

1,2,3-Tricarbonylverbindungen, IX¹⁾**Über die Einwirkung von 9-Diazofluoren auf Halbacetale des 1,2,3-Indantrions und Alloxans***Alexander Schönberg*, Erich Singer und Heidemarie Schulze-Pannier*

Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

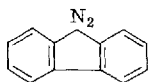
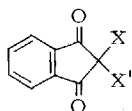
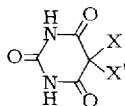
Eingegangen am 18. April 1973

Bei der Einwirkung von 9-Diazofluoren auf die Halbacetale **6** und **7** entstehen durch Insertion die Verbindungen **12** und **13**; vgl. Schema (2). Die Strukturen von **12**, **13** und dem Folgeprodukt **14** sowie die reaktiven Unterschiede zwischen 9-Diazofluoren und Diphenyldiazomethan werden diskutiert.

1,2,3-Tricarbonyl Compounds, IX¹⁾**The Interaction of 9-Diazofluorene on Hemiacetals of 1,2,3-Indanetrione and Alloxan**

12 and **13** were obtained by the reaction of 9-diazofluorene with the hemiacetals **6** and **7**, respectively; (2) shows this insertion reaction. Structures **12**, **13** and **14** are discussed; **14** is obtainable from **12**. Attention is drawn to the difference between the results obtained by the reaction of 9-diazofluorene and diphenyldiazomethane with **6**.

In Ergänzung einer früher erschienenen Veröffentlichung²⁾ über Reaktionen von Diphenyldiazomethan und 9-Diazofluoren mit cyclischen 1,2,3-Tricarbonylverbindungen, ihren Hydraten und Halbacetalen berichten wir in der folgenden Arbeit über Umsetzungen von 9-Diazofluoren (**1**) mit den Halbacetalen **6** und **7**.

**1****2:** X = X' = OH**4:** XX' = O**6:** X = OH; X' = OCH₃**3:** X = X' = OH**5:** XX' = O**7:** X = OH; X' = OCH₃

Wie beschrieben²⁾, reagiert Diphenyldiazomethan (**8**) mit den Halbacetalen **6** und **7** nach dem allgemeinen Schema (1). Es entsteht Benzophenon-dimethylacetal (**9**) und Hydrindantin (**10**) bzw. Alloxantin (**11**).

Im Gegensatz dazu liefert, wie wir jetzt fanden, die Umsetzung von 9-Diazofluoren (**1**) mit den Halbacetalen **6** und **7** in guten Ausbeuten jeweils ein einheitliches Reaktionsprodukt; vgl. Schema (2). Für die beiden Reaktionsprodukte schlagen wir die Strukturen **12** und **13** vor.

¹⁾ VIII. Mitteil.: A. Schönberg, E. Singer und H. Schulze-Pannier, Chem. Ber. 106, 2663 (1973), vorstehend.

²⁾ A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. 105, 2246 (1972).

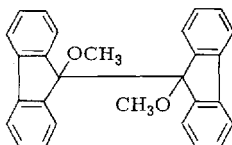
Tab. 1. IR-Banden (cm^{-1}) der Verbindungen **12** und **13** oberhalb 1500 cm^{-1}

| | νOH | νNH | $\nu\text{O}-\text{CH}_3$ | $\nu\text{C}=\text{O}$ |
|-----------|----------------|----------------------|---------------------------|------------------------|
| 12 | 3500 | | 2842 | 1750, 1720, 1708 |
| 13 | 3500 | 3325 3220 3108 | 2842 | 1768 bis 1675 |

NMR-Spektren⁶⁾: Das NMR-Spektrum von **12** in Deuteriochloroform zeigt ein Singulett bei δ 2.86 ppm (3H), das wir den Wasserstoffatomen der Methoxyl-Gruppe zuordnen, ein Multiplett mit Maximum bei δ 3.49 ppm für den Hydroxyl-Wasserstoff und im Bereich δ 7.0–7.8 ppm Multipletts für insgesamt 12 aromatische Wasserstoffatome.

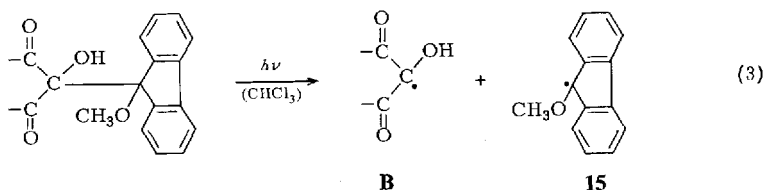
Reaktionen von **12** und **13**

Die Verbindungen **12** und **13** disproportionieren in Chloroform als Lösungsmittel unter der Einwirkung von Tageslicht. Als Reaktionsprodukte lassen sich Hydrindantin (**10**) bzw. Alloxantin (**11**) in guten Ausbeuten isolieren. Daneben entstehen je nach Bedingungen (z. B. Intensität des eingestrahlten Lichtes) mehrere andere Stoffe (Dünnschichtchromatographie), unter denen sich in jedem Fall **14** befindet. Durch Behandlung von **12** mit Kaliumcarbonat in Aceton oder mit Natriummethylat in Methanol erhält man **14** in reinem Zustand. Das vermutlich als Salz vorliegende zweite Reaktionsprodukt wurde in diesem Fall nicht untersucht.

**14**

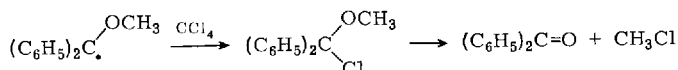
Für die vorgeschlagene Struktur von **14** sprechen die erhaltenen Analysenwerte, eine Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel, das IR-Spektrum (νOCH_3 2823 cm^{-1}) und das Massenspektrum der Verbindung, auf das wir im nächsten Abschnitt näher eingehen.

Diese Befunde lassen sich unter der Annahme einer homolytischen Spaltung der Ausgangsverbindungen nach Schema (3) zwanglos erklären.



⁶⁾ Das NMR-Spektrum wurde mit einem Varian HA 100 in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als inneren Standard bei Raumtemperatur gemessen.

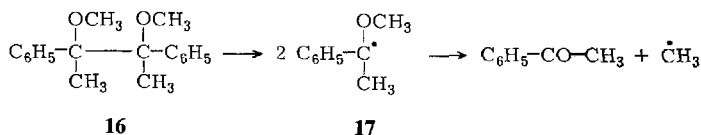
Die Dimerisierung der entstandenen Radikale **B** und **15** führt zu den isolierten Endprodukten **10** bzw. **11** und der nachgewiesenen Verbindung **14**. Die weiteren, dünnschichtchromatographisch nachgewiesenen Verbindungen könnten durch Umsetzungen des Radikals **15** mit dem Lösungsmittel entstanden sein. Ähnliche Reaktionen mit Halogenkohlenwasserstoffen sind bereits beobachtet worden, z.B.⁷⁾:



Bei der Spaltung von **12** durch Kaliumcarbonat oder Natriumäthylat entsteht vermutlich primär neben **15** an Stelle von **B** ein Radikal-Anion, worauf die intensive Färbung der Reaktionslösung hindeutet⁸⁾.

Thermischer Zerfall: Bei Temperaturen wenig oberhalb ihrer Schmelzpunkte zerfallen **12** und **13** unter Bildung von Fluorenon, das aus dem Ausgangsmaterial heraussublimiert. Das zurückbleibende tieffarbige und hochschmelzende zweite Reaktionsprodukt wurde nicht weiter untersucht.

Diese Reaktion findet ihre Erklärung ebenfalls in der Annahme einer homolytischen Dissoziation der Ausgangsverbindungen **12** bzw. **13** nach Schema (3). So wiesen z.B. *Hartzell* und *Huyser*⁹⁾ nach, daß die thermische Bildung von Acetophenon aus **16** über **17** läuft, und daß daneben als Zwischenprodukt Methyl-Radikale auftreten.



Abschließend möchten wir noch darauf hinweisen, daß die Verbindung **12** mit Acetanhydrid in der Wärme reagiert. Das IR-Spektrum des kristallinen Produktes zeigt keine OH-Bande mehr und läßt auf eine Acetylierung schließen. Gegen eine 10stdg. Behandlung mit siedendem Methanol erwies sich **12** als beständig.

Zur massenspektrometrischen Fragmentierung

Die Massenspektren von **12** und **13** stehen in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. Sie sind in Tab. 2 zusammengestellt. Tab. 3 enthält die Massenspektren von **10** und **14**.

Das Massenspektrum von **12** zeigt einen Molpeak bei m/e 356, dessen Hochauflösung auf die Summenformel $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (Gef. 356.1059, Ber. 356.1049) zutrifft. Basispeak der Spektren von **12** und **13** ist das Signal bei m/e 195, das wir dem Ion **18** oder einem Isomeren zuordnen. Wie Tab. 3 zeigt, ist dieses Signal auch Basispeak im Spektrum von **14**. Signale bei m/e 180 können dem Fluorenon-Ion zugeordnet werden und treten ebenfalls in allen drei Spektren (**12**, **13** und **14**) auf. Die Vermutung, daß das Fluorenon durch thermischen Abbau aus dem Radikal **15** entsteht, liegt nach den Befunden von *Hartzell* und *Huyser*⁹⁾ nahe. Im Spektrum von **12** finden sich ferner Signale, die, wie ein Vergleich zeigt, auch im Spektrum von **10** auftreten.

⁷⁾ G. E. Hartzell, C. J. Bredeweg und B. Loy, J. Org. Chem. **30**, 3119 (1965).

⁸⁾ Radikal-Anionen des 1,2,3-Indantrions und des Alloxans sind mehrfach insbesondere bei der reduktiven Dimerisierung der Ausgangsstoffe nachgewiesen und diskutiert worden. Vgl. dazu z.B. G. A. Russell und M. C. Young, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2007 (1966).

⁹⁾ G. E. Hartzell und E. S. Huyser, J. Org. Chem. **29**, 3341 (1964).

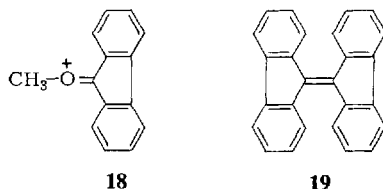
Tab. 2. Massenspektren von **12** und **13** in m/e -Werten (rel. Intensität)

| | | | | | |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| 12 ¹⁰⁾ | 356 (6.5) | 297 (12) | 296 (16) | 295 (14) | 294 (36) |
| | 268 (25) | 240 (14) | 239 (48) | 237 (10) | 197 (39) |
| | 196 (83) | 195 (100) | 194 (11) | 182 (14) | 181 (70) |
| | 180 (91) | 166 (30) | 165 (70) | 164 (48) | 163 (57) |
| | 162 (65) | 153 (37) | 152 (78) | 151 (65) | 150 (43) |
| | 149 (11) | 148 (33) | 134 (20) | 133 (19) | 132 (19) |
| | 126 (25) | 125 (11) | 119 (13) | 105 (52) | 104 (65) |
| | 91 (14) | 87 (18) | 85 (70) | 83 (78) | 77 (43) |
| | 76 (70) | 74 (17) | 63 (19) | | |
| 13 ¹¹⁾ | 338 (1) | 196 (19) | 195 (100) | 181 (6) | 180 (34) |
| | 165 (8) | 152 (7) | | | |

Tab. 3. Massenspektren von **10** und **14** in m/e -Werten (rel. Intensität)

| | | | | | |
|--------------------------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| 10 ¹²⁾ | 162 (34) | 160 (4) | 134 (15) | 133 (13) | 132 (18) |
| | 106 (12) | 105 (97) | 104 (69) | 87 (13) | 86 (14) |
| | 85 (12) | 78 (25) | 77 (100) | 76 (91) | 75 (23) |
| | 74 (30) | 51 (38) | 50 (98) | | |
| 14 ¹³⁾ | 390 (0.5) | 389 (0.5) | 359 (1) | 328 (3) | 327 (4) |
| | 326 (3) | 325 (2) | 324 (3) | 312 (2) | 196 (18) |
| | 195 (100) | 180 (23) | 152 (13) | | |

Das Massenspektrum von **13** ähnelt dem von **12**. Allerdings ist in diesem Fall der Molekülpeak weniger intensiv. Es finden sich ferner keine Signale, die dem Alloxan-Teil des Moleküls bzw. seinen Fragmenten eindeutig zugeordnet werden können.



Das Spektrum von **14** zeigt ein sehr schwaches Signal für das Molekül-Ion (m/e 390) und weitere Peaks, die auf eine Abspaltung von einer (m/e 359) und zwei Methoxyl-Gruppen (m/e 328) hindeuten. Das Signal bei m/e 328 entspricht dem Molekül-Ion des Bifluorenylidens (**19**). Diese Zuordnung wird durch das Auftreten der Signale bei m/e 327 ($M_{19} - H$), 326 ($M_{19} - 2H$), 325 ($M_{19} - 3H$) und 324 ($M_{19} - 4H$), die auch in ähnlicher Intensitätsverteilung im Massenspektrum von **19**¹⁴⁾ auftreten, wahrscheinlich gemacht.

¹⁰⁾ Das Spektrum wurde mit einem MS 902 der Firma AEI bei 70 eV und 220°C durch die PCMU, Harwell, Didcot, England aufgenommen.

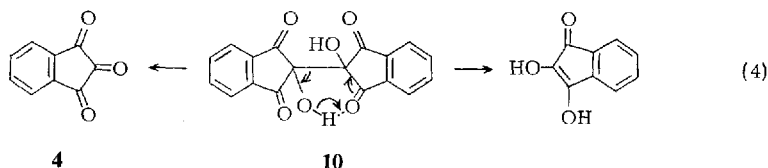
¹¹⁾ Das Spektrum wurde mit einem CH 7 der Firma Varian MAT bei 70 eV und 190°C gemessen.

¹²⁾ Das Spektrum wurde mit einem MS 9 der Firma AEI bei 70 eV und 130°C gemessen.

¹³⁾ Das Spektrum wurde mit einem MS 9 der Firma AEI bei 70 eV und Einlaßtemperaturen um 200°C gemessen.

¹⁴⁾ C. Lifshitz, E. D. Bergmann, M. Rabinovitz und I. Agronai, J. Chem. Soc. B **1968**, 732.

Das Massenspektrum des Hydrindantins (**10**) weist dagegen *kein* Signal für das Molekülion (m/e 322) auf. Hier erfolgt die primäre Fragmentierung vermutlich im Sinne einer Retro-Aldol-Addition nach Schema (4). Eine derartige Spaltung von **10** in verdünnten wäßrigen Säuren und Basen sowie in organischen Lösungsmitteln ist beschrieben^{15,16}. Die im Spektrum von **10** auftretenden Signale lassen sich den beiden Retro-Aldol-Produkten und den Fragmenten ihres Abbaues eindeutig zuordnen.

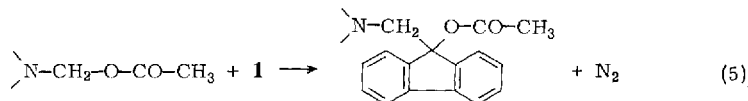


Das Massenspektrum von **4** ist publiziert¹⁷; wir können die Angaben der Autoren bestätigen. Abschließend möchten wir noch darauf hinweisen, daß das Massenspektrum von **2**, dem Hydrat von **4**, *keinen* Molekülpeak bei m/e 178 enthält. Neben den Signalen, die auch im Spektrum von **4** auftreten, findet sich allerdings ein Peak bei m/e 150 für $M_2 - \text{CO}$.

Diskussion der Ergebnisse

Nach unseren Befunden reagieren die beiden Diaryldiazomethane **1** und **8** mit den Halbacetalen **6** und **7** in unterschiedlicher Weise; vgl. dazu Schema (1) und (2). Das ist umso ungewöhnlicher, als **1** und **8** mit den entsprechenden Hydraten (**2** und **3**) und dem Triketon **4** analoge Endprodukte liefern. Im ersten Fall entstehen Fluorenon bzw. Benzophenon neben **10** bzw. **11** und im zweiten Fall die entsprechenden Epoxide²¹.

Insertionen in eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung scheinen für das 9-Diazo-fluoren (**1**) charakteristisch zu sein. Schema (5) zeigt eine publizierte Reaktion dieser Art¹⁸.



Auch in diesem Fall war die Reaktion auf das 9-Diazo-fluoren beschränkt und ließ sich nicht auf Diphenyldiazomethan (**8**) übertragen.

Wir danken dem Herrn *Senator für Wirtschaft*, Berlin, für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Das verwendete handelsübliche 1,2-Dimethoxyäthan (Dimethylglycol)¹⁹, im folgenden mit DMG bezeichnet, wurde durch Filtrieren über eine mit Molekularsieb 3 Å³ und Aluminiumoxid, neutral²⁰, beschickte Säule absolutiert und gereinigt³. Alle Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert.

¹⁵ M. Regitz, H. Schwall, G. Heck, B. Eistert und G. Bock, *Liebigs Ann. Chem.* **690**, 125 (1965).

¹⁶ A. Schönberg, E. Singer und K. Junghans, *Liebigs Ann. Chem.* **711**, 98 (1968).

¹⁷ R. F. Brown und R. K. Solly, *Aust. J. Chem.* **19**, 1045 (1966).

¹⁸ A. Schönberg, E. Singer und W. Knöfel, *Chem. Ber.* **99**, 3813 (1966).

¹⁹ Produkt der Firma Dr. Th. Schuchardt, München.

²⁰ Aluminiumoxid, neutral, für Säulenchromatographie der Firma Riedel-de Haën, Seelze.

9-(2-Hydroxy-1,3-dioxo-2-indanyl)-9-methoxyfluoren (**12**): 1.78 g (0.01 mol) Ninhydrin (**2**)²¹⁾ in 30 ml DMG wurden mit ca. 25 ml Molekularsieb 3 Å³⁾ im festverschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 48 h versetzte man das Reaktionsgemisch, dessen Lösung rotviolett war und das meist rotviolette Kristalle von **4** enthielt, mit 0.4 ml Methanol (Entfärbung!) und nach einer weiteren h mit 1.92 g (0.01 mol) 9-Diazofluoren (**1**); Gasentwicklung! Nach 3 Tagen wurde die orangefarbene Lösung filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand dreimal mit Benzin (90–100°C) ausgekocht und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 3.20 g (90%) schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 194 bis 196°C. **12** löst sich mit rotvioletter Farbe in konz. Schwefelsäure.

C₂₃H₁₆O₄ (356.4) Ber. C 77.51 H 4.53 1 akt. H 0.28 1 OCH₃ 8.71
Gef. C 77.13 H 4.52 akt. H *) 0.34 OCH₃ **) 8.46

*) Zerewitinoff. **) Zeisel.

Acetylierung von **12**: 0.5 g **12** wurden in etwa 10 ml Acetanhydrid 5 h unter Rückfluß erwärmt. Man goß in Eiswasser, rührte einige h bei Raumtemp. und saugte ab; aus Toluol 0.45 g (81%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 223–224°C.

C₂₅H₁₈O₅ (398.4) Ber. C 75.37 H 4.55 O 20.08 Gef. C 75.40 H 4.62 O 20.37

Thermische Zersetzung von **12**: 1.00 g **12** wurden in einer Sublimationsapparatur im Ölbad auf 220°C Badtemp. erwärmt. Nach 3 h waren 0.23 g (45%) Fluorenon heraussublimiert, die durch Mischprobe und Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure identifiziert wurden.

Photolyse von **12**: 100 mg **12** wurden, in 2 ml Chloroform suspendiert, in einem verschlossenen Kolben dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach 2 Tagen war eine gelbe Lösung entstanden, die derbe farblose Kristalle enthielt, nach Filtration 40 mg (89%) Hydrindantin (**10**). Mischprobe mit authent. Material.

Das Filtrat enthielt nach einem Dünnschichtchromatogramm neben anderen Verbindungen **14**.

5-Hydroxy-5-(9-methoxy-9-fluorenyl)barbitursäure (**13**): 1.60 g (0.01 mol) Alloxanhydrat²²⁾ (**3**) wurden in 30 ml DMG suspendiert, mit ca. 25 ml Molekularsieb 3 Å³⁾ versetzt und festverschlossen bei Raumtemp. belassen. Nach 48 h fügte man 2 ml Methanol und nach einer weiteren h 1.92 g (0.01 mol) 9-Diazofluoren (**1**) zu. Leichte Gasentwicklung! Nach drei Tagen wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit siedendem Wasser und siedendem Toluol gewaschen. Man erhielt 2.46 g (73%) leicht gelbliche Kristalle vom Schmp. 210–212°C (Zers.).

C₁₈H₁₄N₂O₅ (338.3) Ber. C 63.90 H 4.17 N 8.28 3 akt. H 0.89 1 OCH₃ 9.17
Gef. C 63.59 H 4.26 N 8.24 akt. H *) 0.85 OCH₃ **) 7.82

*) Zerewitinoff. **) Zeisel.

Thermische Zersetzung von **13**: 1.00 g **13** wurden in einer Sublimationsapparatur im Ölbad auf 220°C Badtemp. erwärmt. Nach 3 h waren 0.40 g (75%) Fluorenon heraussublimiert, die durch Mischprobe und Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure identifiziert wurden.

9,9'-Dimethoxy-9,9'-bifluorenyl (**14**)

a) 0.70 g **12** in 30 ml Aceton wurden mit 2 g Kaliumcarbonat versetzt. Dabei farbte sich das feste Salz sofort blauviolett. Nach 2 Tagen bei Raumtemp. goß man die jetzt rotviolette Lösung in Wasser, filtrierte den entstandenen hellen Niederschlag ab, trocknete und kristalli-

²¹⁾ Ninhydrin zur Analyse der Firma E. Merck, Darmstadt.

²²⁾ Alloxan (Monohydrat) der Firma Dr. Th. Schuchardt, München.

sierie aus Toluol um. 0.37 g (95%) leicht gelbliche Kristalle vom Schmp. 254–256°C. **14** löst sich mit rotvioletter Farbe in konz. Schwefelsäure.

$C_{28}H_{22}O_2$ (390.5) Ber. C 86.12 H 5.68 O 8.20 2 OCH₃ 15.89

Gef. C 85.70 H 5.54 O 8.60 OCH₃ *) 15.75

*) Zeisel.

b) 0.36 g (1 mmol) **12** wurden, in 10 ml Methanol suspendiert, bei Raumtemp. mit einer Lösung von 92 mg (4 mmol) Natrium in Methanol versetzt; nach sofortiger Dunkelfärbung fiel alsbald ein farbloser Niederschlag. Nach 3 Tagen trug man in eine 10proz. Natriumcarbonat-Lösung ein, filtrierte und kristallisierte den getrockneten Niederschlag aus Toluol um. Ausb. 0.15 g (77%), Mischprobe.

[149/73]