelsäure wird noch 2 Stdn. gerührt. Kalt abgesaugt, mit 80-proz. Schwefelsäure, Wasser, Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, ergeben sich feine, violette Nadelchen, Schmp. 338–340°. Ausb. 85–90% d.Th. Erst aus Nitrobenzol, dann aus Dimethylformamid umkristallisiert und bei 220–230°/0.005 Torr sublimiert: Violettrote Nadelchen, Schmp. 341–342°.

In hochsiedenden organischen Lösungsmitteln orange löslich, in konz. Schwefelsäure schwer löslich mit grüner Farbe. I gibt in der alkalischen Dithionit-Küpe eine kornblumenblaue Lösung, aus der mit Luft die Verbindung I wieder unverändert ausgeblasen wird.

$C_{20}H_{16}O_2$ (282.3) Ber. C 85.09 H 3.57 O 11.34 Gef. C 85.35 H 3.72 O 11.2

Diphenylhydrazone: In Isoamylalkohol hergestellt und aus Dimethylformamid mit Methanol heiß umgesetzt: Orangegelbe Nadelchen, Schmp. 277–278° (Zers.).

$C_{32}H_{22}N_4$ (462.5) Ber. N 12.12 Gef. N 12.09

Nitro-Verbindungen und Derivate

Dinitro-*trans*-fluorenacendion (VI): 28.2 g (0.1 Mol) I werden in 2 kg konz. Schwefelsäure eingetragen und bei 20° mit 22 g (0.22 Mol) Kaliumnitrat portionsweise versetzt. Nach 24 stdg. Röhren bei Raumtemperatur wird bei 25–30° mit 300 g Wasser tropfenweise versetzt und nach einigen Stdn. abgesaugt, mit der gleichen Säure und Wasser gewaschen und getrocknet. Rotes Pulver, das bis 420° nicht schmilzt (Ausb. 85% d.Th.). Zweimal aus Nitrobenzol: Rote Nadelchen, Schmp. über 420°. In konz. Schwefelsäure schwer löslich, Küpe: blau. Die Substanz lässt sich bei 280–290°/0.005 Torr unverändert sublimieren. VI ist in Alkalien unlöslich und in Dimethylformamid schwer löslich.

$C_{20}H_8O_6N_2$ (372.3) Ber. C 64.51 H 2.16 N 7.53 Gef. C 64.87 H 2.77 N 7.60

Trinitro-*trans*-fluorenacendion: Der gleiche Ansatz wie oben, mit 33 g (0.33 Mol) Kaliumnitrat 36 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, liefert einen gelben Trinitro-Körper vom Schmp. 321–322°. Ausb. 84% d.Th.; 2 mal aus Nitrobenzol: Gelb-braune Nadeln vom Schmp. 334–335°. Konz. Schwefelsäure löst mit orange-gelber Farbe, Küpe: blau. In Alkalien unlöslich. Der Trinitrokörper kann, in Dimethylformamid gelöst, an Aluminiumoxyd chromatographiert werden.

$C_{20}H_7O_8N_2$ (417.3) Ber. C 57.57 H 1.69 N 10.07 Gef. C 57.34 H 1.87 N 10.12

Die gleiche Trinitroverbindung wird auch erhalten, wenn man I in überschüss. 98-proz. Salpetersäure 24 Stdn. bei 25° stehen lässt und die rote Lösung mit etwas Wasser verdünnt.

Tetranitro-*trans*-fluorenacendion: Versetzt man den gleichen Ansatz wie oben mit 44 g (0.44 Mol) Kaliumnitrat und erwärmt 8 Stdn. auf 50°, so ergeben sich beim Ausfällen mit Wasser gelbe Tafeln vom Schmp. 370–371° (Zers.). Ausb. 75% d.Th.; 2 mal aus Dimethylformamid: Gelbe, flache Prismen, Schmp. 371–373° (Zers.). Die Tetranitroverbindung ist in Alkalien unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, Küpe: blau. Sie lässt sich in Dimethylformamid an Aluminiumoxyd chromatographieren und bei 290–300°/0.005 Torr unverändert sublimieren.

$C_{20}H_8O_10N_4$ (482.3) Ber. C 51.94 H 1.34 N 12.12 Gef. C 52.10 H 1.47 N 11.96

Die gleiche Tetranitroverbindung ergibt sich bei 3-tägiger Einwirkung von 98-proz. Salpetersäure auf I bei 25°.

Diamino-*trans*-fluorenacendion: (VIa): 18.6 g (0.05 Mol) VI, 120 g (0.5 Mol) Natriumsulfid und 750 ccm Wasser werden 8 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht. Der dunkelgrüne Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Es ergibt sich ein schwarzes Pulver, das bis 400° nicht schmilzt. Ausb. 95% d.Th.; 2 mal aus viel Nitrobenzol (grüne Lösung): Dunkelgrüne Nadeln, die bis 400° nicht schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, Küpe: blau.

$C_{20}H_{12}O_2N_2$ (312.2) Ber. C 76.91 H 3.87 N 8.97 Gef. C 75.93 H 4.10 N 9.20

Die Trinitro- und Tetranitro-Derivate können auf die gleiche Weise reduziert werden.

Bis-benzoylaminoo-*trans*-fluorenacendion (VIb): 3.1 g (0.01 Mol) feinstgepulvertes VIa, 3.1 g (0.022 Mol) Benzoylchlorid und 1.7 g (0.022 Mol) getrocknetes Pyridin werden in 200 ccm Nitrobenzol 7 Stdn. bei 180° und 1 Stde. bei 200° gerührt. Man saugt noch warm ab und erhält so 4.2 g eines grüngrauen kristallinen Pulvers. 2 mal mit Nitrobenzol ausgekocht: Grüngraues krist. Pulver; konz. Schwefelsäure löst mit brauner Farbe, Kūpe: blau.

$C_{34}H_{20}O_4N_2$ (520.5) Ber. C 78.45 H 3.87 N 5.38 Gef. C 76.56 H 4.25 N 5.85

Dibrom-*trans*-fluorenacendion (VII): Man stellt aus 200 g wasserfreiem Aluminiumchlorid durch portionsweises Eintragen einer Mischung aus 12.4 g Natriumchlorid, 9 g Kaliumchlorid und 3.4 g Natriumfluorid bei 100° eine homogene Schmelze her. Darin werden bei 100° 7 g (0.025 Mol) I gelöst. Man lässt dann in 5 Stdn. bei 100° 8.8 g (0.055 Mol) Brom zutropfen und röhrt noch 1 Stde. bei 100°. Mit Eis-Salzsäure zerlegt, ergibt sich ein rotviolettes Pulver, das ab 340° schmilzt. Dieses wird bei 0–5° in 200 g 12-proz. Oleum gelöst, bei der gleichen Temperatur mit 100 g 80-proz. Schwefelsäure versetzt und als Niederschlag abgesaugt. Nach Waschen mit 85-proz. Schwefelsäure und Wasser erhält man, getrocknet, ein rosa Pulver, das bis 400° nicht schmilzt. Ausb. 50–60% d.Th.; 2 mal aus Nitrobenzol kristallisiert und bei 260°/0.005 Torr sublimiert: Rote Nadeln, die bis 400° nicht schmelzen, in konz. Schwefelsäure schwerlöslich, Kūpe: blau.

$C_{20}H_8O_2Br_2$ (440.1) Ber. Br 36.32 Gef. Br 37.2

trans-Fluorenacendion-dicarbonsäure-(2.7) (X)

1.4-Dimethyl-2.5-bis-[4-carboxy-phenyl]-benzol (VIII): Zu 25.8 g (0.1 Mol) 1.4-Dimethyl-2.5-diphenyl-benzol (III) und 28 g (0.22 Mol) Oxalylchlorid in 100 g Chlorbenzol werden bei unter –10° 30 g (0.22 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid langsam eingestreut. Nach Auftauen über Nacht und 1 stdg. Erwärmen auf 40° wird zerlegt und mit Wasserdampf ausgeblasen. Aus 1 l 2.5-proz. Natriumcarbonatlösung umgefällt, erhält man ein farbloses Pulver, das sich über 340° zersetzt. Ausb. 86% d.Th.; 2 mal aus Dimethylformamid mit Eisessig heiß umgefällt: Farbloses, kristallines Pulver, Zers. ab 350°.

$C_{22}H_{18}O_4$ (346.4) Ber. C 76.28 H 5.24 O 18.48 Gef. C 76.10 H 5.65 O 18.4

2.5-Bis-[4-carboxy-phenyl]-terephthalsäure (IX): 34.6 g (0.1 Mol) VIII werden in 2 l siedender 2.5-proz. Natriumcarbonatlösung portionsweise mit 70–75 g (bis zu 0.45 Mol) Kaliumpermanganat versetzt. Durch Ansäuern des Filtrates und Umfällen aus Natriumcarbonatlösung ergibt sich die Tetracarbonsäure als farbloses Pulver. Sie zersetzt sich von 370° ab. Ausb. 84% d.Th.; 2 mal aus Dimethylformamid mit Eisessig umgefällt: Farblose Kristalle, die sich über 370° zersetzen.

$C_{22}H_{14}O_8$ (406.3) Ber. C 65.03 H 3.47 O 31.51 Gef. C 64.69 H 3.84 O 31.7

***trans*-Fluorenacendion-dicarbonsäure-(2.7) (X):** 8.0 g (0.02 Mol) IX, unterhalb von 5° in 120 g 6-proz. Oleum gelöst, ergeben, 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, nach dem Ausfällen ein violett-rotes Pulver, das bis 420° nicht schmilzt. Ausb. 86.5% d.Th. Die Säure ist in konz. Schwefelsäure, Alkalien und allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; sie gibt jedoch leicht eine tiefblaue Kūpe. Zur Reinigung werden 6 g in 150 g 12-proz. Oleum gelöst, mit 36 g 80-proz. Schwefelsäure versetzt und sulfatfrei gewaschen. Das so erhaltene violett-rote Pulver ergab folgende Analyse:

$C_{22}H_{16}O_6$ (370.3) Ber. C 71.34 H 2.32 O 25.92 Gef. C 70.00 H 2.82 O 26.5

Dichlorid (Xa): 40.6 g (0.1 Mol) IX in 500 ccm Nitrobenzol werden mit 250 ccm Thionylchlorid bei Siedetemperatur vollständig umgesetzt. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids durch Destillation setzt man 1 g (0.0075 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid zu und erhitzt 4 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Die abgeschiedenen roten Nadeln werden abgesaugt, mit Nitrobenzol und salzsäurehaltigem Methanol gewaschen. Sie schmelzen nicht bis 420°. Ausb. 85% d.Th. Das Dichlorid ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Es lässt sich i. Hochvak. bei 300° sublimieren. Seine Kūpe ist blau. 2 mal aus viel Nitrobenzol: Rote Nadeln.

$C_{22}H_8O_4Cl_2$ (407.2) Ber. C 64.90 H 1.98 Cl 17.42 Gef. C 65.00 H 2.46 Cl 17.6

Dianilid (Xb): 2.0 g (mehr als 0.02 Mol) Anilin in 150 ccm Nitrobenzol werden innerhalb von 1.5 Stdn. bei 180° mit 2.0 g (0.005 Mol) gepulvertem Xa versetzt und noch 4 Stdn. bei 180° gerührt. Nach Absaugen bei 110° wird mit heißem Nitrobenzol und Dimethylformamid gewaschen und getrocknet. Hellrosa Pulver, das bis 420° nicht schmilzt. Ausb. 75% d.Th.

In organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Küpe: blau. Zur Analyse gelangte ein Produkt, welches mehrfach mit Dimethylformamid ausgekocht war.

$C_{34}H_{20}O_4N_2$ (520.5) Ber. C 78.46 H 3.87 O 12.29 N 5.38
Gef. C 77.81 H 3.90 O 12.7 N 5.71

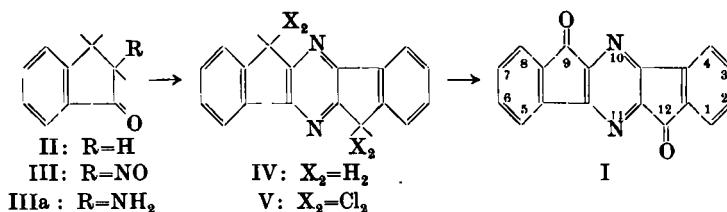
414. Friedrich Ebel und Werner Deusel: 10.11-Diaza-trans-fluorenacendion

[Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rhein]

(Eingegangen am 29. September 1956)

Es werden 3 Verfahren zur Darstellung von 10.11-Diaza-trans-fluorenacendion (I) (3'.3"-Dioxo-[diindeno-1'.2':2.3;1".2":5.6-pyrazin]), ausgehend von Indanon oder Benzoylessigsäure oder Propiophenon angegeben. Nitro-, Amino-, Brom- und Chlor-Derivate von I werden beschrieben.

Wie *trans*-Fluorenacendion¹⁾, so sollte auch ein *N*-heterocyclisches Diketon mit analoger Struktur verküpfbar sein. Wir fanden im 10.11-Diaza-trans-fluorenacendion (I) eine derartige Verbindung, deren Vorprodukt IV bereits beschrieben war²⁾.



Bei dieser Synthese hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Nitroso-Verbindung III mit ammonikalischer Dithionit-Lösung in einem Arbeitsgang durch Reduktion und Kondensation in das Diindeno-pyrazin (IV) überzuführen. Durch dessen Oxydation mit Dichromat-Eisessig ergibt sich Diaza-trans-fluorenacendion (I) in einer Ausbeute von 60% d. Th. aus Indanon (II). Die Isolierung des Amino-indanons IIIa ist ungünstig, da dieses nur als Salz beständig ist. Die Oxydation in siedendem Eisessig kann durch Tetrachlorierung des Pyrazins IV mit Sulfurylchlorid zu V und Verseifung von V mit Schwefelsäure umgegangen werden. Aber dann ergibt sich das Diketon I nur in 45% Gesamtausbeute.

¹⁾ Siehe F. Ebel u. W. Deusel, Chem. Ber. 89, 2794 [1956], vorstehend.

²⁾ C. F. Winans u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 55, 4167 [1933]; vergl. auch N. Levin, B. E. Graham u. H. G. Kolloff, J. org. Chemistry 9, 380 [1944].