

Die Synthese von Fluoranthenen und verwandten aromatischen Polycyclen mit Hilfe von Pyridiniumsalzen

Jürgen Curtze¹⁾, Rolf Dach, Karl Heinz Duchardt und Fritz Kröhnke*

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

Eingegangen am 27. September 1978

Benzyl- und Fluorenylpyridinium- sowie -isochinoliniumsalze **1**, **7**, **8** geben mit Verbindungen mit aktivierter Doppelbindung (**2**) Tetrahydroindolizine (**3**, **9**, **10**), die mit Säuren leicht den Fünfring zu Pyridinium-(Isochinolinium-)Salzen (**4**, **11**, **12**) öffnen. Diese Salze, die sich in bestimmten Fällen isolieren lassen, kann man als verkappte β , γ -ungesättigte Ketone auffassen, in die sie in der Fluorensreihe auch übergehen. Die Tetrahydroindolizine und ihre Folgeprodukte können mit Zinkchlorid, meistens glatt, zu substituierten Naphthalinen, Fluoranthenen und höheren, bisher nicht bekannten, aromatischen Polycyclen **15** ringgeschlossen werden.

The Synthesis of Fluoranthenes and Related Aromatic Polycycles by Means of Pyridinium Salts

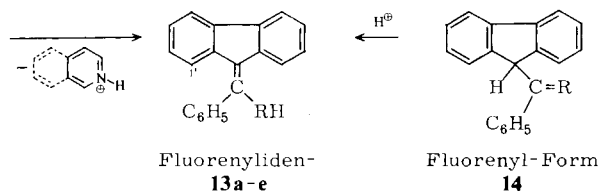
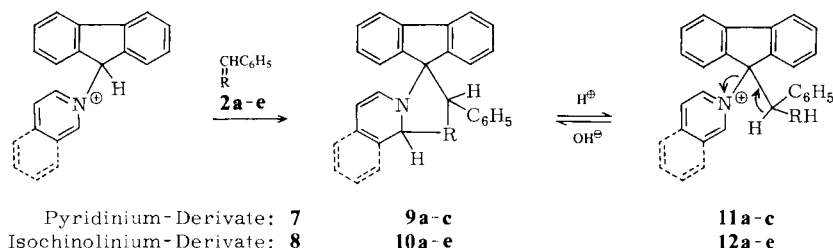
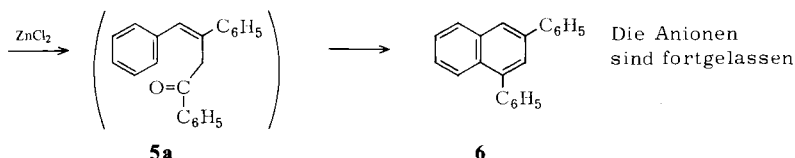
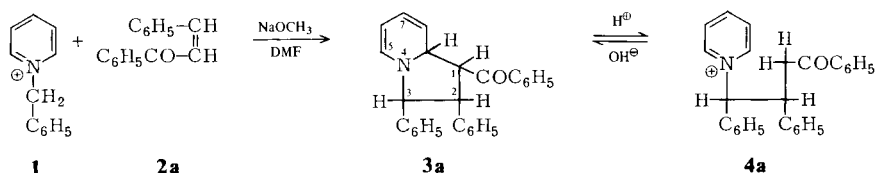
Benzyl- and fluorenylpyridinium- and isoquinolinium salts **1**, **7**, **8** react with activated alkenes (**2**) to yield tetrahydroindolizines (**3**, **9**, **10**), which easily undergo ring-opening with acids forming cyclimonium salts (**4**, **11**, **12**). These salts, which may be isolated in some cases, may be regarded as masked β , γ -unsaturated ketones. The tetrahydroindolizines and their subsequent products are cyclised with zinc chloride to compounds like substituted naphthalenes, fluoranthenes, and higher aromatic polycycles **15** not described before.

1-Benzylpyridiniumbromid (**1**) gibt mit aktivierten Alkenen wie Benzylidenaceton (**2a**) in alkoholischem Alkali unter den Bedingungen einer Michael-Addition^{2,3)} ein Tetrahydroindolizin **3a**, das durch sein UV-Spektrum (drei für den Dihydropyridinteil typische⁴⁾ Banden bei 445, 355 und 245 nm) eindeutig gekennzeichnet ist. Es steht mit der ringoffenen Form **4a**, die als Perchlorat charakterisiert werden kann, wohl über das Pyridinium-Betain daraus, im Gleichgewicht. Mit 2 N NaOH/Methylenchlorid entsteht aus dem Perchlorat von **4a** über das Betain wieder **3a** zurück.

Ein Tetrahydroindolizin als Primärprodukt der Reaktion zwischen 1-Phenacylpyridiniumbromid und Acrylonitril hatten wir bereits früher⁵⁾ nachgewiesen, doch wurde die Möglichkeit einer Ringöffnung mit Säuren nicht untersucht.

Das Pyridiniumsalz mit dem Kation **4a**, ein verkapptes β , γ -ungesättigtes Keton, gibt beim Schmelzen mit Zinkchlorid bei etwa 180 °C 1,3-Diphenylnaphthalin (**6**)⁶⁻⁸⁾, wobei **5a** Zwischenprodukt sein dürfte.

Sehr günstig lassen sich die durch die Reaktionsfolge **1** bis **6** dargetanen Schritte mit 1-(9-Fluorenyl)pyridinium- und 2-(9-Fluorenyl)isochinoliniumbromid (**7**, **8**)^{9,10)} durch-



	a	b	c	d	e	f
>R	$\text{>CH-C(=O)-C}_6\text{H}_5$					>C(CN)=CN

führen. Mit den Alkenen Benzylidenacetophenon (2a), 2-Benzyliden-1-indanon (2b) und -1-tetralon (2c) werden die 3a, 4a und 5a entsprechenden Stadien 9–13 durchlaufen.

Da die Verbindungen 9–12 uns zumeist nur als Zwischenprodukte dienen, haben wir auf die Feststellung, ob im Einzelfall die eine oder andere Form vorliegt, öfter verzichtet. Wir bezeichnen diese Vorstufen dann, ohne Festlegung im einzelnen, als Michael-Addukte. Allgemein ist in der Isochinolin-Reihe die Tetrahydroindolizin-Form 9 begünstigter als in der Pyridin-Reihe. Der Grund liegt in der größeren Positivierung der 1-Stellung im Isochinolinium-Kation, die sie einem nucleophilen Angriff leichter zugänglich macht als die 2-Stellung im Pyridinium-Kation¹¹). Dieser Gesichtspunkt gilt

allgemein für das Verhalten und den Vergleich zwischen der Isochinolinium- und der Pyridinium-Reihe. Die gelben Tetrahydroindolizine **9b–e** sind übrigens Monoaza-dispiro-Verbindungen. Die Tetrahydroindolizine **9a–e** und **10a–e** liefern mit heißem Bromwasserstoff/Eisessig die β,γ -ungesättigten Fluorenylidenketone **13a–e**. Es erfolgt wohl zunächst Ringöffnung zu den Cyclimoniumsalzen **11/12**, die sofort Pyridin bzw. Isochinolin abspalten.

Die Konstitution der Fluorenylidenketone **13**, insbesondere die Lage der Doppelbindung, ist durch das ^1H -NMR-Spektrum gesichert. Durch die β,γ -Doppelbindung ist der Phenylsubstituent nämlich in der Weise fixiert, daß das 1'-H-Atom im Fluorenylidenkern in den abschirmenden Anisotropiebereich dieses Substituenten gerät. Dadurch ergibt sich eine Hochfeldverschiebung des 1'-H-Signals aus dem Aromatenbereich heraus. Die Fluorenylverbindungen **14** zeigen diesen Effekt nicht. Fluorenylidenketone **13** hat zuerst Schönberg¹²⁾ auf anderem Wege dargestellt.

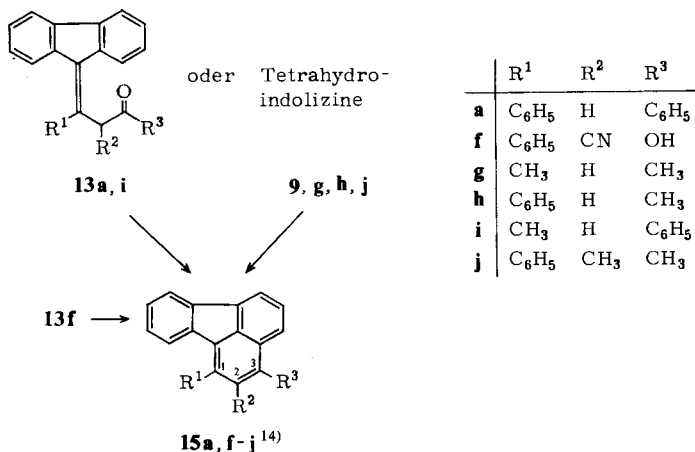
Die Michael-Addukte aus Fluorenylpyridiniumbromid **7** mit 2-Benzyliden-1,3-indandion (**2d**) sowie -1(2*H*)-acenaphthylenon (**2e**) spalten unter den Bedingungen ihrer Bildung spontan Pyridin ab zu den Fluorenylverbindungen **14d** und **e**. Ebenso verhalten sich die im exp. Teil nicht berücksichtigten Michael-Addukte aus **7** mit Benzyliden-acetylaceton und -benzoylaceton sowie aus Ethyliden-acetylaceton¹⁾. Die bei spontaner Abspaltung des Heterocyclus stets entstehenden Fluorenylverbindungen **14** gehen mit heißem Bromwasserstoff/Eisessig in die Fluorenyliden-Derivate **13** über; allein sie wurden für die Cyclisierung (s. weiter unten) herangezogen. Im Gegensatz zu den Addukten aus **7** mit **2d** und **e** sind die aus dem Isochinoliniumsalz **8** beständig. Diese Tetrahydroindolizine **10d** und **e** geben sogar mit kaltem Bromwasserstoff/Eisessig stabile Salze, die aber in der Hitze in die Fluorenyliden-Derivate **13d** und **e** übergehen.

Bei der Michael-Reaktion von **7** mit Benzylidenmalononitril (**2f**) werden weder das Tetrahydroindolizin (**9f**) noch das Pyridiniumsalz (**11f**) gebildet: die Nucleophilie der Gruppe $\text{CH}(\text{CN})_2$ ist zu schwach; man erhält nur **13f**. Dagegen entsteht aus dem Isochinoliniumsalz **8** mit Malononitril glatt das Tetrahydroindolizin **10**, weil die Nucleophilie von $\text{CH}(\text{CN})_2$ gegenüber der 1-Stellung des Isochinolinkerns ausreicht. Beim Erhitzen von **10** in Dimethylformamid entsteht unter Abspaltung von Isochinolin **13f**.

Die Fluorenylidenverbindung **13f** läßt sich sowohl mit Natriummethylatlösung als bemerkenswerterweise – und nur hier – auch mit Bromwasserstoff/Eisessig in die Fluorenylverbindung **14f** umlagern. Es setzt sich in diesem Fall also das Konjugationsbestreben der Doppelbindung mit den beiden Nitrilgruppen durch. In heißem Acetonitril allein, ohne Katalysator, ist **13f** beständig.

Die Zinkchloridschmelze β,γ -ungesättigter Ketone der Art **5a** bzw. seiner Vorprodukte **3a** und **4a**, aber auch die der Ketone **13a** bis **f**, läßt sich zu einer übersichtlichen und meist ergiebigen Darstellung aromatischer Bi- und Polycyclen heranziehen. Die Cyclisierung von Ketonen der Art **13**, von Fluorenyliden-Derivaten also, führt, meist recht glatt, zu substituierten Fluoranthenen **15**, die bisher nur umständlich zugänglich waren¹³⁾.

Ist der Substituent R^3 in **13** eine Methylgruppe, so wird der elektrophile Angriff auf die 8-Stellung des Fluorenkerns so begünstigt, daß sich der Ringschluß schon mit Bromwasserstoff/Eisessig in der Hitze statt mit Zinkchlorid durchführen läßt; so bei **13g, h, j**.



Das Fluoranthen **15h** entsteht so unmittelbar durch Kochen des Michael-Adduktes aus **7** mit Benzylidenacetylaceton in Bromwasserstoff/Eisessig. Wie oben bei Bildung von **14d–f** beschrieben, wird auch hier infolge spontaner Abspaltung von Pyridin sowie einer Acetylgruppe die Fluorenylverbindung der Art **14'** erhalten. Säurebehandlung bewirkt Umlagerung in das Fluorenyliden-Derivat **13h** und weiterhin Ringschluß zu **15h**. Das gleiche Fluoranthen erhält man einfacher aus **7** mit Benzylidenacetone. Die Bildung des Fluoranthens **15i** hingegen, mit der zu **15h** inversen Stellung der Substituenten, erfordert die Isolierung des aus **7** mit Ethylidenacetophenon erhaltenen Fluorenyliden-Derivats **13i**, das dann mit Zinkchlorid bei 200°C zu **15i** kondensiert wird; die Ausbeute beträgt nur 12%. Elektronen-ziehende Substituenten erschweren den Ringschluß; so bei der Synthese des Fluoranthens mit dem 4-Pyridylrest in 1- und dem Phenylrest in 3-Stellung von **15**, das erst bei 210°C im Bombenrohr, dann allerdings mit 80proz. Ausbeute, zu erhalten ist; oder bei dem Fluoranthen mit dem *o*-Nitrophenylrest in 1- und dem Methylrest in 3-Stellung, das nur in einer Rohausbeute von 36% zu erhalten war¹⁾. – Oft ist die Säulenchromatographie das beste Verfahren zur Reinigung. Das Fluoranthen **15f** wurde aus **13f** durch Zinkchloridschmelze erhalten, Es entstand dabei nicht die 3-Aminoverbindung, sondern, wohl über das Imin, das bereits bei Tageslicht grün fluoreszierende Phenol **15f** in sehr guter Ausbeute.

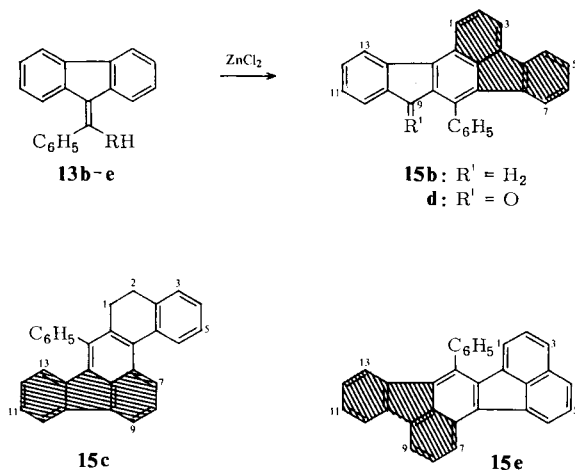
Die Fluorenylidenverbindung **13** mit R¹ = C₆H₅, R² = H, R³ = CO₂H – hergestellt aus dem Additionsprodukt von **7** mit Zimtsäure-ethylester durch Einwirkung von Bromwasserstoff/Eisessig – konnte nicht zu einem 3-Hydroxyfluoranthene cyclisiert werden, weil Decarboxylierung zu 1-(9-Fluorenyliden)-1-phenylethan eintrat¹⁾.

Über ähnliche Mißerfolge wurde bereits in der Literatur¹⁵⁾ berichtet. Es wurden daher die leicht erhältlichen Michael-Addukte aus **7** mit ungesättigten Estern¹⁾ vorerst nicht näher untersucht.

Fluoranthene **15** fluoreszieren gelbgrün, in Lösung hellblau. Sie sind thermisch sehr stabil und bilden „Pikrate“.

Auch höher kondensierte Fluoranthene sind nach unserer Methode leicht erhältlich. So entsteht aus **7** und 2-Benzyliden-1-indanon (**2b**) ein Tetrahydroindolizin **9b** (ein

Dispiran), das mit Bromwasserstoff/Eisessig das Fluorenylidenketon **13b** liefert. Zinkchloridschmelze führt zum Indenofluoranthren **15b**. Analog wird aus **7** und 2-Benzyliden-1-tetralon (**2c**) das Dihydronaphthofluoranthren **15c** aufgebaut. Aus den Fluorenyliden-Derivaten **13d** und **e**, die nicht isoliert zu werden brauchen, erhält man mit Zinkchlorid bei 200–210°C ohne Schwierigkeit die Indenono- und Acenaphthofluoranthene **15d** und **e**. Im letzteren, mit sieben kondensierten Ringen, kann man zwei ineinander gestellte Fluoranthene sehen, die den mittleren, den Phenylring tragenden Sechsring gemeinsam haben. Das aus **7** beziehungsweise **13** stammende Fluorensystem ist in **15b–e** schraffiert gezeichnet. Die diesen Verbindungen zugrunde liegenden Ringsysteme waren bisher anscheinend nicht bekannt.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Frau I. Fernhomberg sowie den Herren R. Schmidt, G. Luhofer und C.-L. Voss für ihre Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Apparat nach Tottoli, Fa. Büchi. — Analysen: Verbrennungsapparatur Micro U der Fa. Heraeus. — UV-Spektren: Beckman-Spektrometer MK XVII. — IR: Gerät Perkin-Elmer 225. — ¹H-NMR: Varian A 60, TMS als innerer Standard, δ -Skala. — Wenn nichts anderes vermerkt, handelt es sich bei „Bromwasserstoff“ um eine 48proz. wäßrige Lösung.

1-Benzoyl-2,3-diphenyl-1,2,3,8a-tetrahydroindolizin (**3a**): 2.42 g 1-Benzylpyridiniumbromid (**1**), dargestellt nach Lit.^[10], und 2.08 g Benzylidenacetophenon (**2a**) (je 10 mmol) in 10 ml Dimethylformamid werden unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0.26 g Natrium (11 mmol) in 3 ml Methanol versetzt. Nach 0.5 h werden zur Vervollständigung der Kristallisation 10 ml Wasser zugegeben. Das Rohprodukt (2.0 g) wird in der erforderlichen Menge Methylenchlorid gelöst und mit der gleichen Menge Methanol gefällt: 1.80 g (48%) sattgelbe Kristalle vom Schmp. 135–141°C (Zers.).

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 445 (4.47), 355 (4.84), 245 nm (5.08). — IR (KI): 1674 (C=O), 1630 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.90–7.07 (m, arom. H), 5.93 (d, J = 6.5 Hz;

5-H), 5.83 (dd, $J = 10.0, 6.0$ Hz; 7-H), 5.32 – 4.52 (m, 1-, 2-, 3-, 6-, 8-H), 3.67 (dd, $J = 10.0, 8.5$ Hz; 8a-H).

$C_{27}H_{23}NO$ (377.4) Ber. C 85.91 H 6.14 N 3.71 Gef. C 85.89 H 6.07 N 3.81

1-(4-Oxo-1,2,4-triphenylbutyl)pyridiniumchlorid (4a-Chlorid): 3.77 g **3a** (10 mmol) werden in einem Gemisch aus 10 ml Ethylenglycol, 10 g wasserfreiem Zinkchlorid und 1 ml Eisessig 2 h bei 120°C gehalten. Zur heißen Lösung werden 20 ml 2 N HCl gegeben; nach Abkühlen saugt man hellbraune Kristalle ab, die aus Acetonitril/Dimethylformamid (5:1) 3.30 g (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 170°C liefern.

4a-Perchlorat: Das Chlorid von **4** wird in DMF heiß gelöst. Dann wird mit 2 N HClO₄ gefällt; aus Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 111°C. – IR (KI): 1683 (C=O), 1630 (C=C) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 9.31$ (d, $J = 5.5$ Hz; Py-H^a), 8.63–6.95 (m, Py-H ^{β,γ} arom. H), 6.47 (d, $J = 12.0$ Hz; 1-H), 4.88 (ddd, $J = 12.0, 8.0, 4.5$ Hz; 2-H), 3.82 (dd, $J = 17.5, 8.0$ Hz; 3-H^a), 3.15 (dd, $J = 17.5, 4.5$ Hz; 3-H^b). – UV (CH₂Cl): λ_{\max} (lg ϵ) = 249 nm (5.15).

$[C_{27}H_{24}NO]ClO_4$ (477.9) Ber. C 67.85 H 5.06 N 2.93 Gef. C 67.65 H 5.03 N 2.79

Umwandlung von 4a-Chlorid in 3a: Die Suspension von 0.83 g **4a-Chlorid** (2 mmol) in 5 ml 2 N NaOH wird mit 10 ml CH₂Cl₂ unter Eiskühlung gerührt, bis, in wenigen min, alles klar gelöst ist. Die organische Phase wird abgetrennt, auf etwa 4–5 ml eingengt und mit Methanol versetzt: 0.60 g gelbe Kristalle (80%); sie sind identisch mit **3a** (IR-Spektrum).

1,3-Diphenylnaphthalin (6): 2.07 g **4a-Chlorid** werden gut mit 2.0 g wasserfreiem Zinkchlorid vermischt und 2.5 h bei 200°C in der Schmelze gehalten. Nach Abkühlen wird mit 20 ml 2 N HCl aufgeköcht und mit Ether extrahiert; aus diesem bleiben 1.12 g (80%) praktisch reines Produkt, das aus Ethanol (evtl. unter Zusatz von Essigester) umkristallisiert werden kann. Schmp. 77–78°C⁶¹. Das IR-Spektrum stimmt mit dem publizierten¹⁷⁾ überein. – ¹H-NMR: $\delta = 7.21$ –8.07 (m).

1-(9-Fluorenyl)pyridiniumbromid (7) wurde nach Lit.¹⁸⁾, *2-(9-Fluorenyl)isochinoliniumbromid (8)* nach Lit.¹⁹⁾ dargestellt.

1'-Benzoyl-1',8a'-dihydro-2'-phenylspiro [9H-fluoren-9,3' (2'H)-indolizin] (9a): 3.24 g 1-(9-Fluorenyl)pyridiniumbromid (**7**) und 2.08 g **2a** (je 10 mmol) in 15 ml Methanol werden mit 10 ml N KOH versetzt. Nach einigen min wird das Kristallisat abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und in Aceton (ca. 50 ml) heiß gelöst; 20 ml Wasser fällen aus der heißen Lösung 4.05 g (90%) gelbe Kristalle vom Schmp. 130–131°C (Zers.).

UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 450, (4.63), 357 (4.87), 265 nm (5.01). – IR (KI): 1662 (C=O), 1625 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.38$ –8.22 (m, arom. H, 18H), 5.92 (dd, $J = 5.5$ u. 9.5 Hz, 7'-H, 1 H), 4.42–5.58 (m, 1'-, 2'-, 5'-, 6'-, 8'-, 8a'-H, 6H).

$C_{33}H_{25}NO$ (451.5) Ber. C 87.78 H 5.58 N 3.10 Gef. C 87.66 H 5.51 N 3.13

1'-Benzoyl-1',10b'-dihydro-2'-phenylspiro[9H-fluoren-9,3' (2'H)-pyrrolo[2,1-a]isochinolin] (10a): 1.87 g 2-(9-Fluorenyl)isochinoliniumbromid (**8**) und 1.04 g **2a** (je 5 mmol) in 15 ml Methanol werden mit 5 ml methanolischer N KOH versetzt; nach einigen min wird das Kristallisat abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man fällt aus heißem Pyridin mit Methanol: 1.85 g (73%) kräftig gelbe Kristalle vom Schmp. 216°C. – IR (KI): 1668 (C=O), 1610 cm⁻¹ (C=C).

$C_{37}H_{27}NO$ (501.6) Ber. C 88.59 H 5.43 N 2.79 Gef. C 88.23 H 5.20 N 3.04

2'-Phenylspiro[9H-fluoren-9,3' (2'H)-indolizin-1' (8a'H),2''-indan]-1''-on (9b): Analog **9a** aus 3.24 g **7** und 2.2 g 2-Benzyliden-1-indanon (**2b**) in 15 ml Methanol durch Zutropfen von 5 ml 2 N KOH unter Rühren bei 20°C innerhalb von 1/2 h erhalten; 4.4 g (95%) Rohprodukt. Gelbe Stäbchen aus 12 Tln. Ethanol/Aceton. Schmp. 120–128°C (Zers.).

$C_{34}H_{25}NO$ (463.6) Ber. C 88.02 H 5.70 N 2.93 Gef. C 87.61 H 5.54 N 2.96

2'-Phenyl-3'',4''-dihydrodispiro[9H-fluoren-9,3'(2'H)-indolizin-1'(8a'H),2''(1''H)-naphthalin]-1''-on (9c): 3.24 g **7** und 2.34 g (10 mmol) 2-Benzyliden-1-tetralon (**2c**)²⁰ werden heiß in 40 ml Methanol gelöst und, wenn das Benzylidentetralon gerade wieder auszukristallisieren beginnt, auf einmal unter Rühren mit 5 ml 2 N methanol. KOH versetzt: 4.3 g (90%) Rohprodukt. Aus Ethanol/Ether (1:1) (vorübergehend tiefblaue Lösung durch das Radikal aus Fluorenylpyridiniumsalz¹⁰): gelbe Stäbchen vom Schmp. 115–120°C; Schmelze tiefblau.

2'-Phenyldispiro[9H-fluoren-9,3'(2'H)-pyrrolo[2,1-a]isochinolin-1'(10b'H),2''-indan]-1'',3''-dion (10d): 2.05 g (5 mmol) **8** (Dihydrat) und 1.17 g 2-Benzyliden-1,3-indandion (**2d**) läßt man in 50 ml Methanol mit 5 ml 2 N methanol. KOH 2 h bei 20°C stehen: 2.16 g (82%) Rohprodukt; man nimmt in 6 Teilen Pyridin auf und fällt mit Methanol gelbe Kristalle vom Schmp. 130–135°C (Zers.).

$C_{38}H_{25}NO_2$ (527.6) Ber. N 2.65 Gef. N 2.70

Die Substanz färbt sich beim Stehenlassen im Licht braun, im Dunkeln ist sie längere Zeit haltbar.

2'-Phenyldispiro[9H-fluoren-9,3'(2'H)-pyrrolo[2,1-a]isochinolin-1'(10b'H),1''(2''H)-acenaphthylen]-2''-on (10e): Die heiße Lösung von 0.82 g **8** und 0.51 g (je 2 mmol) 2-Benzyliden-1(2H)-acenaphthylenon (**2e**) in 20 ml Methanol wird beim Erkalten mit 1 ml 2 N methanol. KOH versetzt; nach Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton 1.0 g (91%). Umfällen aus 14 Teilen Pyridin und 20 Teilen Methanol. Prismen vom Schmp. 200–202°C (Zers.).

$C_{41}H_{27}NO$ (549.7) Ber. N 2.55 Gef. N 2.85

Das Tetrahydroindolizin **10e** löst sich in kaltem Bromwasserstoff/Eisessig; daraus fallen farblose Prismen des Bromids **12e** aus, Schmp. 198–199°C.

$[C_{41}H_{28}NO]Br$ (630.6) Ber. N 2.22 Gef. N 2.50

Schon beim Umkristallisieren aus Eisessig tritt teilweise Abspaltung von Isochinolinhydrobromid ein.

1',10b'-Dihydro-2'-phenylspiro[9H-fluoren-9,3'(2'H)-pyrrolo[2,1-a]isochinolin]-1',1'-dicarbonitril (10f): 3.74 g **8** und 1.54 g Benzylidenmalononitril (**2f**) (je 10 mmol) werden in 20 ml Methanol mit 5 ml 2 N methanol. KOH versetzt. Nach 1/2 h wird der fast farblose Niederschlag abgesaugt. Lösen in 50 ml heißem Aceton/DMSO (3:1) und Füllen mit Wasser liefert 3.30 g (72%) kräftig gelbe Kristalle vom Schmp. 143–144°C.

IR (Kl): 2250 (C≡N), 1615 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.89–8.08 (m, arom. H), 6.31, (s, 2'-H, 1 H), 5.27 u. 5.51 (je d, J = 7.5 Hz, 5'- u. 6'-H, 2 H).

$C_{32}H_{21}N_3$ (447.5) Ber. C 85.88 H 4.73 N 9.39 Gef. C 85.92 H 4.69 N 9.29

3-(9-Fluorenyliden)-1,3-diphenyl-1-propanon (13a): 2.26 g (5 mmol) **9a** werden in 15 ml Bromwasserstoff/Eisessig (1:1) 1/2 h unter Rückfluß gekocht. Die Kristallisation wird durch Zugabe von 20 ml Methanol vervollständigt. Man erhält 1.58 g (85%) farblose Kristalle, die nach Umfällen aus Pyridin mit Methanol bei 204–205°C schmelzen.

IR (Kl): 1676 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: ([D₆]Dimethylsulfoxid): δ = 8.16–6.18 (m, arom. H, außer 1'-H), 6.19 (d, J = 7.5 Hz, 1'-H), 4.93 (s, 2-H).

$C_{28}H_{20}O$ (372.4) Ber. C 90.29 H 5.41 Gef. C 90.30 H 5.30

Aus **12a** erhält man nach dieser Methode ebenfalls **13a**.

2-(9-Fluorenylidenphenylmethyl)-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (13b): 2.32 g **9b** (5 mmol) werden mit 30 ml Bromwasserstoff/Eisessig (1:1) 1 h unter Rückfluß gekocht. Man vervollständigt die Kristallisation durch Zusatz von 40 ml Methanol und erhält 1.45 g (75%) farblose Prismen aus Eisessig (mit Aktivkohle) vom Schmp. 179–182°C.

IR (KI): 1685 (C=O), 1625 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.5 (m, OH, 1 H), 6.4–7.6 (m, arom. H, 17 H), 3.50 (s, CH_2 , 2 H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}$ (384.5) Ber. C 90.57 H 5.25 Gef. C 90.70 H 5.21

2-(9-Fluorenylidenphenylmethyl)-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalinon (**13c**): Darstellung analog der von **13b**; Ausb. (roh) 93%. Man löst in 2 Teilen heißem Pyridin und fällt mit 5 Teilen Methanol; dann wird aus Methanol umkristallisiert. 1.5 g (75%) farblose, würfelförmige Prismen. Schmp. 204°C.

IR (KI): 1670 (C=O), 1600 (C=C) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.8–8.3 (m, arom. H, 16 H), 6.05 (d, J = 8 Hz, 1'-H, 1 H), 4.80–5.15 (m, COCH, 1 H), 2.8–3.3 (m, Benzyl- CH_2 , 2 H), 1.8–2.4 (m, CH_2 , 2 H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}$ (398.5) Ber. C 90.45 H 5.53 Gef. C 90.28 H 5.45

Die Substanz gibt mit Toluol/Piperidin in der Kälte eine in der Hitze reversibel verschwindende violettrote Farbe.

2-(9-Fluorenylidenphenylmethyl)-1H-inden-1,3(2H)-dion (**13d**): a) 2.64 g (5 mmol) **10d** werden mit 35 ml 42proz. Bromwasserstoff/Eisessig (1:1) 1 h erhitzt; nach Stehenlassen über Nacht bei 0°C werden 1.56 g (79%) abfiltriert und aus Pyridin/Methanol umgefällt. Schwach gelbe Prismen, Schmp. 176–178°C.

b) Aus der Fluorenylverbindung **14d** durch 1/2 h Kochen mit HBr/HOAc, dann Umkristallisieren aus Eisessig. Die Substanz ist mit der unter a) gewonnenen identisch.

IR (KI): 1730, 1690 (C=O), 1615, 1590 (C=C) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 6.3–8.0 (m, arom. H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (398.5) Ber. C 87.40 H 4.56 Gef. C 86.90 H 4.67

2-(9-Fluorenylidenphenylmethyl)-1(2H)-acenaphthylenon (**13e**): a) 0.21 g (0.5 mmol) **10e** werden mit 4 ml Bromwasserstoff/Eisessig (1:1) 1 h gekocht. Das ausgeschiedene Öl erstarrt beim Erkalten zu Kristallen (0.2 g, 95%), die aus Dimethylformamid und Methanol umgefällt werden. Schmp. 161–162°C.

b) 0.63 g (1 mmol) **14e** werden mit 9 ml Bromwasserstoff/Eisessig (1:1) 1.5 h gekocht. Man erhält nach dem Erkalten 0.41 g (97%) Kristalle, die nach Umkristallisieren aus 5 Teilen Eisessig fast farblose Prismen vom Schmp. 161–162°C liefern. Die Substanz ist mit der unter a) gewonnenen identisch.

IR (KI): 1700 (C=O), 1620 (C=C) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 4.90–6.75 (m, arom. H), 4.20 (d, J = 7 Hz, 1'-H, 1 H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}$ (420.5) Ber. C 91.40 H 4.79 Gef. C 91.29 H 5.01

Eine Lösung von **13e** in Toluol/Piperidin ist in der Kälte rotviolett, in der Hitze farblos: „Schönberg-Phänomen“ s. Lit.¹²⁾

(9-Fluorenylidenphenylmethyl)malononitril (**13f**): a) 3.24 g **7** und 1.54 g Benzylidenmalononitril (**2f**) (je 10 mmol) werden bei 20°C in 20 ml Methanol mit 5 ml methanolischer 2 N KOH versetzt. Nach einigen min wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach Trocknen i. Vak. aus heißem Dimethylformamid mit Methanol gefällt: 2.71 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 236–239°C.

UV (0.01 N methanol. HCl): λ_{max} (lg ϵ) = 209 (5.52), 232 (5.34), 238 (5.35), 273 (5.00), 281 nm (4.97). — IR (KI): 2240 cm^{-1} (C \equiv N). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid): δ = 7.00–8.21 (m, arom. H, außer 1'-H), 6.31 (d, J = 7.5 Hz, 1'-H), 5.06 (s, 1-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (318.4) Ber. C 86.77 H 4.43 N 8.80 Gef. C 86.56 H 4.32 N 8.90

b) Aus **10f** erhält man durch Kochen in Dimethylformamid in 0.5 h ebenfalls **13f**. Man fällt zum Schluß mit Wasser und reinigt wie oben (50% Ausb.); Schmp. und Misch.-Schmp. 236–239°C. — Anion **13f**: UV (0.01 N methanol. NaOCH_3): λ_{max} (lg ϵ) = 230 (5.24), 238 (5.2), 273 (4.98), 281 nm (4.95).

3-(9-Fluorenyliden)-1-phenyl-1-butanon (13i): 3.24 g (10 mmol) 1-(9-Fluorenyl)pyridiniumbromid (7-Bromid) und 1.46 g (10 mmol) Ethylidenacetophenon werden in 10 ml Methanol mit 10 ml 1 N methanol. KOH versetzt: Nach 1 stdg. Rühren wird durch Zusatz der gleichen Menge Wasser die Fällung vervollständigt, auf 0°C abgekühlt und anschließend dekantiert. Der Rückstand wird in 30 ml Bromwasserstoff/Eisessig 15 min unter Rückfluß erwärmt. Man saugt das ausgefallene Kristallisat ab und kristallisiert aus Ethanol um. 2.2 g (70%) stark verfilzte Nadeln vom Schmp. 161–162°C.

IR (KI): 1690 (C=O), 1630 (C=C) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.23–8.12 (m, arom. H, 13 H), 4.60 (s, CH_2 , 2 H), 2.53 (s, CH_3 , 3 H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$ (310.4) Ber. C 89.00 H 5.85 Gef. C 89.07 H 6.08

2-(9-Fluorenylphenylmethyl)-1 H-inden-1,3(2 H)-dion (14d): Zu einer heißen Lösung von 3.24 g 1-(9-Fluorenyl)pyridiniumbromid (7-Bromid) und 2.34 g (je 10 mmol) 2-Benzyliden-1,3-indandion (2d) in 150 ml Methanol werden 10 ml 2 N methanol. KOH gegeben. Nach 1 stdg. Rühren wird mit der gleichen Menge Wasser versetzt und auf 0°C abgekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wird aus Dimethylformamid umkristallisiert und mit Aceton gewaschen: 3.2 g (80%) farblose, längliche Prismen, Schmp. 224–226°C.

IR (KI): 1730, 1700 (C=O), 1600 (C=C) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.00–8.15 (m, arom. H), 4.95 (s, Fluorenyl-9-H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (398.5) Ber. C 87.40 H 4.56 Gef. C 87.06 H 4.62

Ein Tetrahydroindolizin vom Typ 9 konnte unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Mit alkoholischer KOH gibt die Substanz keine Farbreaktion.

2-(9-Fluorenylphenylmethyl)-1(2 H)-acenaphthylenon (14e): Aus 1.62 g 7 und 1.28 g (je 5 mmol) 2e entsteht, wie für 14d beschrieben (jedoch mit 2.5 ml 2 N methanol. KOH), ein brauner Niederschlag, der aus Dimethylformamid und wenig Methanol umkristallisiert wird: 1.9 g (90%) farblose Nadeln, Schmp. 248–251°C.

IR (KI): 1700 (C=O), 1605 (C=C) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]\text{Pyridin}$): δ = 7.05–7.90 (m, arom. H), 4.80 (s, Fluorenyl-9-H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}$ (420.5) Ber. C 91.40 H 4.79 Gef. C 90.97 H 4.86

(9-Fluorenylphenylmethyl)malononitril (14f): a) Protonenkatalysierte Umlagerung: 0.64 g 13f (2 mmol) werden in Bromwasserstoff/Eisessig (1:1) 0.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird das Kristallisat abgesaugt und aus Acetonitril/Methanol (1:1) umkristallisiert. 0.39 g (61%) farblose Kristalle vom Schmp. 188–190°C.

UV (0.01 N methanol. HCl): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 222 (5.23), 229 (5.10), 256 (5.20), 263 (5.24), 272 (5.15), 288 (4.87), 299 nm (4.81). – IR (KI): 2220 (C \equiv N), 1580 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 8.24–6.78 (m, arom. H), 5.67 (s, 9-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (318.4) Ber. C 86.77 H 4.43 N 8.80 Gef. C 86.61 H 4.43 N 8.80

Setzt man in gleicher Weise das Tetrahydroindolizin 10f ein, so erhält man in 50proz. Ausb. ebenfalls 14f.

b) Umlagerung über das Anion: 0.64 g 13f (2 mmol) werden in 5 ml Acetonitril mit einer Lösung von 0.10 g Natrium in 1 ml Methanol 2 h unter Rückfluß gekocht. Aus der tiefroten Lösung saugt man nach Zugabe von 5 ml 2 N HCl farblose Kristalle ab, die nach Umfällen aus Dimethylformamid/Methanol 0.45 g (70%) 14f geben; Schmp. und Misch.-Schmp. 188–190°C.

UV (0.01 N methanol. NaOCH_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 224 (5.21), 230 (5.21), 250 (5.45), 272 (5.02), 288 (4.88), 442 nm (4.95).

1,3-Diphenylfluoranthene (15a): 0.75 g 13a (2 mmol) werden mit 1.0 g wasserfreiem Zinkchlorid 1 h bei 220°C in der Schmelze gehalten. Nach Abkühlen wird mit 5 ml 2 N HCl aufgekocht und

mit Ether extrahiert. Das daraus hinterbleibende, gelbrote Öl wird in Essigester heiß gelöst; auf Zusatz der doppelten Menge Methanol kommen 0.53 g (75%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 167–169°C (Lit²¹) 158–160°C).

IR (KI): 3000–3080, 1590, 1480, 1420, 890, 740–790, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.98–8.00 (m, arom. H).

C₂₈H₁₈ (354.5) Ber. C 94.89 H 5.12 Gef. C 95.03 H 5.31

Blaue Fluoreszenz in alkohol. Lösung; blaßgrüne Fluoreszenz der Kristalle. — *Pikrat*: gelbe Nadeln aus Ethanol vom Schmp. 166–168°C.

8-Phenyl-9H-indeno[2,1-b]fluoranthen (15b): 1.92 g (5 mmol) **13b** werden mit 4.0 g Zinkchlorid 2.5 h bei 210°C geschmolzen. Nach Abkühlen wird mit 20 ml 2 N HCl aufgekocht, mit Chloroform extrahiert und an Al₂O₃ (neutral) chromatographiert. Die schneller laufende, gelbrote Fraktion hinterläßt 1.28 g (70%) Kristallisat. Aus Pyridin/Methanol wird umgefällt: Gelbe Polyeder vom Schmp. 166–171°C. In Lösung (CHCl₃) zeigt **15b** eine türkisfarbene Fluoreszenz.

IR (KI): 3020–3080, 2920, 1605, 1465, 1445, 1410, 1300, 770, 720, 705, 610 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.27–8.03 (m, arom. H, 16H), 3.10 (s, 9-H, 2H).

C₂₉H₁₈ (366.5) Ber. C 95.05 H 4.95 Gef. C 94.69 H 5.02

1,2-Dihydro-14-phenylnaphtho[2,1-b]fluoranthen (15c): 0.80 g (2 mmol) **13c** werden mit 4 g ZnCl₂ 2 h bei 200°C geschmolzen und wie vorstehend aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Eisessig 0.55 g (70%) gelbe Nadeln vom Schmp. 230–232°C. In Lösung (CHCl₃) zeigt **15c** türkisfarbene Fluoreszenz.

IR (KI): 3060, 3030, 2960, 2900, 1600, 1445, 1410, 790, 760, 700, 680 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.00–7.95 (m, arom. H, 16H), 2.15 (s, 1- und 2-H, 4H).

C₃₀H₂₀ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.62 H 5.30

8-Phenyl-9H-indeno[2,1-b]fluoranthen-9-on (15d): 0.80 g (2 mmol) **13d** werden mit 4 g Zinkchlorid verrieben und 1 h auf 200°C erhitzt. Anschließend wird mit 25 ml verd. Salzsäure aufgekocht und mit CHCl₃ extrahiert. Man verdampft das CHCl₃ und kristallisiert den Rückstand aus Eisessig um; 0.30 g (40%) gelbrote Blättchen vom Schmp. 251–253°C. In Lösung (CHCl₃) zeigt **15d** eine gelbrote Fluoreszenz.

IR (KI): 3020–3070, 1655, 1630, 1600, 1480, 1370, 1290, 765, 735, 680 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₅]Nitrobenzol): δ = 6.10–7.70 (m, arom. H).

C₂₉H₁₆O (380.4) Ber. C 91.55 H 4.23 Gef. C 91.08 H 4.42

14-Phenylacenaphtho[1,2-b]fluoranthen (15e): 0.84 g (2 mmol) **13e** werden mit 4 g Zinkchlorid 2 h auf 210°C erhitzt und wie für **13b** beschrieben aufgearbeitet. Aus Dimethylformamid/Methanol wird umgefällt: 0.66 g (82%) gelbrote Prismen, Schmp. 161–163°C. In Lösung (CHCl₃) zeigt **15e** eine gelbgrüne Fluoreszenz.

IR (KI): 3020–3080, 2220, 1620, 1595, 1490, 1450, 1415, 1390, 1240, 1020, 785, 760, 710 cm⁻¹. – δ = 6.45–8.45 (m, arom. H).

C₃₂H₁₈ (402.5) Ber. C 95.49 H 4.51 Gef. C 94.98 H 4.48

3-Hydroxy-1-phenyl-2-fluoranthencarbonitril (15f): 0.96 g (3 mmol) **13f** werden gut mit 10 g Zinkchlorid verrieben und nach Zusatz von ca. 10 Tropfen Wasser 2 h auf 160°C erhitzt. Man kocht mit verd. Salzsäure aus: 0.93 g (97%) gelber Rückstand, der aus Dimethylformamid mit Methanol gefällt wird: 0.80 g (84%) gelbe, rautenförmige Prismen vom Schmp. 280–290°C. Gelbgrüne Fluoreszenz der Kristalle; die methanol. Lösung fluoresziert hellblau; setzt man ihr KOH hinzu, so fluoresziert sie bereits bei Tageslicht gelbgrün.

IR (KI): 3020–3080, 2220, 1620, 1595, 1490, 1450, 1415, 1390, 1240, 1020, 785, 760, 710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.95–6.60 (m, arom. H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{NO}$ (319.4) Ber. C 86.47 H 4.10 N 4.38 Gef. C 86.12 H 4.09 N 4.68

1,3-Dimethylfluoranthen (15g): 4.5 g (14 mmol) **7** und 1.75 g Ethylidenaceton werden in 10 ml Methanol mit 14 ml 1 N methanol. KOH versetzt. Nach 1 h Rühren wird mit der gleichen Menge Wasser versetzt, um die Fällung zu vervollständigen. Vom Niederschlag wird dekantiert und mit 50 ml Bromwasserstoff/Eisessig (1:1) 2 h unter Rückfluß erwärmt. Man saugt nach Zugabe von 50 ml Wasser ab. Aus Ethanol (Aktivkohle!) 385 g (12%) gelbe Prismen vom Schmp. 115–117°C.

IR (KI): 3060, 2940, 2920, 1610, 1495, 1450, 1430, 1375, 875, 870, 780, 750, 650 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.24–8.03 (m, arom. H, 8H) 2.76 u. 2.84 (s, $2 \times \text{CH}_3$, 6H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (230.3) Ber. C 93.88 H 6.13 Gef. C 93.51 H 6.02

3-Methyl-1-phenylfluoranthen (15h): 1.62 g **7** und 0.73 g (je 5 mmol) Benzylidenaceton in 5 ml Methanol werden mit 5 ml 1 N methanol. KOH versetzt. Man arbeitet wie bei **15g** weiter und kocht den Rückstand 1 h in 17 ml Bromwasserstoff/Eisessig (1:1). Nach Zusatz von Wasser wird der Rückstand mit Chloroform chromatographiert (Säule 12 cm \times 2 cm, Al_2O_3 Akt. III neutral). Durch Einengen der 1. Fraktion wird ein orangefarbenes Öl gewonnen, welches langsam kristallisiert. Aus Ethanol 343 mg (28%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 103–104°C.

IR (KI): 3055, 1595, 1490, 1445, 1425, 880, 780, 770, 750, 705 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.16–7.96 (m, arom. H), 2.80 (s, CH_3 , 3H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}$ (292.4) Ber. C 94.48 H 5.52 **15h** Gef. C 94.43 H 5.21

15i Gef. C 94.10 H 5.50

1-Methyl-3-phenylfluoranthen (15i): 1.0 g **13i** werden mit 4 g ZnCl_2 unter Wasserausschluß gut verrieben. Man erhitzt 1 h auf 200°C und kocht anschließend mit 10 ml verd. Salzsäure, extrahiert dann mit CHCl_3 und chromatographiert wie bei **15h**. Die erste Fraktion gibt gelbe Kristalle, die nochmals aus Ethanol umkristallisiert werden: 110 mg (12%) vom Schmp. 111–113°C.

IR (KI): 3020–3080, 1600, 1490, 1450, 1440, 1430, 880, 785, 760, 750, 700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.38–8.12 (m, arom. H), 2.94 (s, CH_3 , 3H).

2,3-Dimethyl-1-phenylfluoranthen (15j): 3.24 g **7** und 1.6 g (je 10 mmol) 3-Benzyliden-2-butanon werden in 10 ml Methanol mit 10 ml 1 N methanol. KOH versetzt. Wie für **15g** beschrieben, wird weitergearbeitet; der Rückstand dann in 22 ml Bromwasserstoff/Eisessig (1:1) 1 h auf 100°C erhitzt. Das abgeschiedene Öl wird aus Aceton/Ethanol zur Kristallisation gebracht: 0.40 g (26%) schmutzig gelbe Kristalle, Schmp. 125–127°C.

IR (KI): 3005–3060, 1600, 1440, 1020, 780, 750, 700, 650 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 6.95–8.30 (m, arom. H, außer 1'-H), 6.50 (d, J = 7 Hz, 1'-H), 2.65 (s, CH_3 , 3H), 2.15 (s, CH_3 , 3H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 94.11 H 6.19

Literatur

- ¹⁾ Aus der Diplomarbeit *J. Curtze*, Univ. Gießen 1961, und der Dissertation *J. Curtze*, Univ. Gießen 1962; (s. auch Fußnote 7).
- ²⁾ Erstes Beispiel: 1-(4-Nitrobenzyl)pyridiniumbromid mit **2a** und methanolischer Kalilauge: Dissertation *W. Zecher*, Univ. Gießen 1960, S. 13.
- ³⁾ In der Dissertation *J. Curtze*¹⁾ werden für **1** auch im aromatischen Kern substituierte Benzylpyridiniumsalze **1** herangezogen.
- ⁴⁾ *U. Eisner* und *J. Kuthan*, Chem. Rev. **72**, 1 (1972).
- ⁵⁾ *J. Fröhlich* und *F. Kröhnke*, Chem. Ber. **104**, 1621 (1972); Dissertation *J. Fröhlich*, Univ. Gießen 1972, S. 16.

- ⁶⁾ Darstellung in sechsstufiger Synthese: *H. W. Crawford*, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1984 (1941); eleganter durch *K. Dimroth* und *K. H. Wolf*, Angew. Chem. **72**, 778 (1930), aus Pyryliumsalz; Schmp. wie bei uns, 77 – 78 °C.
- ⁷⁾ Das Prinzip der Methode haben wir vor mehreren Jahren bekanntgegeben: *F. Kröhnke*, *W. Zecher*, *J. Curtze*, *D. Drechsler*, *K. Pflieger*, *K.-E. Schnalke* und *W. Weis*, Angew. Chem. **74**, 811 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 626 (1962).
- ⁸⁾ *R. S. Tewari* und *D. K. Nagpal*, Tetrahedron Lett. **1976**, 569, stellten nach unserem Verfahren⁷⁾ 1,3-diaryl-substituierte Naphthaline dar.
- ⁹⁾ *F. Kröhnke*, Chem. Ber. **83**, 253, 257 (1950).
- ¹⁰⁾ Beim Schütteln der wäßrigen, mit Chloroform unterschichteten Lösung von **7** und **8** mit *N* NaOH wird das Chloroform tief blau. Diese Farbe wird durch einen Radikalanteil (ESR-Spektrum) verursacht (*H. O. Kalinowski*, Gießen), nicht, wie bisher angenommen – *F. Krollpfeiffer*, Liebigs Ann. Chem. **530**, 38 (1937); *L. A. Pinck* und *G. E. Hilbert*, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2011 (1946); Lit.⁹⁾, S. 253; *H. Hartmann* und *H. Gossel*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **61**, 337 (1957) –, durch das Fluorenylpyridinium-Betain, das, falls es existiert, gelbrod sein sollte. Die tintenblaue Farbe der Chloroformlösung verschwindet bis – 80 °C reversibel.
- ¹¹⁾ Vgl. *W. Kiel*, *F. Kröhnke* und *G. Schneider*, Liebigs Ann. Chem. **766**, 45 (1972).
- ¹²⁾ *A. Schönberg* und *E. Singer*, Chem. Ber. **94**, 241, 248, 253 (1961); über das „Schönberg-Phänomen“ s. S. 2204.
- ¹³⁾ Zusammenfassung über Fluoranthene: *S. H. Tucker* und *M. Whalley*, Chem. Rev. **50**, 483 (1952), 186 Zitate.
- ¹⁴⁾ Weitere Fluoranthene findet man in Lit.¹⁾ beschrieben.
- ¹⁵⁾ *H. Tröster*, Dissertation, Techn. Hochschule München 1961, S. 11/12.
- ¹⁶⁾ *F. Kröhnke*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 665 (1934), Schmp. 89.5 – 91 °C.
- ¹⁷⁾ *Sadtler*, Standard Spectra, Midget Edition **1959**, No. 8282.
- ¹⁸⁾ *F. Kröhnke*, Chem. Ber. **83**, 257 (1950), Schmp. 199 – 200 °C; *P. Truitt* und *J. Middleton*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5670 (1951), Schmp. 209 °C.
- ¹⁹⁾ *F. Kröhnke*, Chem. Ber. **83**, 258 (1950): Schmp. 233 °C (Zers.). Fluorenyl-pyridinium- und isochinoliniumbromid sind in kaltem Chloroform beträchtlich löslich; das ist zu beachten im Zusammenhang mit Fußnote ¹⁰⁾.
- ²⁰⁾ *W. Rapson* und *R. Schuttlesworth*, J. Chem. Soc. **1940**, 636.
- ²¹⁾ *S. H. Tucker* und *M. Whalley*, J. Chem. Soc. **1949**, 50.