

104. Synthese von Benzofulvenen und Dibenzofulvenen über 1-Chloralkyl-acetate¹⁾²⁾

von Markus Neuenschwander, Rudolf Vögeli³⁾, Hans-Peter Fahrni, Hans Lehmann
und Jean-Pierre Ruder

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, 3012 Bern, Erlachstrasse 9a

(7. II. 77)

Synthesis of benzofulvenes and dibenzofulvenes via 1-chloroalkyl-acetates

Summary

1,2-Benzofulvene (**6a**) and 1,2,3,4-dibenzofulvene (**7a**) as well as the corresponding 6-methyl- and 6-phenyl-derivatives are prepared by reaction of sodium indenide and sodium fluorenone with 1-chloroalkyl acetates (**3**), followed by elimination with $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$. The over-all yields are comparable with the results of the fulvene series and are in most cases considerably higher than the yields of the *Thiele*-method.

Einleitung. – Die klassische basenkatalysierte Kondensation von Carbonylverbindungen mit Cyclopentadienen nach *Thiele* [3] hat sich zur Synthese von 6,6-disubstituierten Fulvenen sowie von 6-Arylfulvenen gut bewährt [4]. Die Methode verliert jedoch beim Übergang von Cyclopentadien zu Inden und Fluoren zunehmend an Bedeutung [5]: Während 6,6-Dialkyfulvene meist unter recht schonenden Bedingungen zugänglich sind, erfordert die Umsetzung von Inden erheblich energiereichere Bedingungen, während Fluoren mit Carbonylverbindungen in Gegenwart von Na-Alkoholat nur in Ausnahmefällen reagiert⁴⁾: So konnten von den in dieser Arbeit beschriebenen Fulvenen nach *Thiele* bislang nur 6-Phenyl-1,2-benzofulven (**6c**) [7] und 6-Phenyl-1,2,3,4-dibenzofulven (**7c**) [8] [9] mit akzeptablen Ausbeuten hergestellt werden, während zur Synthese von 1,2-Benzofulven (**6a**) [10] und 1,2,3,4-Dibenzofulven (**7a**) [9] [11] mehrstufige Verfahren zur Anwendung gelangten. Vor allem in der zweifach anellierten Reihe nahmen zahlreiche Synthesen ihren Ausgang von Fluoren [5].

Im Rahmen von Versuchen zur Herstellung von Nonafulven [12] stellte sich die Frage, ob sich die von uns entwickelte Synthese von Fulvenen über 1-Chlor-

¹⁾ 19. Mitt. über Fulvene und Fulvalene, 18. Mitt. [1].

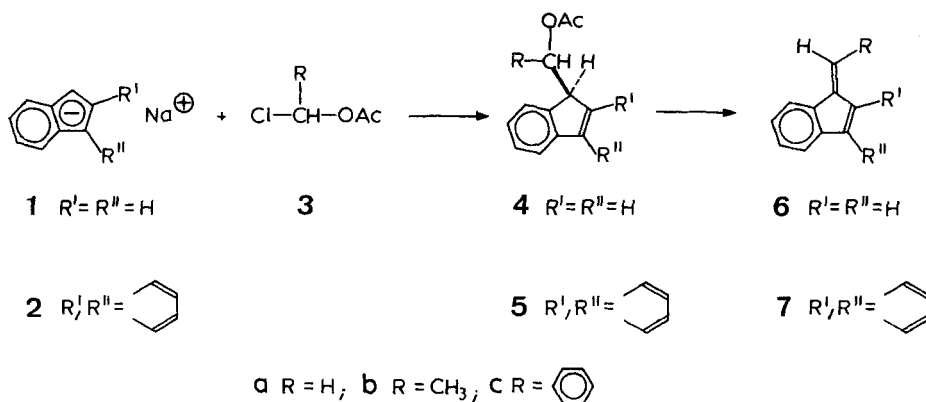
²⁾ Über einen Teil der Arbeit wurde in der Kurzmitteilung [2] berichtet.

³⁾ Teil der Dissertation, Bern (1976).

⁴⁾ Die Ursachen des unterschiedlichen Verhaltens der Kohlenwasserstoffe sind nicht völlig geklärt [5]. Sicher spielen thermodynamische Faktoren eine Rolle (Abnahme der Cyclopentadienid-Konzentration beim Übergang von Cyclopentadien zu Fluoren⁵⁾), ferner dürfte die Reaktivität der Cyclopentadienide durch sterische und elektronische Effekte beeinflusst werden.

alkyl-acetate [13] [1] auf Benzofulvene und Dibenzofulvene übertragen lasse: Da abgeschätzt worden war, dass der pK_a -Wert von Cyclononatetraen zwischen demjenigen von Cyclopentadien⁵⁾ und Inden liege [14], konnte das Verhalten von Acetoxymethylinden (4) wertvolle Hinweise auf die Reaktivität (und insbesondere die Eliminierungsbedingungen) von Acetoxymethyl-cyclononatetraen geben. Andererseits sollte ein thermischer disrotatorischer Ringschluss von Nonafulven zu 1,2-Dihydro-1,2-benzofulven, oxydative Aromatisierung zu 1,2-Benzofulven (6a) führen, so dass auch die spektroskopischen Eigenschaften des bisher nur wenig charakterisierten Grundkörpers 6a interessierten. Wir versuchten deshalb, die in der Cyclopentadienreihe erfolgreiche Synthese von Fulvenen über 1-Chloralkyl-acetate [13] [1] auf Benzofulvene und Dibenzofulvene zu übertragen. Aus praktischen Gründen beschränkten wir uns auf die Synthese der Grundkörper 6a und 7a sowie je der Methyl- und Phenyl-Derivate.

Schema 1

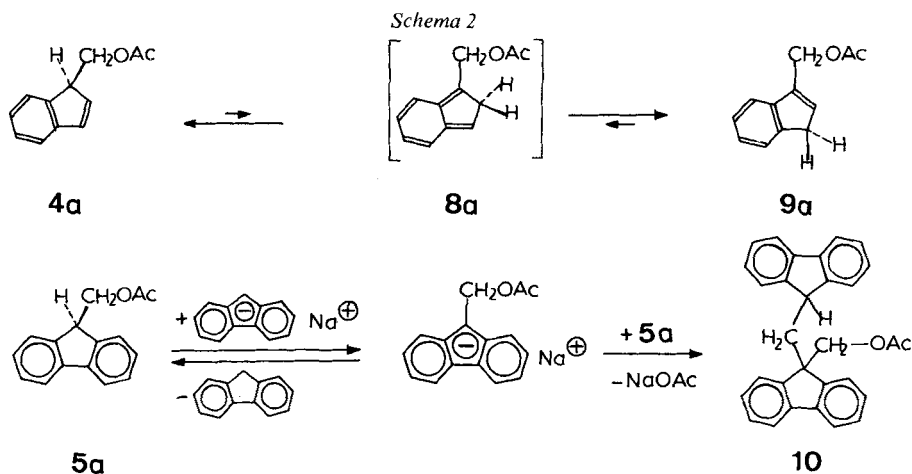


Synthese der 1-Acetoxymethyl-indene (4) und 9-Acetoxymethyl-fluorene (5). – Natrium-indenid (1) und Natrium-fluorenid (2) setzen sich mit den aus Aldehyden und Acetylchlorid leicht zugänglichen 1-Chloralkyl-acetaten 3 [13] [1] unter schonenden Bedingungen (-30 bzw. 0°) um. Die anfallenden 1-Acetoxymethyl-indene (4) und 9-Acetoxymethyl-fluorene (5) werden durch Säulenchromatographie an Silicagel von den Reaktanden 1 bzw. 2 sowie geringen Mengen an 1,2-Benzofulvenen (ca. 5%) bzw. 1,2,3,4-Dibenzofulvenen (Spuren) abgetrennt. Die Reinausbeuten liegen (mit einer Ausnahme) zwischen 57 und 76%.

Die isolierten Acetoxymethyl-indene (4) und 9-Acetoxymethyl-fluorene (5) sind thermisch wesentlich beständiger als die Acetoxymethyl-cyclopentadiene. Da die Aktivierungsenergie der 1,5-*H*-Verschiebung bei Indenen erheblich höher liegt als in der nichtanellierten Reihe, isoliert man bei 20° keine Tautomerengemische, sondern die unter kinetischer Kontrolle gebildeten Produkte 4.

Ein einfaches Experiment lehrt, dass – analog zu den Acetoxymethyl-cyclopentadienen – die 3-Acetoxymethyl-indene (9) thermodynamisch bevorzugt sind: Erhitzt man 1-Acetoxymethyl-inden (4a) in der Gasphase kurzfristig auf 360° , so

⁵⁾ pK_a -Werte: Cyclopentadien ca. 15; Inden ca. 20; Fluoren ca. 22,5 [6].



isoliert man aus dem abgeschreckten Pyrolysat in 95% Ausbeute 3-Acetoxy-methyl-inden (**9a**). Der Verlauf der Umlagerung wird durch die NMR.-Spektren bewiesen:

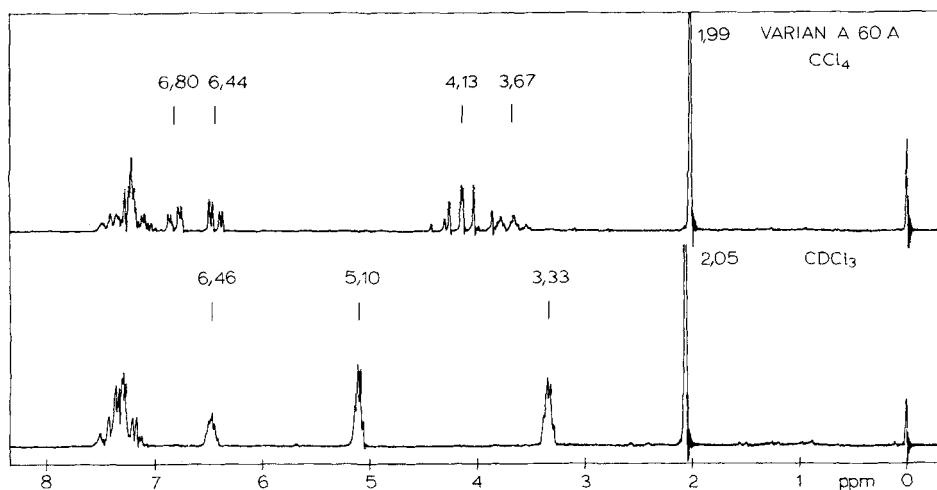


Fig. 1. ^1H -NMR.-Spektren von 1-Acetoxy-methyl-inden (**4a**, oben) und 3-Acetoxy-methyl-inden (**9a**, unten)

Das ^1H -NMR.-Spektrum von 1-Acetoxy-methyl-inden (**4a**, Fig. 1) enthält – ausser dem Singulett der Acetoxygruppe bei 1,99 ppm – ein komplexes ABCD-Spektrum im Bereich der aromatischen Protonen mit Zentrum bei ca. 7,2 ppm. Die beiden Vinylprotonen erscheinen in erster Näherung als Dublette von Dubletten bei 6,80 ppm (H–C(3)) und 6,44 ppm (H–C(2)) mit einer charakteristischen Fünfring-Kopplung von 5,6 Hz. Die weitere Aufspaltung ($J = 1,6$ bzw. 1,8 Hz) ist auf die Wechselwirkung mit H–C(1) zurückzuführen. Die Zuordnung von H–C(3) zum Signal bei tieferem Feld darf aufgrund der Lage, einer zusätzlichen Fernkopplung (vermutlich Kopplung des Typs $^5J_{\text{H}}$ mit H–C(7) sowie nach Vergleich mit Inden getroffen werden. Die diastereotopen Protonen der exocyclischen Methy-

lengruppe erzeugen mit dem Methinproton an C(1) ein *ABX*-System mit Zentren bei 4,13 ppm (*AB*-Teil) und 3,67 ppm (*X*-Teil) und bestätigen damit die Struktur der Verbindung.

Im Gegensatz zu **4a** enthält das ^1H -NMR.-Spektrum von 3-Acetoxymethylinden (**9a**) das Signal der Ring- CH_2 -Gruppe bei 3,33 ppm sowie das Multipllett nur eines Vinylprotons ($\text{H}-\text{C}(2)$) bei 6,46 ppm. Die Protonen der exocyclischen Methylengruppe sind enantiotop und erzeugen ein Signal, das nur durch Fernkoppelung mit $\text{H}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(1)$ aufgespalten wird.

Die Ergebnisse der *Tabelle 1* lehren, dass 1-Acetoxymethyl-indene (**4**) und 9-Acetoxymethyl-fluorene (**5**) im allgemeinen mit guten Ausbeuten zugänglich sind. Ein komplexeres Bild ergibt sich einzig bei 9-Acetoxymethyl-fluoren (**5a**), wo neben dem Hauptprodukt (**5a**) in beträchtlichen Mengen 9-Acetoxymethyl-9-(9'-fluorenylmethyl)fluoren (**10**) gebildet wird. Die überraschende Reaktion kann nach *Schema 2* unten rationalisiert werden.

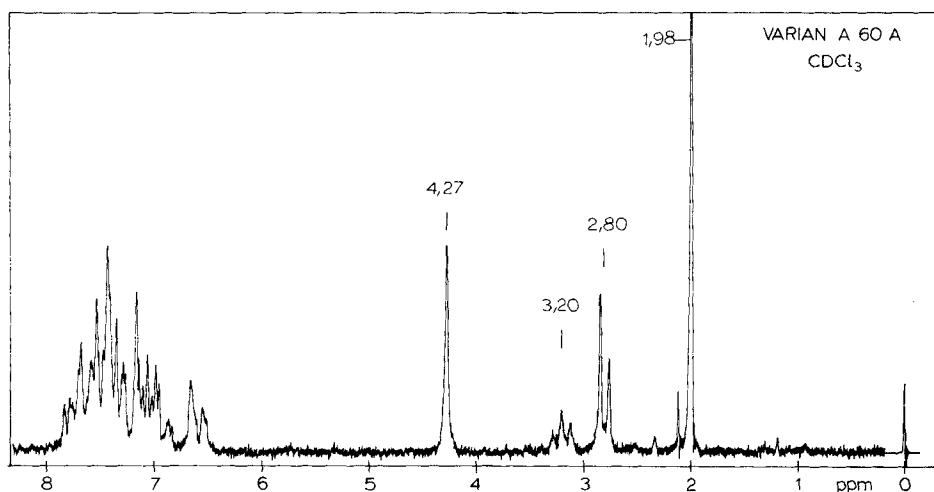


Fig. 2. ^1H -NMR.-Spektrum von 9-Acetoxymethyl-9-(9'-fluorenylmethyl)fluoren (**10**)

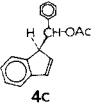
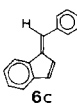
Die Struktur von **10** wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Das ^1H -NMR.-Spektrum (Fig. 2) enthält ausser dem Signal einer Acetylgruppe bei 1,98 ppm und dem komplexen Multipllett der aromatischen Protonen zwischen 7,9 und 6,4 ppm das Singulett einer $-\text{CH}_2-\text{OAc}$ -Gruppe bei 4,27 ppm. Die die beiden Fluorenringe verknüpfende CH_2 -Gruppe koppelt mit $\text{H}-\text{C}(9')$; das A_2B -System absorbiert bei 2,80 und 3,20 ppm.

Während das IR.-Spektrum die Existenz eines gesättigten Esters bestätigt, ist das UV.-Spektrum (bei doppelter molarer Extinction) mit demjenigen von Fluoren praktisch deckungsgleich.

Im Massenspektrum zeigt die überraschend hohe Intensität des Molekel-Ions an, dass nicht leicht Essigsäure eliminiert werden kann. Die intensivsten Spitzen der Masse 179, 178 und 165 entsprechen dem 9-Methyl-fluorenylkation, 1,2,3,4-Dibenzofulvenyl-Kation sowie dem Fluorenyl-Kation. Das Fragmentierungsschema macht wahrscheinlich, dass zunächst die von den Fluorenringen weg-

führenden C–C-Bindungen gespalten werden, wobei die positive Ladung auf dem Fluoren-Fragment verbleibt.

Tabelle 1. Daten der Verbindungen 4, 5, 6 und 7⁶⁾

Verbindung	Smp. (°C)	Ausbeute ⁷⁾ (%)	Fulven	Smp. (°C)	Ausbeute ⁸⁾ (%)	Ausbeute ⁹⁾ total (%)
 4a	–	73	 6a	36–37	83	45
 4b	–	66	 Z/E - 6b	krist. ¹⁰⁾	81,5	50
 4c	nicht isoliert		 6c	83–85	54 ¹¹⁾	52
 5a	82–83	31 (51) ¹²⁾	 7a	51–52	84	31 (51) ¹²⁾
 5b	–	76	 7b	53–54	79	55
 5c	156–157	57	 7c	76–77	71	39

Synthese der 1,2-Benzofulvene (6) und 1,2,3,4-Dibenzofulvene (7). – Die geringe Azidität der Acetoxymethyl-indene und Acetoxymethyl-fluorene erfordert im Vergleich zu den erheblich azideren Acetoxymethyl-cyclopentadienen [13] [1] verschärfte Eliminierungsbedingungen: Durch Zugabe eines Äquivalents Kalium-*t*-butylat zu den vorgelegten Reaktanden 4 und 5 können die 1,2-Benzofulvene (6) und 1,2,3,4-Dibenzofulvene (7) bei –20° bis 0° in hohen Ausbeuten gewonnen

⁶⁾ Geringfügige Änderungen der Ausbeuten im Vergleich zu [2] sind auf die Optimierung der Reaktionsvorschriften zurückzuführen.

⁷⁾ Ausbeute bezogen auf eingesetztes Chlormethyl-acetat (3).

⁸⁾ Fulvenausbeute bezogen auf eingesetztes Acetoxymethyl-inden (4) bzw. -fluoren (5).

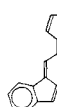
⁹⁾ Gesamtausbeute über alle Stufen bezogen auf die eingesetzte Carbonylverbindung.

¹⁰⁾ Bei der Eliminierung fällt ein Z/E-Gemisch an. Durch Katalyse mit Silicagel kann das Gleichgewicht eingestellt werden, das auf der Seite des E-Isomeren liegt.

¹¹⁾ Ausbeute bezüglich 3c.

¹²⁾ In Klammern: Ausbeute an 5a bzw. 7a bei Verwendung des Gemischs von 5a und 10.

Tabelle 2. Spektroskopische Daten der Verbindungen 6, 7 und 13

Verbin- dung	NMR, δ (ppm) (CDCl ₃)	IR. (cm ⁻¹) (CCl ₄ /CS ₂)	UV. $\lambda_{\max}$ nm (ϵ) (C ₆ H ₁₂)	MS. m/e (%)	
 6a	7,75-7,45/ <i>m</i> /1H	3070 <i>w-m</i>	902 <i>s</i>	247 (34130) 362 (710) sh	129 (12), 128 (<i>M</i> ⁺ , 100),
	7,4-7,0/ <i>m</i> /3H	1451 <i>s</i>	791 <i>sh</i>	252 (33820) 372 (590) sh	127 (17), 126 (11), 103 (1),
	6,88/ <i>d</i> (<i>J</i> = 5,5)/1H	1362 <i>m</i>	782 <i>m-s</i>	297 (2925) 382 (435) sh	102 (13), 101 (4), 89 (2),
	6,52/ <i>d</i> (<i>J</i> = 5,5)/1H	1223 <i>w-m</i>	767 <i>s</i>	308 (3240) 393 (285)	87 (2), 78 (7), 77 (7),
	6,06/ <i>m</i> /1H	1186 <i>w</i>	750 <i>s</i>	320 (2510) 403 (175) sh	76 (6), 75 (7), 74 (6),
	5,72/ <i>s</i> /1H	1067 <i>w</i>	648 <i>w-m</i>	339 (810) 417 (61)	64 (10), 63 (13), 62 (3),
		1016 <i>w</i>	539 <i>w-m</i>	345 (830) 428 (27)	52 (3), 51 (19), 50 (9),
	927 <i>w-m</i>	400 <i>w-m</i>	352 (790) 438 (4) sh	39 (6)	
 6b	7,0-7,8/ <i>m</i> /4H	3066 <i>w-m</i>	998 <i>w</i>	253 (32260)	143 (9), 142 (<i>M</i> ⁺ , 76),
	7,0-6,0/ <i>m</i> /3H	3010 <i>w-m</i>	964 <i>w-m</i>	257 (32570)	141 (100), 140 (3), 139 (14)
	2,13/ <i>d</i> (<i>J</i> = 7,8)/total	2912 <i>w</i>	929 <i>w-m</i>	263 (21350) sh	116 (6), 115 (44), 113 (3),
	1,97/ <i>d</i> (<i>J</i> = 7,4)/3H	1648 <i>w-m</i>	828 <i>w-m</i>	305 (4700) sh	89 (8), 87 (3), 75 (3),
		1450 <i>s</i>	788 <i>m</i>	310 (4950)	74 (3), 71 (10), 70,5 (4),
		1371 <i>w-m</i>	750 <i>s</i>	322 (3620)	70 (7), 69,5 (7), 69 (4),
		1326 <i>w-m</i>	713 <i>s</i>	360 (1020) sh	65 (4), 63 (10), 62 (4),
		1184 <i>w-m</i>	554 <i>w-m</i>	Ausläufer bis 450	57,5 (9), 57 (3), 51 (5),
		1152 <i>w</i>	415 <i>w-m</i>		50 (5), 39 (7)
 6c	7,7-7,0/ <i>m</i> /10H	3055 <i>w-m</i>	1014 <i>w</i>	238 (14190)	205 (14), 204 (<i>M</i> ⁺ , 86),
	6,92/ <i>d</i> (<i>J</i> = 5,8)/1H	3020 <i>w-m</i>	915 <i>w</i>	281 (21070)	203 (100), 202 (65),
	6,80/ <i>bd</i> (<i>J</i> = 5,8)/1H	1622 <i>w-m</i>	873 <i>w</i>	336 (20430)	201 (12), 200 (12), 189 (3),
		1490 <i>w</i>	787 <i>w</i>	370 (8200) sh	176 (3), 102 (5), 101,5 (6),
	(C ₆ D ₆)	1450 <i>w-m</i>	749 <i>s</i>	Ausläufer bis 450	101 (28), 100,5 (3),
		1332 <i>w</i>	689 <i>m</i>		100 (6), 89 (7), 88 (9),
		1028 <i>w</i>	492 <i>w-m</i>		76 (6), 75 (3), 63 (3)
 13	8,2-7,1/ <i>m</i> / > 8 H	3070 <i>w-m</i>	892 <i>m</i>	244 (22770) 350 (9740) sh	255 (20), 254 (<i>M</i> ⁺ , 85),
	6,96/ <i>s</i> /2H	1441 <i>s</i>	860 <i>w-m</i>	257 (13315) sh 375 (24440) sh	253 (100), 252 (83),
	6,86/ <i>d</i> (<i>J</i> = 5,5)/2H	1368 <i>m</i>	790 <i>m</i>	286 (10830) sh 395 (39590)	251 (10), 250 (29), 225 (6),
	6,56/ <i>d</i> (<i>J</i> = 5,5)/total	1326 <i>w-m</i>	751 <i>s</i>	296 (14600) 419 (41730)	127 (9), 126,5 (19),
	6,51/ <i>d</i> (<i>J</i> = 5,5)/2H	1306 <i>w-m</i>	724 <i>m</i>	305 (13750) Ausläufer	126 (68), 125 (31), 124 (10),
		1188 <i>w-m</i>	714 <i>w-m</i>	315 (8350) sh bis 560	120 (9), 114 (9), 113 (43),
		1073 <i>w-m</i>	429 <i>w-m</i>		112 (16), 101 (12), 100 (9)

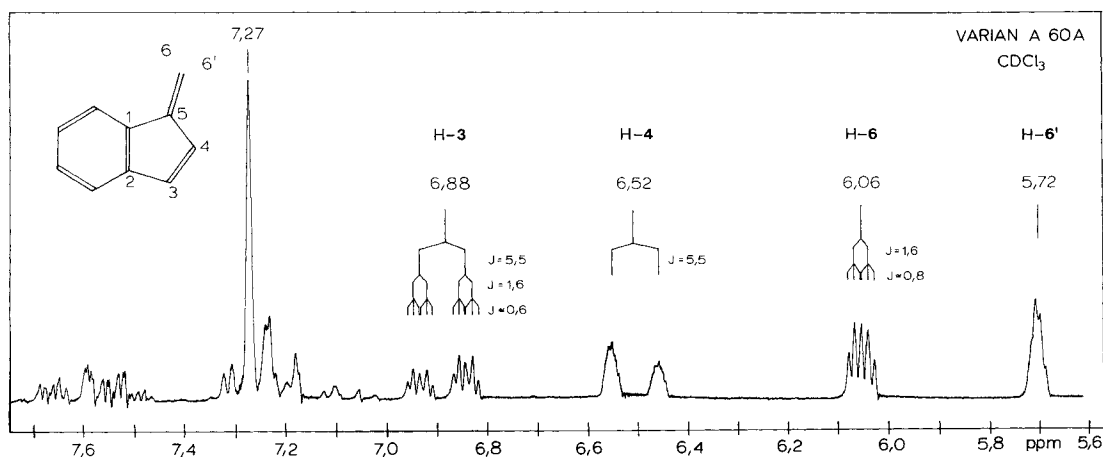


Tabelle 2. (Fortsetzung)

Verbindung	NMR. δ (ppm) (CDCl ₃)	IR. (cm ⁻¹) (CCl ₄ /CS ₂)	UV. $\lambda_{\max}$ nm (ϵ) (C ₆ H ₁₂)	MS. <i>m/e</i> (%)			
 7a	7,9-7,1/ <i>m</i> /8H 6,03/ <i>s</i> /2H	3060 <i>m</i> 1948 <i>w</i> 1912 <i>w</i> 1803 <i>w-m</i> 1607 <i>m</i> 1442 <i>s</i> 1403 <i>w</i> 1344 <i>w</i>	1319 <i>m</i> 1154 <i>w-m</i> 1007 <i>w-m</i> 938 <i>m</i> 898 <i>s</i> 618 <i>m</i> 427 <i>w-m</i> 388 <i>w-m</i>	248,5 (35700) 257,5 (56300) 269 (11300) 279 (10600) 295,5 (10000) 306,5 (7000) Ausläufer bis 400	180 (2), 179 (15), 178 (<i>M</i> ⁺ , 100), 177 (10), 176 (18), 152 (9), 151 (7), 150 (5), 126 (2), 99 (2), 89 (13), 88 (10), 87 (3), 76 (16), 75 (6), 74 (3), 63 (5)		
		(CHCl ₃)	(CHCl ₃)				
	 7b	8,0-7,0/ <i>m</i> /8H 6,76/ <i>q</i> (<i>J</i> = 7,5)/1H 2,30/ <i>d</i> (<i>J</i> = 7,5)/3H	3065 <i>m</i> 1940 <i>w</i> 1902 <i>w</i> 1650 <i>w-m</i> 1451 <i>sh</i> 1447 <i>s</i> 1294 <i>w-m</i> 1033 <i>w-m</i>	935 <i>w-m</i> 827 <i>m</i> 781 <i>m-s</i> 771 <i>s</i> 739 <i>s</i> 729 <i>s</i> 621 <i>m</i> 424 <i>w</i>	247 (32300) 256,5 (49000) 270 (13600) 280 (14000) 297 (10600) 306,5 (9000) 311 (10600) Ausläufer bis 400	193 (15), 192 (<i>M</i> ⁺ , 100), 191 (64), 190 (11), 189 (27), 187 (5), 166 (4), 165 (35), 164 (4), 163 (4), 99 (17), 96 (9), 95,5 (7), 95 (13), 94,5 (6), 83 (12), 82,5 (5), 82 (6), 81,5 (16), 45 (4), 41 (4)	
		 7c	7,8-6,7/ <i>m</i> /14H	3058 <i>m</i> 3020 <i>m</i> 1594 <i>w-m</i> 1489 <i>m</i> 1446 <i>s</i> 1441 <i>s</i> 1348 <i>w-m</i> 1027 <i>w-m</i> 937 <i>m</i> 850 <i>w-m</i>	772 <i>s</i> 748 <i>m-s</i> 737 <i>m-s</i> 726 <i>s</i> 717 <i>m-s</i> 693 <i>s</i> 617 <i>m</i> 582 <i>m</i> 540 <i>w-m</i> 422 <i>w-m</i>	251 (28600) 259 (30200) 289 (6740) sh 300 (9180) 313 (12370) sh 326 (15200) Ausläufer bis 420 (CHCl ₃)	255 (18), 254 (<i>M</i> ⁺ , 93), 253 (100), 252 (60), 251 (11), 250 (23), 248 (5), 239 (7), 226 (5), 224 (6), 178 (16), 176 (6), 165 (6), 127 (14), 126 (66), 125 (35), 124 (15), 123 (5), 119 (16), 118 (5), 114 (9), 113 (46), 112 (19), 111 (8), 106 (5), 101 (7), 100 (11), 99 (14), 88 (7), 87 (6), 83 (6), 76 (7), 70 (6), 55 (6), 43 (7), 41 (6)

werden (Tabelle 1). Die Reinigung erfolgt durch Tieftemperatur-Kristallisation, die Struktur der Verbindungen wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten belegt (Tabelle 2).

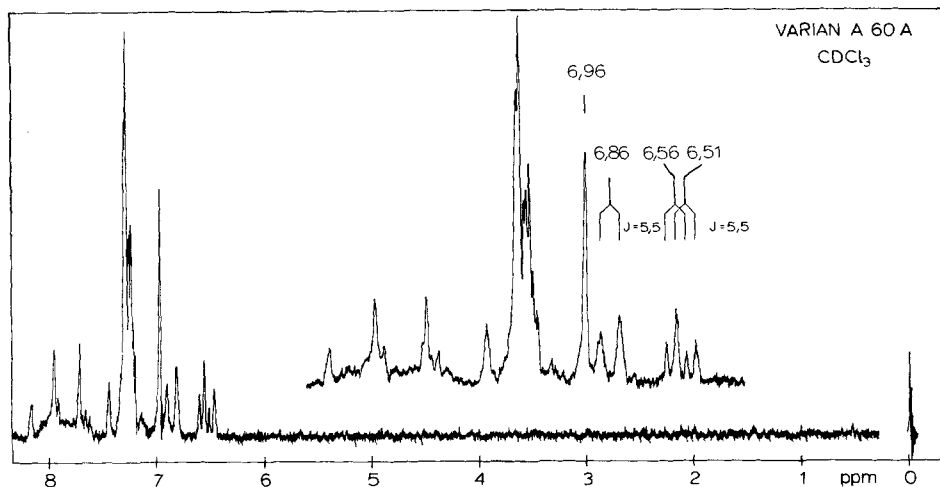
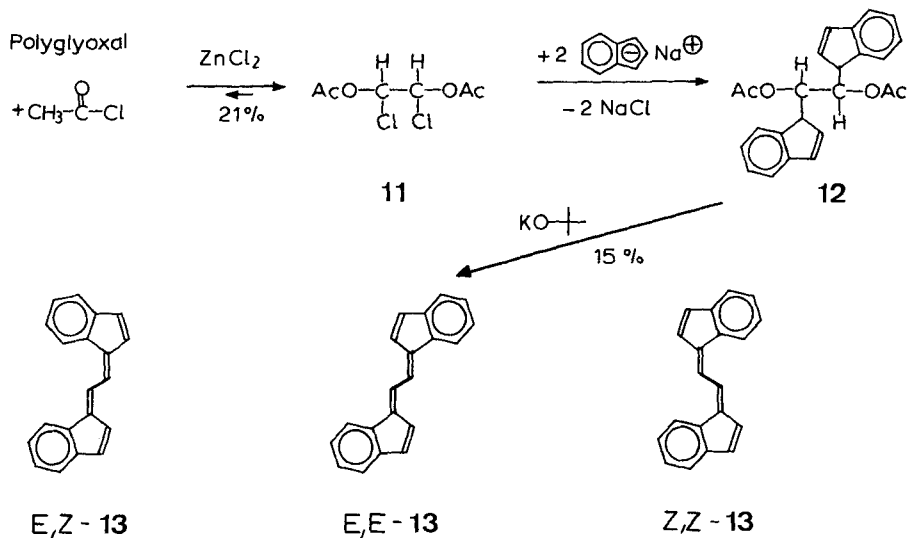
Das ¹H-NMR.-Spektrum von 1,2-Benzofulven (Fig. 3) enthält - ausser den Signalen der aromatischen Protonen - die feinstrukturierten Dublette (*J* = 5,5 Hz) der Protonen H-C(3) und H-C(4) bei 6,88 und 6,52 ppm. Die Zuordnung von H-C(3) zum Signal bei tieferem Feld folgt aus dem Vergleich mit Inden sowie aus der Feinstruktur: Das Proton koppelt in charakteristischer Weise [15] mit H-C(6) (*J* = 1,6 Hz), H-C(6') (*J* ≈ 0,6 Hz) sowie einem aromatischen Proton (Kopplung des Typs *J*_{iii} ≈ 0,6 Hz). Erwartungsgemäss liegt H-C(6) bei tieferem Feld als H-C(6'); das Signal bei 6,06 ppm wird durch die 1,6 Hz-Kopplung mit H-C(3) sowie durch kleine Kopplungen mit H-C(6') und H-C(4) (*J* je 0,8 Hz) aufgespalten.

Die Resultate zeigen, dass die Fulvensynthese über 1-Chloralkyl-acetate mit Erfolg auf die Reihe der 1,2-Benzofulvene und 1,2,3,4-Dibenzofulvene ausgedehnt werden kann. Aus Tabelle 1 geht hervor, dass die Gesamtausbeuten (über alle Stufen) mit 39-55% durchaus mit der nichtanellierten Reihe vergleichbar

sind. Eine Ausnahme bildet Dibenzofulven (**7a**), wo eine Konkurrenzreaktion (Bildung von **10**) Bedeutung erlangt. Das Verfahren dürfte zur Synthese voranellierte 6-Alkyl- und 6-Arylfulvenen wesentlich allgemeiner anwendbar sein als die klassische *Thiele*-Methode.

Synthese von 6,6'-Bis(1,2-benzofulvenyl) (13). - Wie bereits *Prinz*bach feststellt hat, kann Glyoxal mit Acetylchlorid in Gegenwart einer *Lewis*-Säure

Schema 3

Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 6,6'-Bis(1,2-benzofulvenyl) (**13**)

¹³⁾ Nichtanelliertes 6,6'-Bis(fulvenyl) ist kürzlich von *Prinz*bach [16] aus «Glyoxalsulfat» sowie aus 1,2-Dichloralkylen-1,2-diacetat (**11**) bereitet worden. Die Vorschrift zur Synthese von **11** wurde bisher nicht explizit beschrieben.

1,2-Diacetoxy-1,2-dichloräthan (**11**) übergeführt werden [16], allerdings sind die Ausbeuten wegen der hohen Reaktivität des aus Polyglyoxal bereiteten Monomeren recht gering. Die Umsetzung von **11** mit Natrium-indenid führt zu 1,2-Diacetoxy-1,2-di(1-indenyl)äthan (**12**), das nicht isoliert, sondern als Rohprodukt mit Kalium-*t*-butylat zu 6,6-Bis(1,2-benzofulvenyl) (**13**) umgesetzt wird. Die Ausbeuten der Reaktion **11** → **13** sind mit 15% bescheiden, die Gesamtausbeute beträgt ausgehend von Polyglyoxal rund 3%.

Die Struktur von 6,6'-Bis(1,2-benzofulvenyl) (**13**) wird durch analytische und spektroskopische Ergebnisse gestützt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum¹⁴) (Fig. 4) ordnen wir das Singulett bei 6,96 ppm den exocyclischen Protonen H–C(6) und H–C(6') zu, während das Dublett bei 6,86 ppm den Protonen H–C(3) und H–C(3') entspricht.

Überraschenderweise erzeugen die Protonen H–C(4) und H–C(4') zwei Dublette ungleicher Intensität bei 6,56 und 6,51 ppm. Dies bedeutet, dass die isolierte Verbindung **13** mindestens aus 2 Isomeren besteht. Symmetrieüberlegungen lassen vermuten, dass es sich um ein Gemisch der *E,E*- und *Z,Z*-Isomeren handelt¹⁵).

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.611.72 und 2.108-0.74) sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Siehe [1]. Zusätzlich: Gerät für NMR.: Varian XL-100. Weitere Abkürzungen: DMA = 1,2-Dimethoxyäthan, RG. = Reaktionsgeschwindigkeit. Zur Chromatographie zusätzlich verwendete Sorbentien: Aluminiumoxid Camag Nr. 504 und Merck Nr. 1076.

1. **1-Chloräthyl-acetat**. – 1.1. **1-Chlormethyl-acetat (3a)**. In einem 200 ml Sulfierkolben mit Thermometer, Rückflusskühler, N_2 -Überleitung und Magnetrührer werden 39,2 g (0,5 mol) frisch dest. Acetylchlorid vorgelegt. Man versetzt mit einer Spatelspitze (ca. 60 mg) wasserfreiem ZnCl_2 und gibt unter Rühren und Kühlen portionenweise 15,0 g (0,50 mol) Paraformaldehyd zu. Die Reaktionstemp. darf 30° nicht übersteigen. (Bei der Synthese ist Vorsicht geboten, da die RG. am Anfang sehr klein ist, später aber sprunghaft zunehmen kann). Nach 2 Std. Stehenlassen bei 20–25° werden 0,2 g Triäthylamin zugetropft, die leichtflüchtigen Anteile (22–40°/15 Torr) rasch von den höhersiedenden Produkten abdestilliert, das Destillat fraktioniert und die Hauptfraktion bei 28°/15 Torr aufgefangen: 40,2 g (74%) **3a**, $n_D^{20} = 1,408$. Das Produkt wird unter N_2 bei –20° aufbewahrt.

1.2. **1-Chloräthyl-acetat (3b)**: [13].

1.3. ***a*-Chlorbenzyl-acetat (3c)**: [1].

1.4. **1,2-Dichloräthylen-1,2-diacetat (11)**¹³).

In einem 100 ml Dreihals-Rundkolben **A**, versehen mit Tieftemperatur-Thermometer **B**, N_2 -Überleitung **C**, Magnetrührer **D** und Einleitrohr **E** (Durchmesser 6 mm, vgl. Fig. 5) werden 31,4 g (0,4 mol)

¹⁴) Die zunächst als Verunreinigungen taxierten Signale zwischen 8,2 und 7,4 ppm verschwinden bei mehrfacher Umkristallisation aus PÄ/Ä 15:1 oder aus Methanol nicht.

¹⁵) Für 6,6'-Bis(1,2-benzofulvenyl) (**13**) sind drei Isomere mit *E,E*-, *E,Z*- und *Z,Z*-Anordnung der Indenringe denkbar, wobei in Schema 3 die sterisch günstigeren transoiden Konformeren gezeichnet sind. Da die Protonen der *E,E*- sowie der *Z,Z*-Form paarweise äquivalent sind, erwartet man für die Fünfring-Protonen ein *AB*-Spektrum. Für das *E,Z*-Isomere ist mit zwei *AB*-Systemen je gleicher Intensität zu rechnen. Wenn man annimmt, dass das isolierte Produkt **13** zu ungleichen Anteilen aus den *E,E*- und *Z,Z*-Isomeren besteht, und wenn ausserdem die Protonen H–C(3) und H–C(3') der beiden Isomeren zufällig magnetisch äquivalent sind, so erhält man das beobachtete Aufspaltungsbild.

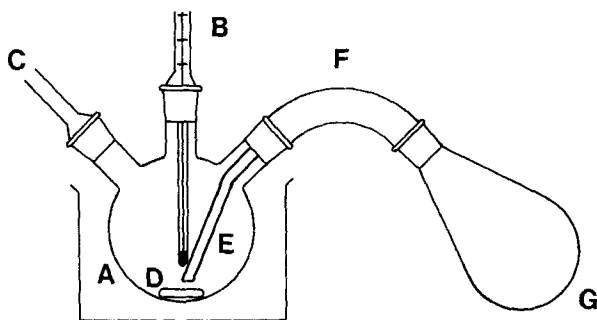


Fig. 5. Apparatur zur Monomerisierung von Polyglyoxal

frisch dest. Acetylchlorid mit einer Spatelspitze ZnCl_2 *sicc.* versetzt. Man verbindet das Einleitrohr E über einen Zweihals-Bogen F mit einem 200 ml Birnenkolben G, der ein Gemisch von 5 g Polyglyoxal (prakt. Fluka) und 15 g P_2O_5 enthält¹⁶). Nachdem der Kolben A auf -10° abgekühlt worden ist, erhitzt man den Birnenkolben G vorsichtig mit dem Bunsenbrenner, so dass ein konstanter Strom des hellgelben gasförmigen Glyoxals in den Kolben A einfliesst, der auf $0-10^\circ$ (Innentemperatur) gekühlt wird. Nachdem insgesamt 20 g (0,3 mol)¹⁶) Polyglyoxal monomerisiert worden sind, lässt man 30 Min. unter Rühren bei 0° stehen, versetzt sodann mit 50 ml Ä. chromatographiert zur Abtrennung von ZnCl_2 bei 10° mit Ä über 50 g Aluminiumoxid basisch I und engt im RV. bei 10° ein: 14,1 g rohes **11**, das 2mal in je 300 ml Ä bei 30° gelöst und bei -50° umkristallisiert und bei $20^\circ/1$ Torr getrocknet wird: 13,6 g (21% bez. eingesetztes Polyglyoxal) grosse farblose Nadeln von **11**, Zers. oberhalb 125° . – IR. (CCl_4/CS_2): 1776s, 1372m, 1190s, 1127w, 1052s, 948m, 902w, 785w-m, 752w-m cm^{-1} . – NMR. (CDCl_3): 6,61/s/2H; 2,22/s/6H. – MS. (m/e, %): 181 (1), 179 (3), 139 (5), 137 (15), 110 (8), 108 (24), 102 (1), 100 (3), 88 (4), 87 (79), 63 (1), 61 (1), 60 (1), 50 (1), 49 (4), 48 (1), 44 (21), 43 (100), 42 (22), 41 (7), 38 (12), 36 (37), 35 (7).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_4$ (215,03) Ber. C 33,51 H 3,75% Gef. C 33,63 H 4,01%

2. 1-Acetoxymethyl-indene. – 2.1. *Na-indenid*. In einem 1-l-Schmizkolben, versehen mit Thermometer, N_2 -Überleitung, Tropftrichter und Rührer werden zu 500 ml abs. THF 0,75 mol mit THF xylolfrei gewaschene Na-Suspension [18] gegeben. Unter Rühren wird bei RT. eine Lsg. von 58 g (0,5 mol) Inden in 60 ml THF zugetropft. Da die H_2 -Entwicklung nur sehr langsam einsetzt, wird vorerst nur $\frac{1}{4}$ der Inden-Lsg. zugegeben und bis die Reaktion anspringt (ca. 30 Min.) gewartet. Dabei soll darauf geachtet werden, dass die Reaktionstemp. 30° nicht übersteigt. Anschliessend wird bei $20-30^\circ$ der Rest der Inden-Lsg. zugetropft und bei RT. unter Rühren 12 Std. stehen gelassen. Danach lässt man überschüssiges Na-Pulver absetzen und presst die hellgelbe Lsg. mittels N_2 -Überdruck durch einen vorn mit einem Wattebausch versehenen Teflonschlauch in einen Vorratszylinder¹⁷). Zur Gehaltbestimmung werden 5 ml Lsg. mit ca. 50 ml Wasser versetzt und gegen Methylorange titriert. Aufgrund der Titration beträgt die Ausbeute an Na-indenid ca. 80%.

2.2. *1-Acetoxymethyl-inden (4a)*. In einem 250 ml Sulfierkolben mit Thermometer, N_2 -Überleitung und Magnetrührer werden 2,7 g (25 mmol) 1-Chlormethyl-acetat (**3a**) in 100 ml THF vorgelegt, mit Cellosolve/ CO_2 auf -30° gekühlt und innerhalb 20 Min. unter Rühren 1 Äquiv. Na-indenid-Lsg. zugetropft. Die zunächst hellgelbe Lsg. verfärbt sich gegen Schluss der Reaktion grünbraun, wobei NaCl ausfällt. Nach Stehenlassen während 1 Std. bei 0° werden zur quantitativen Ausfällung von NaCl 75 ml PÄ zugegeben und die Suspension bei 0° zentrifugiert. Die überstehende Lsg. wird unter N_2 in einen vorgekühlten Rundkolben abdekantiert, der Rückstand mit 50 ml THF/PÄ 1:1 ausgewaschen. Die vereinigten Lsg. werden bei -10° im RV. eingedampft, der Rückstand in 10 ml PÄ aufgenommen und mit PÄ bei -10° an 70 g Kieselgel chromatographiert, bis im Eluat kein Inden mehr

¹⁶) Man beachte, dass Glyoxal-Luft-Gemische explosiv sind. Sicherheitshalber wurden mehrmals Ansätze zu je 5 g Polyglyoxal und 15 g P_2O_5 monomerisiert. Wassergehalt des verwendeten Polyglyoxals: 15–20%.

¹⁷) Beim Umfüllen ist Luftkontakt strikte zu vermeiden, da sich die Lsg. andernfalls dunkelbraun färbt, was bei der anschliessenden Umsetzung die Beobachtung des Reaktionsverlaufs erschwert.

feststellbar ist (Geruch). Danach wird das 1-Acetoxy-methyl-inden (**4a**) mit Ä/PÄ 1:1 als rötlichbraune Zone eluiert und die Lösung bei -10° eingedampft: 3,7 g rohes **4a**, das bei $70^\circ/10^{-4}$ Torr destilliert wird: 3,45 g (73% bez. auf eingesetztes **3a**) farbloses **4a**, das bei -60° unter N_2 aufbewahrt wird. - UV. (C_6H_{12}): 209 (16800), 214,5 (17300), 221,5 (13000), 252 (8500), 279,5 (500), 287 (290), 306 (25), 320 (20). - IR. (CCl_4): 3066w, 2950w, 1742s, 1460m, 1378m, 1362m, 1230s, 1042sh, 1026m-s, 935w, 710m, 602w, 548w, 479w. - NMR. (CCl_4): 7,6-6,9/m/4H; 6,80/2d($J=5,6$; $J'=1,6$)/1H; 6,44/2 d($J=5,6$; $J'=1,8$)/1H; 4,13/m/2H; 3,67/m/1H; 1,99/s/3H. - MS. (m/e (%)): 188 (M^+ , 1), 130 (1), 129 (12), 128 (100), 127 (5), 126 (1), 117 (3), 116 (6), 115 (17), 114 (1,5), 102 (2,5), 89 (4), 77 (2), 75 (2), 74 (2), 65 (2), 64 (2), 63 (6), 62 (2), 51 (4), 50 (3), 44 (2), 43 (61), 39 (4).

$C_{12}H_{12}O_2$ (188,23) Ber. C 76,57 H 6,43% Gef. C 76,68 H 6,47%

2.3. 3-Acetoxy-methyl-inden (**9a**) aus **4a**. Die Umlagerung wird in einer Gasphasenpyrolyse-Apparatur [17] unter folgenden Bedingungen vorgenommen: Rundkolbentemp. 180° , Heizbandtemp. 190° , Ofentemp. 360° , Druck ca. 1 Torr. 0,95 g (5 mmol) 1-Acetoxy-methyl-inden (**4a**) werden mit 10 ml Triäthylamin versetzt und aus einem auf 0° gekühlten doppelwandigen Tropftrichter in den evakuierten Rundkolben der Pyrolyseapparatur getropft. Es ist darauf zu achten, dass die Substanz im Rundkolben sofort verdampft und mit dem N_2 ins Reaktionsrohr gelangt. In der mit Cellosolve/ CO_2 gekühlten Vorlage wird das Pyrolysat aufgefangen. Man chromatographiert bei -10° mit P/Ä 1:1 an Kieselgel, dampft das hellgelbe Eluat ein und erhält 0,93 g hellgelbes krist. **9a**. Nach Umkristallisation aus PÄ: 0,9 g (95%) blassgelbe Krist. (**9a**), Smp. 28-29°. Die Verbindung wird bei -20° unter N_2 aufbewahrt. - IR. (CCl_4/CS_2): 1742s, 1457m, 1390w-m, 1367m, 1221s, 1070w-m, 1025m-s, 959w-m, 914w-m, 771m-s, 766sh, 748w-m, 718sh, 713m. - NMR. ($CDCl_3$): 7,6-7,0/m/4H; 6,46/m/1H; 5,10/m/2H, 3,33/m/2H; 2,05/s/3H.

2.4. 1-Acetoxy-1-(1-indenyl)äthan (**4b**). Nach Vorschrift 2.2 werden aus 3,0 g (25 mmol) 1-Chlor-äthyl-acetat (**3b**) und einem Äquiv. Na-indenid-Lsg. 3,35 g (66,3% bez. **3b**) hellgelbes Öl (**4b**) erhalten. Bei der Chromatographie an Kieselgel mit PÄ laufen vor dem Hauptprodukt zwei Zonen (Inden sowie wenig 6-Methyl-1,2-benzofulven). - UV. (C_6H_{12}): 210 (20800), 215,5 (20400), 222 (14800), 252,5 (10800), 280 (660), 287 (400), 310 (160). - IR. (CCl_4): 3066w, 2980w, 1740s, 1456m, 1369m-s, 1234s, 1135w-m, 1050m-s, 1013w-m, 960w-m, 907w, 709w-m, 552w, 431w. - NMR. ($CDCl_3$): 7,7-7,0/m/4H; 6,85/m/1H; 6,38/m/1H; 5,36/m/1H; 3,73/m/1H; 2,05/s und 1,98/s/total 3H; 0,97/d($J=6,5$) und 0,94/d($J=6,5$)/total 3H. - MS. (m/e (%)): 202 (M^+ , 0,2), 158 (1), 143 (10), 142 (72), 141 (37), 139 (2), 128 (7,5), 116 (9), 115 (24), 89 (5), 63 (3), 44 (4), 43 (100), 42 (5).

$C_{13}H_{14}O_2$ (205,25) Ber. C 77,20 H 6,98% Gef. C 77,30 H 7,00%

3. 9-Acetoxy-methyl-fluorene. - 3.1. Na-fluorenid. 1,15 g (50 mmol) Na werden in kleinen Stücken zusammen mit 10 ml abs. DMA in einem mit N_2 gespülten 200 ml Sulfierkolben mit Thermometer, Tropftrichter, Rückflusskühler, N_2 -Überleitung und Magnetrührer vorgelegt. Man tropft bei RT. 8,3 g (50 mmol) durch Umkristallisation aus Äthanol gereinigtes Fluoren, gelöst in 40 ml abs. DMA, zu. Die Lsg. färbt sich bei der Zugabe rasch dunkelbraun, später tritt Aufhellung nach Orangerot ein, während die Reaktionstemp. allmählich auf ca. 30° ansteigt. Nach Stehenlassen unter Rühren 6 Std. bei RT. und 6 Std. bei $40-50^\circ$ wird die orangerote Lsg. bei RT. durch einen Teflonschlauch in einen Vorratszylinder gepresst. Zur Gehaltsbestimmung vgl. 2.1. Aufgrund der Titration beträgt die Ausbeute an Na-fluorenid ca. 95%.

3.2. 9-Acetoxy-methyl-fluoren (**5a**). In einem 200 ml Sulfierkolben, versehen mit Thermometer, Tropftrichter, N_2 -Überleitung und Magnetrührer, werden 1,62 g (15 mmol) Chlormethyl-acetat (**3a**) in 50 ml abs. THF bei 0° innerhalb 20 Min. mit 1 Äquiv. Na-fluorenid-Lsg. versetzt und 2 Std. bei 0° gerührt. Die trübe Lsg. wird mit 50 ml Ä versetzt und bei 0° zentrifugiert, das ausgefallene NaCl mit 50 ml Ä ausgewaschen. Die vereinigten Lsg. werden im RV. bei -10° eingedampft und das anfallende fluorenhaltige Rohprodukt bei 0° mit Toluol an 30 g Kieselgel chromatographiert. Nach der Abtrennung einer gelben Zone (vorwiegend Fluoren) wird mit Ä ein Gemisch von 9-Acetoxy-methylfluoren (**5a**) und 9-Acetoxy-methyl-9-(9'-fluorenylmethyl)-fluoren (**10**) als hellgelbe Zone eluiert. Man dampft ein (insgesamt 3,0 g farblose Krist., bestehend aus 1,82 g (51%) **5a** und 1,18 g (19%) **10**), nimmt zur Abtrennung des Nebenprodukts **10** in 20 ml PÄ auf, erhitzt zum Sieden und filtriert in der Wärme. Das Filtrat wird bei 10° im RV. eingedampft, die Kristalle im Minimum heissen Essigesters gelöst und bei 0° kristallisieren lassen: 1,1 g (31% bez. **3a**) farblose Kristalle **5a**. Smp. 82-83°. Die Verbindung wird bei -20° unter N_2 aufbewahrt. - IR. ($CDCl_3$): 3064w-m, 2950m, 2886w, 1740s, 1445m-s, 1378m, 1359m,

1245s, 1232sh, 1100w, 1031m-s, 972w, 858s, 600w-m, 539w-m, 422w-m. – UV. (C_6H_{12}): 258,5sh (16440), 263sh (18200), 265,5 (18600), 277sh (12000), 289 (4900), 300,5 (6000). – NMR. ($CDCl_3$): 7,9–7,1/m/8H; 4,5–3,9/m/3H; 2,07/s/3H. – MS. (*m/e* (%)): 238 (M^+ , 4), 180 (6), 179 (15), 178 (73), 166 (7), 165 (35), 164 (4), 163 (4), 152 (4), 136 (4), 66 (4), 59 (4), 45 (6), 44 (4), 43 (100), 41 (6), 39 (4).

$C_{16}H_{14}O_2$ (238,29) Ber. C 80,65 H 5,92% Gef. C 80,60 H 6,00%

3.3. 9-Acetoxymethyl-9-(9'-fluorenylmethyl)fluoren (**10**). Das in Abschnitt 3.2 erhaltene chromatographierte Gemisch von **5a** und **10** wird in 20 ml PÄ zum Sieden erhitzt. Dabei geht **5a** in Lösung. Man filtriert in der Wärme, wäscht mit heissem PÄ nach und kristallisiert den Rückstand (1,2 g) aus heiss gesättigter Essigester-Lsg. um: 1,14 g (18%) weisse Kristalle **10**, Smp. 180–182°. – IR. ($CHCl_3/CS_2$): 3060w-m, 3014w-m, 1730s, 1473w-m, 1444s, 1377m-s, 1359w-m, 1228s, 1039m-s, 1029m-s, 972w, 935w, 902m, 753m, 732s, 619w, 520w. – UV. ($CHCl_3$): 268 (32000), 280sh (21000), 290,5 (10200), 302 (11300). – NMR. ($CDCl_3$): 7,9–6,4/m/16H; 4,27/s/2H; 3,20/t($J=5$)/1H, 2,80/d($J=5$)/2H; 1,98/s/3H. – MS. (*m/e* (%)): 418 (2), 417 (8), 416 (M^+ , 24), 208 (3), 191 (11), 181 (4), 180 (5), 179 (35), 178 (100), 177 (4), 176 (4), 167 (3), 166 (15), 165 (88), 164 (4), 163 (3), 152 (3), 43 (23).

3.4. 1-Acetoxy-1-(9-fluorenyl)äthan (**5b**). Nach Vorschrift 3.2¹⁸ erhält man aus 1,84 g (15 mmol) 1-Chloräthyl-acetat (**3b**) und 1 Äquiv. Na-fluorenid-Lsg. nach 2maliger Chromatographie mit Ä/Toluol 1:50 an Kieselgel 2,9 g (76% bez. **3b**) blassgelbes Öl **5b**. – UV. (CH_2Cl_2): 256,5 (18250), 263,5sh (19900), 266 (20600), 273sh (15620), 283,5sh (12750), 290 (6300), 301 (8300), 283,5sh (12750). – IR. (CCl_4/CS_2): 3070w-m, 2990w-m, 2940w, 1740s, 1478w-m, 1451m, 1372m-s, 1238s, 1138w-m, 1055m-s, 1015w-m, 960w-m, 940w, 763w-m, 742s, 668w, 550w, 422w. – NMR. ($CDCl_3$): 7,8–7,0/m/8H; 5,63/d von *qa* ($J=4,4$, $J'=6,5$)/1H; 4,20/d($J=4,4$)/1H; 2,09/s/3H; 0,67/d($J=6,5$)/3H. – MS. (*m/e* (%)): 252 (M^+ , 7), 210 (1), 209 (7), 194 (5), 193 (21), 192 (90), 191 (6), 189 (4), 180 (5), 179 (9), 166 (21), 165 (99), 164 (7), 163 (13), 139 (4), 87 (3), 43 (100).

$C_{17}H_{16}O_2$ (252,31) Ber. C 80,93 H 6,39% Gef. C 81,01 H 6,45%

3.5. Acetoxy-(9-fluorenyl)-phenyl-methan (**5c**). Nach Vorschrift 3.2¹⁸ erhält man aus 3,7 g (20 mmol) *o*-Chlorbenzyl-acetat (**3c**) in 50 ml THF mit 1 Äquiv. Na-fluorenid-Lsg. nach Chromatographie mit Ä an Kieselgel bei 0° 4,0 g (63%) rohes **5c**. Das blassgelbe Öl wird in möglichst wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, mit der 100fachen Menge PÄ versetzt und zur Krist. 12 Std. bei –60° gehalten: 3,6 g (57% bez. **3c**) grosse farblose Kristalle **5c**, Smp. 156–157°. Die Verbindung wird unter N_2 im Kühlschrank aufbewahrt. – UV. (CH_2Cl_2): 260sh (13250), 268 (19300), 279sh (11050), 291 (4750), 302,5 (4900). – IR. ($CHCl_3/CS_2$): 3060w-m, 3032w-m, 1742s, 1443m, 1364m, 1225s, 1016m-s, 966s, 761w-m, 751m, 738s, 724m, 693m-s, 618w, 427w. – NMR. ($CDCl_3$): 7,75–6,9/m/13H; 6,07/d ($J=7$)/1H; 4,45/d ($J=7$)/1H; 2,07/s/3H. – MS. (*m/e* (%)): 314 (M^+ , 1), 256 (4), 255 (20), 254 (100), 253 (97), 252 (60), 251 (9), 250 (21), 239 (6), 226 (4), 224 (4), 166 (4), 165 (17), 149 (7), 127 (14), 126 (54), 125 (26), 124 (5), 119 (3), 114 (9), 113 (27), 112 (12), 107 (9), 101 (5), 100 (9), 99 (18), 97 (5), 84 (4), 83 (6), 71 (6), 70 (7), 69 (6), 57 (5), 56 (4), 55 (10), 43 (17), 42 (5), 41 (7).

$C_{22}H_{18}O_2$ (314,38) Ber. C 84,05 H 5,77% Gef. C 84,22 H 5,59%

4. 1,2-Benzofulvene. – 4.1. 1,2-Benzofulven (**6a**). In einem 100 ml Rundkolben mit Thermometer, N_2 -Überleitung, Zweihalsaufsatz (Fig. 6) und Magnetührer werden 1,13 g (6 mmol) 1-Acetoxy-methylinden (**4a**) in 20 ml PÄ vorgelegt und bei –20° durch den seitlichen Ansatz (Fig. 6) während 30 Min. mit 0,67 g (6 mmol) Kalium-*t*-butylat versetzt. Man lässt 30 Min. bei –10° stehen, zentrifugiert unter N_2 ausgefallenes KOAc ab, wäscht den Nd. mit 20 ml PÄ nach und zentrifugiert nochmals. Die vereinigten gelbbraunen Lsg. werden bei –10° im RV. auf ca. 10 ml eingengt. Man chromatographiert bei –10° mit PÄ an 20 g Kieselgel, wobei die hellgelbe Zone von 1,2-Benzofulven (**6a**) rasch eluiert wird, und engt bei –80°/10^{–4} Torr ein (vgl. [17], exp. Teil, 1.2): 0,7 g hellgelbes **6a**, das durch Sublimation bei 0°/10^{–4} Torr gereinigt wird. Es werden 0,64 g (83% bez. **4a**) hellgelbe Kristalle **6a** isoliert, Smp. 36–37°. Ausser durch Sublimation kann **6a** auch durch Tieftemperatur-Krist. aus PÄ gereinigt werden. Da sich **6a** leicht polymerisiert, wird es unter N_2 bei –60° aufbewahrt¹⁹.

$C_{10}H_8$ (128,17) Ber. C 93,71 H 6,29% Gef. C 93,54 H 6,30%

¹⁸) Da die zu **10** analogen Nebenprodukte nicht gebildet werden, ist die Heissfiltration der chromatographierten Rohprodukte unnötig.

¹⁹) Spektroskopische Daten vgl. Tabelle 2.

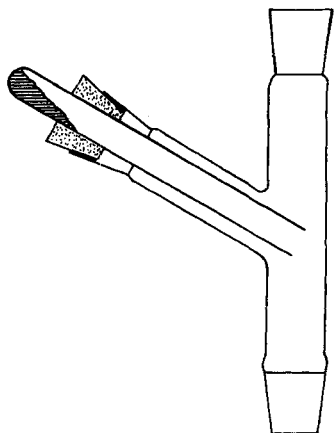


Fig. 6. Vorrichtung zur Zugabe von krist. Kalium-*t*-butylat

4.2. 6-Methyl-1,2-benzofulven (**6b**). Nach Vorschrift 4.1 gewinnt man aus 1,0 g (5 mmol) 1-Acetoxy-1-(1-indenyl)äthan (**4b**) und 0,56 g (5 mmol) Kalium-*t*-butylat 0,58 g (81,6% bez. **4b**) eines *Z/E*-Gemischs von 6-Methyl-1,2-benzofulven (**6b**)¹⁰. Die blassgelben Kristalle werden durch Sublimation bei $10^{\circ}/10^{-4}$ Torr gereinigt. **6b** ist unter N_2 bei -60° gut haltbar¹⁹.

$C_{11}H_{10}$ (142,20) Ber. C 92,91 H 7,09% Gef. C 93,06 H 7,23%

4.3. 6-Phenyl-1,2-benzofulven (**6c**). In einem 250 ml Sulfierkolben mit Thermometer, Tropftrichter, N_2 -Überleitung und Magnetrührer werden 1,47 g (8 mmol) *a*-Chlorbenzyl-acetat (**3c**) in 30 ml THF vorgelegt. Zu dieser auf -30° abgekühlten Lsg. wird unter Rühren innerhalb 20 Min. 1 Äquiv. Na-indenid-Lsg. getropft. Die zu Beginn hellgelbe Lsg. färbt sich zunehmend braun, während NaCl ausfällt. Nach 1 Std. bei 0° wird der Zweihals-Aufsatz aufgesetzt (Fig. 6) und die Lsg. auf -20° abgekühlt, bei -20° innerhalb 30 Min. mit 0,9 g (8 mmol) Kalium-*t*-butylat versetzt, 30 Min. bei -10° gehalten, sodann 50 ml PÄ hinzugefügt und unter N_2 bei -10° zentrifugiert. Der Nd. wird mit 30 ml THF/PÄ 1:1 ausgewaschen, die vereinigten Lsg. werden im RV. bei -10° eingedampft: 1,4 g hellbraunes Rohprodukt, das in 10 ml PÄ aufgenommen und bei -10° mit PÄ über Kieselgel chromatographiert wird. Nach einer hellgelben Zone (Inden) folgt eine dunkelgelbe Fraktion (6-Phenyl-1,2-benzofulven). Das Eluat wird im RV. bei -10° eingedampft: 0,90 g gelbe Kristalle, die durch Tieftemperatur-Krist. (-60°) aus PÄ gereinigt (vgl. [17], exper. Teil, 1.4) und i.HV. bei 0° getrocknet werden: 0,88 g (54% bez. **3c**) hellgelbe Kristalle **6c**, Smp. $83-85^{\circ}$. Die Verbindung wird unter N_2 bei -60° aufbewahrt, sie kann auch durch Sublimation im HV. bei 60° gereinigt werden¹⁹.

$C_{16}H_{12}$ (204,27) Ber. C 94,08 H 5,92% Gef. C 94,11 H 5,93%

4.4. 6,6-Bis(1,2-benzofulvenyl) (**13**). In einem 150 ml Sulfierkolben mit Thermometer, N_2 -Überleitung, Tropftrichter und Magnetrührer wird eine Lsg. von 1,5 g (7 mmol) 1,2-Dichlor-äthylen-1,2-diacetat (**11**) in 50 ml THF bei 20° innerhalb 20 Min. mit 1,2 Äquiv. einer Na-indenid-Lsg. in THF versetzt und 30 Min. bei 20° stehen gelassen. Nach Abkühlung auf -20° werden innerhalb 20 Min. durch einen seitlichen Ansatz (Fig. 6) 1,56 g (14 mmol) Kalium-*t*-butylat zugegeben. Nach 20 Min. Stehenlassen bei 0° wird die dunkelbraune Suspension mit 50 ml PÄ versetzt und zentrifugiert und der Nd. mit 50 ml THF/P 1:1 ausgewaschen. Die vereinigten Lsg. werden im RV. eingedampft, der Rückstand (0,63 g) wird in 10 ml PÄ aufgenommen und mit PÄ an 30 g Kieselgel chromatographiert. Nachdem Inden abgetrennt worden ist (Geruch), wird mit PÄ/Toluol 10:1 eine dunkelrote Zone eluiert und bei -10° im RV. eingedampft. Die roten Kristalle (0,30 g) werden durch Tieftemperatur-Krist. aus PÄ/Ä 15:1 bei -60° gereinigt: 265 mg (15% bez. **11**) rote Blättchen **13**¹⁵)¹⁹.

$C_{20}H_{14}$ (254,33) Ber. C 94,45 H 5,55% Gef. C 94,59 H 5,71%

5. 1,2,3,4-Dibenzofulvene. - 5.1. 1,2,3,4-Dibenzofulven (**7a**). (Da 1,2,3,4-Dibenzofulven lichtempfindlich ist, erfolgt die Synthese unter Lichtausschluss). In einem mit Thermometer, N_2 -Über-

leitung und Magnetrührer versehenen 100 ml Dreihals-Rundkolben werden 1,20 g (5 mmol) 9-Acetoxy methyl-fluoren (**5a**)²⁰ in 50 ml Ä/P 1:1 gelöst, die Lsg. auf 0° abgekühlt, innerhalb von 30 Min. mit 0,56 g (5 mmol) Kalium-*t*-butylat versetzt (wie unter 4.4) und 30 Min. bei 0° gehalten. Das ausgefallene KOAc wird abzentrifugiert, der Nd. mit 30 ml Ä/PÄ ausgewaschen und die vereinigten Lsg im RV. bei –10° eingedampft. Das Rohprodukt wird in ca. 10 ml PÄ aufgenommen und bei –10° mit PÄ an 20 g Kieselgel chromatographiert. Die mit PÄ rasch wandernde Zone von 1,2,3,4-Dibenzofulven (**7a**) wird eluiert, das Eluat bei –10° auf ca. 5 ml eingengt und zur Krist. 12 Std. bei –60° gehalten: Nach 2maliger Krist. aus PÄ bei –60° 0,75 g (84% bez. **5a**) lange, blassgelbe Nadeln **7a** Smp. 51–52°. Die Verbindung ist unter Lichtausschluss und N₂ bei –60° haltbar¹⁹).

C₁₄H₁₀ (178,23) Ber. C 94,35 H 5,66% Gef. C 94,32 H 5,54%

5.2. 6-Methyl-1,2,3,4-dibenzofulven (**7b**). Nach Vorschrift 5.1 werden aus 1,25 g (5 mmol) 1-(9-fluorenyl)-äthylacetat (**5b**) und 0,56 g (5 mmol) Kalium-*t*-butylat in 50 ml PÄ nach Chromatographie und Tieftemp. Krist. aus PÄ 0,76 g (79% bez. **5b**) als hellgelbe Nadeln **7b** erhalten; Smp. 53–54°. Die Verbindung kann auch durch Sublimation im HV. bei ca. 60° gereinigt werden, sie wird unter N₂ bei –60° aufbewahrt¹⁹).

C₁₅H₁₂ (192,26) Ber. C 93,71 H 6,29% Gef. C 93,72 H 6,43%

5.3. 6-Phenyl-1,2,3,4-dibenzofulven (**7c**). Nach Vorschrift 5.1 werden aus 0,47 g (1,5 mmol) (9-fluorenyl)-phenyl-methylacetat (**5c**) in 20 ml THF und 0,17 g (1,5 mmol) Kalium-*t*-butylat bei 0° 0,32 g hellgelbe Kristalle erhalten, die in 10 ml Benzol aufgenommen und bei 20° mit Benzol an Kieselgel chromatographiert werden. Die hellgelbe Zone wird eluiert, das Eluat eingedampft (0,29 g), in wenig PÄ aufgenommen und bei –60° kristallisiert: 0,27 g (71% bez. **5c**) hellgelbe Kristalle **7c**, Smp. 76–77°. Die Verbindung wird unter N₂ bei 0° aufbewahrt¹⁹).

C₂₀H₁₄ (254,33) Ber. C 94,45 H 5,55% Gef. C 94,43 H 5,68%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Neuenschwander & R. Iseli, *Helv.* 60, 1061 (1977).
- [2] M. Neuenschwander, H. P. Fahrni, H. Lehmann & R. Vögeli, *Chimia* 28, 115 (1974).
- [3] J. Thiele, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 666 (1900); J. Thiele & H. Balhorn, *Liebigs Ann. Chem.* 348, 1 (1906).
- [4] Vgl. z.B. P. Yates, «Fulvenes», in *Advances in Alicyclic Chemistry*, Academic Press, New York 1968, S. 59.
- [5] E. D. Bergmann, *Chem. Rev.* 68, 41 (1968).
- [6] H. F. Ebel, «Die Azidität der CH-Säuren», Georg Thieme, Stuttgart, 1969.
- [7] J. Thiele, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 3395 (1900); M. Avramoff & Y. Sprinzak, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4953 (1960).
- [8] J. Thiele & F. Henle, *Liebigs Ann. Chem.* 347, 290 (1906); D. Lavie & E. D. Bergmann, *Bull. Soc. chim. France* 1951, 250; Y. Sprinzak, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 468 (1956).
- [9] J. L. Kice, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 348 (1958).
- [10] J. Rigaudy & K. V. Thang, *C.r. hébd. séances Acad. Sci.* 249, 1008 (1959); P. Bésinet & R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. France* 1958, 921.
- [11] H. Wieland, F. Reindel & J. Ferrer, *Chem. Ber.* 55, 3313 (1922); H. Wieland & E. Krause, *Liebigs Ann. Chem.* 443, 129 (1925).
- [12] M. Neuenschwander & A. Frey, *Chimia* 28, 117, 119 (1974); *ibid.* 29, 212 (1975).
- [13] R. Kyburz, H. Schaltegger & M. Neuenschwander, *Helv.* 54, 1037 (1971); dort weitere Zitate.
- [14] E. A. LaLancette & R. E. Benson, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1941 (1967).
- [15] R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli & M. Neuenschwander, *Helv.* 56, 847 (1973).
- [16] H. Prinzbach, persönliche Mitteilung; H. Sauter & H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 84, 297 (1972).
- [17] W. K. Schenk, R. Kyburz & M. Neuenschwander, *Helv.* 58, 1099 (1975).
- [18] H. Schaltegger, *Helv.* 45, 1368 (1962).

²⁰) Da 9-Acetoxy-methyl-9-(9'-fluorenylmethyl)fluoren (**10**) mit Kalium-*t*-butylat nicht reagiert, kann anstelle von reinem **5a** auch das nach 3.2 bereitete Gemisch von **5a** und **10** zur Eliminierung eingesetzt werden. (Durchschnittlicher Gehalt an **5a**: 73%).