

BERND EISTERT und HERMANN MINAS\*)

## Neue Synthesen und Eigenschaften des Dibenztropolons und anderer Dibenzo-cycloheptatriene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken  
(Eingegangen am 1. April 1964)

Dibenztropolon (II) wird aus den Monoketonen I und III in befriedigenden Ausbeuten nach dem „Nitron-Verfahren“ (Nitrosierung, Umsetzung der Isonitrosoketone mit Diazomethan zu  $\alpha$ -Methylnitrono-ketonen und deren saure Hydrolyse) erhalten. Es erweist sich IR-spektroskopisch als wirkliches Tropolon IIa, gibt aber auch Derivate der Diketoform IIb. — Die Synthesen der Monoketone I und III werden verbessert. Die dabei als Zwischenprodukte auftretenden „Iminonitrile“ werden IR-spektroskopisch als Enaminonitrile Xa bzw. XVa erkannt. Das aus Xa erhältliche  $\alpha$ -Cyan-keton XIIa gibt mit Diazomethan einen Enoläther; mit Phenylmagnesiumbromid reagiert es teils an der Nitrilgruppe (zu XVI, daraus durch Hydrolyse das  $\alpha$ -Benzoyl-keton XVII), teils unter nucleophiler Verdrängung von OH durch Phenyl (zu XVIII).

Das *Dibenztropolon* (II) wurde erstmals von T. SAKAN und M. NAKAZAKI<sup>1)</sup> durch Oxydieren des Monoketons I mit Selendioxid erhalten, wobei als Hauptprodukt *Phenanthrenchinon* entstand, von dem winzige Mengen II mühsam getrennt werden mußten. Die japanischen Autoren charakterisierten II durch ein Chinoxalinderivat und ein Dioxim (das sich allerdings als unrein erwies, s. unten) und schlossen daraus, daß es als  $\alpha$ -Diketon IIb vorläge; die mit methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung auftretende Farbreaktion ließ erkennen, daß es auch als Enol IIa reagieren kann. Seither sind u. W. keine weiteren Publikationen über II erschienen.

Uns interessierte das Dibenztropolon u. a. deshalb, weil sich unter den Einwirkungsprodukten von Diazomethan auf Phenanthrenchinon mindestens eine um 2 CH<sub>2</sub> reichere Verbindung befindet, die wir für ein von IIb abgeleitetes Mono-Epoxid halten<sup>2)</sup>. Wir versuchten daher, II nach dem japanischen Verfahren in genügenden Mengen herzustellen, doch gelang es trotz vieler Abänderungen nicht, die dort angegebene Maximalausbeute von 3.6% d. Th. zu überschreiten; meistens entstand nur Phenanthrenchinon.

Erst das „Nitron-Verfahren“<sup>3)</sup> lieferte uns reproduzierbare, befriedigende Ausbeuten: Man nitrosierte I zur *Isonitroso*-Verbindung IV, setzte diese mit Diazomethan zum *Methylnitronoketon* V um und hydrolysierte letzteres mit Salzsäure. Dabei entstand sofort sehr reines, von Phenanthrenchinon freies II in Ausbeuten bis zu 60% (bez. auf V) bzw. 33% (bez. auf I).

\*) Aus der Diplomarb. Univ. Saarbrücken 1959 und der Dissertat. Univ. Saarbrücken 1964. Vorläufige Mitteilung s. *Tetrahedron Letters* No. 21, 1361 [1964]; dort IR-Spektren von II in KBr und CCl<sub>4</sub>.

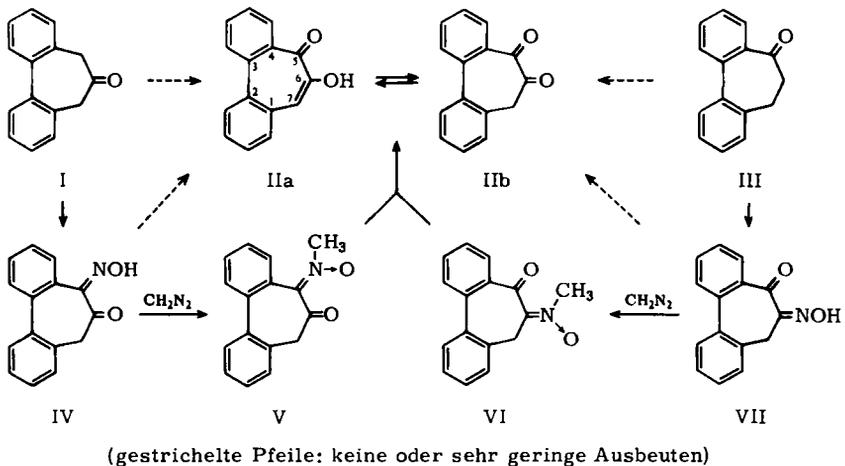
1) J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ. 1, 23 [1950], C. A. 46, 5036<sup>b</sup> [1952]; J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 72, 739 [1951], C. A. 46, 11175<sup>g</sup> [1952].

2) B. EISTERT, G. FINK und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. 91, 2710 [1958], und zwar S. 2114 oben.

3) B. EISTERT, R. MÜLLER, H. SELZER und E.-A. HACKMANN, Chem. Ber. 97, 2469 [1964], vorstehend.

Analog konnten wir II auch aus dem isomeren Monoketon III über dessen Isonitrosoderivat VII und das Methylnitronoketon VI in Ausbeuten von 55% (bez. auf VI) bzw. 36% (bez. auf III) erhalten.

Das nunmehr relativ leicht in größeren Mengen zugängliche Dibenztropolon zeigt im IR-Spektrum (s. Tab. 1) Banden, die für das feste Produkt die Tropolon-Struktur IIa erweisen<sup>4)</sup>, nämlich eine OH-Bande bei 3370/cm und mehrere Doppelbindungsbanden, deren Lage und Intensität sich beim Übergang zur CCl<sub>4</sub>-Lösung nur wenig änderte.



Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionsbanden (cm<sup>-1</sup>) des Dibenztropolons (II)

	OH-Bande	Doppelbindungsbanden		
Fest (in KBr)	3370	1640	1610	1595 *)
In CCl <sub>4</sub> -Lösung	3370	1650	1605 *)	1597

\*) Stärkste Bande.

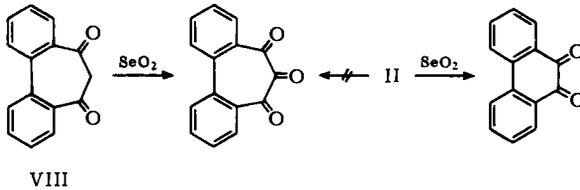
Außer der für cyclische  $\alpha$ -Diketon-enole und Tropolone charakteristischen FeCl<sub>3</sub>-Reaktion gab II ein dunkelrotes, kristallines Kupfer(II)-chelate. Mit Acetanhydrid/Natriumacetat entstanden das Acetylderivat und mit Dimethylsulfat/Alkali der Methyläther der Enolform IIa. Letzterer entstand auch bei der Einwirkung von ätherischer Diazomethanlösung auf II, allerdings in so geringen Mengen, daß er nur dünnstschichtchromatographisch nachgewiesen und nur in einigen Fällen sehr mühsam in winzigen Mengen isoliert werden konnte. Als Hauptprodukt entstanden Öle, die das erwähnte, aus Phenanthrenchinon und Diazomethan erhaltene Produkt<sup>2)</sup> anscheinend *nicht* enthielten. Die Frage nach dessen Konstitution mußte daher noch offenbleiben.

Mit *o*-Phenylendiamin erhielten wir aus II das bereits von den japanischen Autoren<sup>1)</sup> beschriebene *Chinoxalin*-Derivat vom Schmp. 187°, das sich von der Diketetoform IIb

<sup>4)</sup> IR-Spektren von Tropolonon etc.: G. P. SCOTT und D. S. TARBELL, J. Amer. chem. Soc. 72, 240 [1950]; G. A. NICHOLIS und D. S. TARBELL, ebenda 74, 4935 [1952]; G. NAVILLE, H. STRAUSS und E. HEILBRONNER, Helv. chim. Acta 43, 1221 [1960].

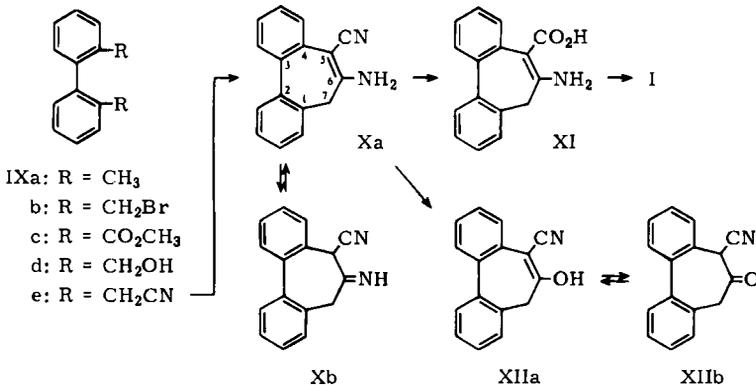
ableitet. Mit 1 Mol. Hydroxylamin entstand das von uns im Zuge des „Nitron-Verfahrens“ eindeutig aus III synthetisierte Monoxim VII; der Angriff des Hydroxylamins auf II erfolgt also an der sterisch weniger behinderten CO-Gruppe. Mit 2 Moll. Hydroxylamin erhielten wir ein Dioxim vom Schmp. 212–215°, das auch aus VII mit weiterem Hydroxylamin erhältlich war und sehr gut stimmende Analysenwerte gab. Das von den japanischen Autoren trotz schlechter Analysenwerte<sup>5)</sup> als „Dioxim“ angesprochene Produkt vom Schmp. 158–160° scheint ein Gemisch verschiedener Verbindungen gewesen zu sein. Unser Dioxim gab mit Nickel(II)-acetat eine orange-farbene Komplexverbindung (statt einer roten<sup>1)</sup>). Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gab II das dem Oxim VII entsprechende 2,4-Dinitro-phenylhydrazon.

Beim Versuch, II durch Oxydieren mit Selenioxyd in das Triketon umzuwandeln, das H. W. LUCIEN und A. TAURINS<sup>6)</sup> durch SeO<sub>2</sub>-Oxydation des mit II isomeren β-Diketons VIII gewonnen hatten, erhielten wir lediglich *Phenanthrenchinon* als definierbares Produkt. Letzteres entstand auch beim Versuch, II mit Isoamylnitrit zu nitrosieren.



Zur *Synthese der als Ausgangsstoffe* für II dienenden Monoketone I und III benutzten wir eine Kombination von bekannten Wegen, die wir in mancher Hinsicht vereinfachen und verbessern konnten (s. Versuchsteil). Hier seien sie nur schematisch skizziert:

Ausgangsstoff für I war das 2,2'-Bis-brommethyl-biphenyl (IXb), das wir durch Bromieren von 2,2'-Bitolyl (IXa) in Tetrachlorkohlenstoff unter Belichtung<sup>7)</sup>, vorteilhafter aber aus Diphenylsäureester IXc durch Reduzieren mit Lithiumalanat und Um-



<sup>5)</sup> l. c. <sup>1)</sup> gef. C 69.5 H 4.2; für Dioxim ber. C 71.4 H 4.79.

<sup>6)</sup> Canad. J. Chem. **30**, 208 [1952].

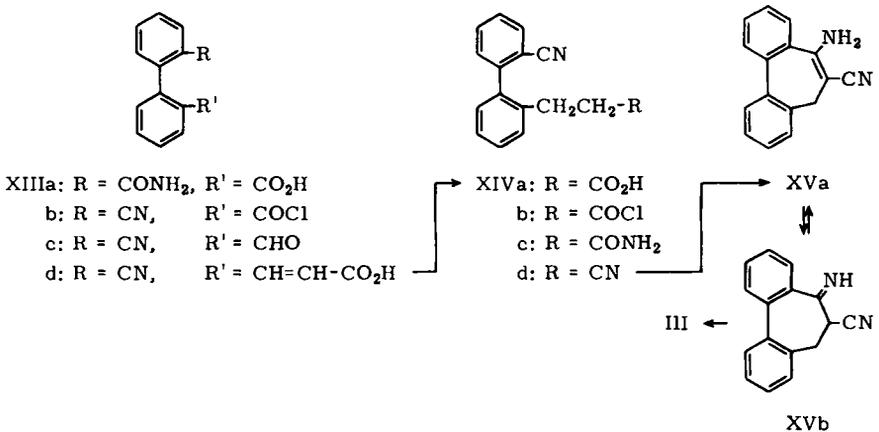
<sup>7)</sup> J. W. COOK, G. T. DICKSON und J. D. LOUDON, J. chem. Soc. [London] **1947**, 746.

setzen des erhaltenen 2,2'-Bis-hydroxymethyl-biphenyls (IXd) mit HBr herstellen<sup>8)</sup>. Mit Kaliumcyanid erhält man daraus das Dinitril IXe, das man zum 6-Amino-5-cyan-1.2;3,4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5) (Xa) cyclisiert<sup>1,9)</sup>. Hydrolyse mit starker Schwefelsäure ergibt die Aminocarbonsäure XI<sup>1)</sup>, die bei der Wasserdampfdestillation das gewünschte I liefert<sup>10)</sup>.

Durch Kochen mit konz. Salzsäure erhielten wir aus X das Cyanketon XII.

Die Synthese des isomeren Monoketons III erfolgte in Anlehnung an das 11-Stufenverfahren von H. RAPOPORT und A. R. WILLIAMS<sup>11)</sup> mit einer von F. BELL<sup>12)</sup> vorgeschlagenen Variante, wobei man vom Diphenensäureanhydrid ausgeht, das man in die Diphenamidsäure (XIIIa) umwandelt<sup>13)</sup>; letztere wird mit Thionylchlorid in das Carbonsäurechlorid XIIIb übergeführt<sup>12)</sup>, das man zum Aldehyd XIIIc reduziert, aus dem man durch PERKIN-Synthese die Zimtsäure XIIId erhält. Die anschließende Reduktion zur 2-Cyan-biphenyl-propionsäure-(2') (XIVa) konnten wir drucklos ausführen; die folgenden Stufen (Umwandlung ins Chlorid XIVb, ins Amid XIVc und schließlich ins Dinitril XIVd) wurden von uns mit einigen Abänderungen ohne Isolierung der Zwischenstufen zusammengefaßt, wobei die Gesamtausbeute 80% d. Th. betrug.

Die ZIEGLER-Cyclisierung von XIVd wird mit Lithiummethylanilid ausgeführt<sup>11)</sup>. Das erhaltene 5-Amino-6-cyan-1.2;3,4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5) (XV) läßt sich, wie in der isomeren Reihe, mit starker Schwefelsäure in das Monoketon III umwandeln.



Trotz der beschriebenen Verbesserungen ist zur Zeit der Weg über das Monoketon I für die Herstellung von Dibenzotropolon rationeller als der längere über das Monoketon III.

<sup>8)</sup> D. M. HALL, M. S. LESSLIE und E. E. TURNER, J. chem. Soc. [London] 1950, 712.

<sup>9)</sup> J. KENNER und E. G. TURNER, J. chem. Soc. [London] 99, 2101 [1911].

<sup>10)</sup> C. W. MUTH, W. L. SUNG und B. PAPANASTAASICU, J. Amer. chem. Soc. 77, 3393 [1955].

<sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. 71, 1774 [1949].

<sup>12)</sup> J. chem. Soc. [London] 1928, 3247.

<sup>13)</sup> C. GRAEBE und CH. AUBIN, Liebigs Ann. Chem. 247, 260 [1888]; L. OYSTER und H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. 43, 208 [1921].

Die Cyclisierungsprodukte X und XV wurden von den jeweiligen Autoren als *Iminonitrile* Xb bzw. XVb formuliert. Aus den IR-Spektren (s. Tab. 2) ergibt sich jedoch eindeutig für beide die *Enaminonitril*-Struktur (Xa bzw. XVa): Während Imine nur eine NH-Bande zeigen, findet man in den Spektren der beiden Cyclisierungsprodukte die vier für primäre Enamine charakteristischen Banden und eine C=C-Bande (sowie natürlich die Nitrilbande). Inzwischen wurde auch für andere „Iminonitrile“ die Enaminonitril-Struktur bewiesen<sup>14)</sup>.

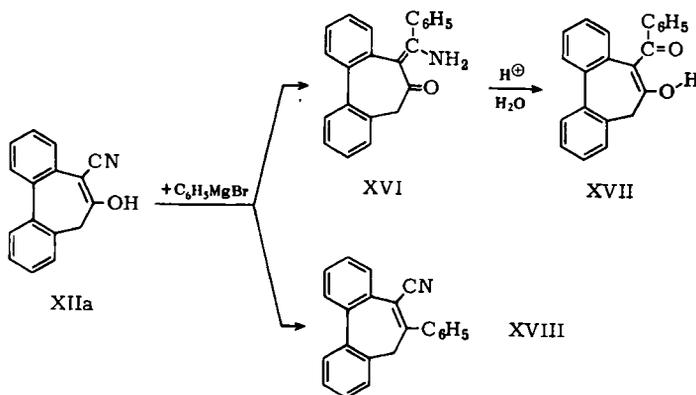
Tab. 2. IR-Absorptionsdaten (cm<sup>-1</sup>) der Cyclisierungsprodukte Xa und XVa (in KBr)

		-NH <sub>2</sub>		=C-N<	-C≡N	>C=C<
Xa	3460	3325	3240	1645	2185	1585
XVa	3440	3360	3240	1638	2185	1590

Bevor uns das „Nitron-Verfahren“ die bequeme Herstellung von Dibenzotropolon ermöglichte, versuchten wir noch einige andere Methoden, die Monoketone I und III zu II zu oxydieren; z. B. lieferte die glatt verlaufende Bromierung von III ein einheitliches Monobromderivat; aus I entstand ein Gemisch von Bromierungsprodukten; alle erwiesen sich als *stark hautreizend*. Die Umsetzung mit Dimethylsulfoxid, die in vielen Fällen zur Herstellung von  $\alpha$ -Diketonen benützt wird<sup>15)</sup>, ergab hier neben undefinierten Ölen wieder Phenanthrenchinon.

Das bei der Hydrolyse des Enaminonitrils X mit konz. Salzsäure statt I erhaltene Cyanketon XII, das als Enol XIIa vorzuliegen scheint, gab mit ätherischer Diazomethanlösung glatt dessen Methyläther.

Im Zusammenhang mit Ergebnissen an cycloaliphatischen  $\alpha$ -Cyan-ketonen bzw. deren Enolen<sup>16)</sup> ließen wir auf XII Phenylmagnesiumbromid einwirken. Dabei ent-



<sup>14)</sup> S. die IR-Befunde und Deutungen an einem Dinaphtho-Analogen von X und XV bei S. BALDWIN, K. MISLOW und F. A. MCGINN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6036 [1958]; am 1-Amino-2-cyan-cyclopenten-(1): C. F. HAMER und R. A. HINES, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3649 [1955].

<sup>15)</sup> N. KORNBUM, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6562 [1957].

<sup>16)</sup> B. EISTERT und H. WURZLER, Liebigs Ann. Chem. **650**, 157 [1961]; W. EIFLER, Diplomarb. Univ. Saarbrücken 1963 (noch nicht anderweitig publiziert); O. RIOBÉ, M. LAMANT und F. BUSSIÈRE, Bull. Soc. chim. France **1963**, 2892.

standen zwei Produkte, von denen das eine das nach unseren Erfahrungen<sup>16)</sup> erwartete vinyloge Carbonamid, nämlich das 5-[*α*-Amino-benzyliden]-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6) (XVI) war; es ließ sich zum Benzoylketon bzw. dessen Enolform XVII hydrolysieren. Die Analyse des zweiten Produkts stimmt auf das 6-Phenyl-5-cyan-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5) (XVIII). Dessen Entstehung erklärt sich durch nucleophilen Austausch der OH- durch die Phenylgruppe.

Wir danken auch an dieser Stelle der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, für Sachbeihilfen sowie den Werken der Chemischen Industrie für wertvolle Chemikalien.

Die Elementaranalysen wurden durch Herrn Dr. W. WALISCH und Mitarbeiter mit der von ihm entwickelten Apparatur zur gleichzeitigen Bestimmung von C, H und N ausgeführt<sup>17)</sup>. Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman-IR-4-Gerät durch Herrn Dipl.-Chem. H.-G. HAHN und Frau S. KRÄMER-KAIN aufgenommen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Synthese des Ketons I

Aus *o*-Jod-toluol, nach der allgemeinen Vorschrift<sup>18)</sup> aus diazotiertem *o*-Toluidin, Kaliumjodid und Kupferbronze erhalten (Ausb. 75% d. Th., Sdp.<sub>13</sub> 82–84°), wurde nach F. ULLMANN und G. M. MEYER<sup>19)</sup> in wechselnden Ausbb. (36–52% d. Th.) das 2.2'-Bitolyl (IXa) hergestellt.

#### 2.2'-Bis-brommethyl-biphenyl (IXb)

a) Zur Lösung von 62 g IXa in 600 ccm Tetrachlorkohlenstoff gab man ein Jodkriställchen, überschichtete mit 150 ccm Wasser und ließ zu dem unter Rückfluß siedenden Gemisch allmählich die Lösung von 114 g Brom in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfen, wobei man mit einer 200-Watt-Lampe bestrahlte. Nach beendeter Zugabe (ca. 2 Stdn.) kochte man unter weiterer Belichtung noch 1 Stde., ließ erkalten, trennte von der wäßr. Schicht ab, wusch mit verd. Natronlauge neutral, trocknete mit Calciumchlorid und verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand gab beim Verreiben mit Petroläther kleine, farblose Rhomboeder vom Schmp. 90° (Lit.<sup>8)</sup>: 89–90°), Ausb. 52% d. Th.

b) Besser erhält man IXb aus Diphensäure-dimethylester (IXc), den man nach D. M. HALL, M. S. LESSLIE und E. E. TURNER<sup>8)</sup> mit Lithiumalanat zum 2.2'-Bis-hydroxymethyl-biphenyl (IXd) reduziert, das man mit Bromwasserstoff umsetzt. Ausb. in allen Stufen ca. 90% d. Th.

6-Amino-5-cyan-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5) (X): In teilweiser Abänderung der bisherigen Vorschrift<sup>9)</sup> gab man in einen mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Kolben 35 ccm Wasser, 110 ccm Äthanol und 23.6 g Kaliumcyanid und trug in die siedende Lösung binnen 5 Stdn. in kleinen Portionen insgesamt 55 g feingepulvertes IXb ein. Dabei fiel nach einiger Zeit Kaliumbromid aus. Man rührte 1 Stde. weiter, goß dann in eine Lösung von 2.0 g Kaliumhydroxid in 1000 ccm Äthanol und 70 ccm Wasser, kochte 1 Stde. unter Rückfluß, ließ abkühlen und fügte unter kräftigem Rühren so lange Wasser hinzu, wie noch Niederschlag ausfiel. Man saugte ab, wusch mit heißem Wasser und trocknete bei 110°. Ausb. 32.5 g (97% d. Th.), Schmp. 190° (aus Äthanol) (Lit.<sup>9)</sup>: Ausb. 45% d. Th., Schmp. 189–190°).

1.2;3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6) (I): Man löste 10 g X in 130 ccm konz. Schwefelsäure, ließ 24 Stdn. bei Raumtemp. stehen, trug dann ein Gemisch aus 650 ccm Wasser und 65 ccm konz. Schwefelsäure ein und destillierte (ohne Isolierung der z. T. aus-

<sup>17)</sup> W. WALISCH, Chem. Ber. 94, 2314 [1961].

<sup>18)</sup> Org. Syntheses Coll. Vol. II, 351 [1947].

<sup>19)</sup> Liebigs Ann. Chem. 332, 49 [1904]; ferner l. c.<sup>8)</sup>

gefallenen *6-Amino-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(5)* (XI)<sup>11)</sup> mit Wasserdampf<sup>10)</sup>. Man erhielt sofort sehr reines I. Ausb. 7.5 g (85% d. Th.), Schmp. 76–78° (aus Äthanol). *Oxim*: Schmp. 186–188° (wie I. c.<sup>10)</sup>).  $\nu_{C=O}$  1720/cm.

### B. Synthese des Ketons III

Ausgehend vom *Diphensäureanhydrid* wurde das *Monoamid XIIIa*<sup>13)</sup> und daraus mit reinem *Thionylchlorid* das *2-Cyan-biphenyl-carbonsäure-(2')-chlorid* (XIII b) hergestellt<sup>12)</sup>, welches bei der ROSENMUND-Reduktion *2-Cyan-biphenyl-aldehyd-(2')* (XIII c) gab<sup>11)</sup>; aus diesem wurde durch PERKIN-Synthese die *2-[2-Cyan-phenyl]-zimtsäure* (XIII d) erhalten<sup>11)</sup>. Letztere wurde, abweichend von dem bekannten Verfahren<sup>11)</sup>, wie folgt reduziert:

53 g (0.31 Mol) XIII d wurden unter Erwärmen in 550 ccm 1 n K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gelöst. Zur abgekühlten Lösung gab man 2.5 g Palladiumkohle (10% Pd) und hydrierte unter Rühren bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur, wobei insgesamt 5.4 l H<sub>2</sub> aufgenommen wurden. Man filtrierte und säuerte mit konz. Salzsäure an, wobei die *2-Cyan-biphenyl-propionsäure-(2')* (XIV a) als grauer Niederschlag ausfiel. Sie wurde durch Lösen in verd. Alkalilauge, Wiederausfällen mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther gereinigt. Ausb. 90–92% d. Th., Schmp. 117–118° (wie I. c.<sup>11)</sup>).

Nun wurden mehrere Stufen der bekannten<sup>11)</sup> Arbeitsweise zusammengefaßt:

48 g XIV a wurden in 400 ccm absol. Benzol mit 50 ccm reinem *Thionylchlorid* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Man verdampfte überschüss. Thionylchlorid und Benzol i. Vak. und versetzte das erhaltene rohe *Säurechlorid XIV b* unter Rühren tropfenweise mit 75 ccm *Ammoniak-Lösung* (d 0.9). Das entstandene ölige *Amid XIV c* wurde i. Vak. bei ca. 50° von der Hauptmenge Wasser und überschüss. Ammoniak befreit und schließlich über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> i. Vak. getrocknet, worauf man es ohne weiteres mit 60 ccm *Phosphoroxchlorid* 1 Stde. unter Rückfluß kochte. Nach Verdampfen des überschüss. POCl<sub>3</sub> i. Vak. wurde der Rückstand mit 200 ccm Chloroform ausgekocht. Man goß die Chloroformschicht in einen mit 1000 ccm Eiswasser beschickten Scheidetrichter, trennte sie nach Umschütteln ab, wusch sie mit Wasser, dann mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung und wieder mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und verdampfte das Chloroform. Der Rückstand wurde destilliert, wobei das *2-Cyan-biphenyl-propionitril-(2')* (XIV d) unter 10<sup>-1</sup> bis 10<sup>-2</sup> Torr zwischen 168 und 175° als zähflüssiges farbloses Öl übergang. Nach Zugabe von etwas Chloroform erstarrte es binnen einiger Stdn. zu farblosen Kristallen vom Schmp. 55–56° (wie I. c.<sup>11)</sup>), Ausb. 75–78% d. Th. (bez. auf XIV a).

Die Cyclisierung des Dinitrils XIV d zum *5-Amino-6-cyan-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5)* (XV) erfolgte nach H. RAPOPORT und A. R. WILLIAMS<sup>11)</sup> mit *Lithiummethylanilid*, wobei unmittelbar ein Produkt vom Schmp. 177–178° erhalten wurde<sup>20)</sup>.

Aus XV wurde, wie oben für das Isomere X beschrieben, mit konz. *Schwefelsäure* und nach Wasserdampfdestillation das *1.2;3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(5)* (III) erhalten. Ausb. 80% d. Th., Schmp. 85° (Lit.<sup>11)</sup>: 84°).  $\nu_{C=O}$  1678/cm.

*Oxydation des Monoketons III mit Selenioxyd*: Nach zahlreichen Versuchen, z. T. mit dünnschichtchromatographischer Kontrolle ausgeführt, wurden die relativ höchsten Ausbeuten an *Dibenzotropolon* (II) wie folgt erhalten:

Zur Lösung von 0.53 g *Selenioxyd* in 20 ccm Eisessig und einigen Tropfen Wasser gab man die Lösung von 1.0 g III in 20 ccm Eisessig, fügte etwas Glaswolle hinzu und erhitzte 1 Stde. auf 140°. Selenabscheidung erfolgte bereits ab 75°. Nach dem Abkühlen und Absaugen wurde das goldgelbe Filtrat i. Vak. bei 40° auf etwa 1/3 eingeeengt. Dabei schieden sich erhebliche Mengen *Phenanthrenchinon* aus (Schmp. und Misch-Schmp. 206–208°). In der Mutterlauge

<sup>20)</sup> Die Autoren<sup>11)</sup> erhielten ein Produkt vom Schmp. 160–161° (aus Chloroform), das jedoch, wie MUTH und Mitarbb.<sup>10)</sup> mitteilten, nach längerem Stehenlassen bei 176–177° schmolz. Vielleicht war die niedriger schmelzende Form das Imin XV b.

bildeten sich nach mehrtägigem Stehenlassen klebrige, gelbe Kristalle, die auf ungebrannten Tonscherben abgepreßt und dann in siedendem Petroläther aufgenommen wurden. Man filtrierte heiß von wenig ungelösten Anteilen ab und ließ die Lösung in einem Erlenmeyerkölbchen (nicht in einer offenen Schale!) *sehr langsam* freiwillig bei Raumtemperatur eindunsten. Dabei schieden sich nach mehreren Tagen an Wand und Boden warzenförmige Kristallaggregare von *Dibenzotropolon* (II) ab, aus wenig Methanol Schmp. 116—118° (Lit.<sup>1)</sup>: 118°, Ausb. 0.08 g (7.6% d. Th.).

*C. Synthesen von Dibenzotropolon (II) aus den Monoketonen I und III nach dem „Nitron-Verfahren“*

*5-Oximino-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6)* (IV): Man löste 27 g I in 250 ccm Äthylenglykolmonomethyläther und 50 ccm konz. *Salzsäure*, ließ unter Köhlen und Rühren 16.7 ccm *n-Butylnitrit* zutropfen, rührte noch 30 Min. und ließ dann 2 Stdn. stehen. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt; weitere Mengen erhielt man beim Eingießen der Mutterlauge in 1000 ccm Wasser. Gesamtausb. 25—27 g (80—85% d. Th.). Aus Äthanol gelbliche Kristalle vom Schmp. 202—204° (Zers.). IR-Banden: 3220 (OH), 1725 (CO), 1625 (C=N).

$C_{15}H_{11}NO_2$  (237.2) Ber. C 75.9 H 4.68 N 5.91 Gef. C 75.7 H 4.80 N 6.03

*6-Oximino-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(5)* (VII): Aus 2.1 g III wurden wie vorstehend 1.7 g (70% d. Th.) VII erhalten. Schwach gelbbraune Kriställchen vom Schmp. 199—200° (aus Äthanol). IR-Banden: 3220 (OH), 1695 (CO), 1605 (C=N).

$C_{15}H_{11}NO_2$  (237.2) Ber. C 75.9 H 4.68 N 5.91 Gef. C 75.9 H 4.81 N 5.82

*5-Methylnitrono-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6)* (V): 23.7 g gepulvertes IV wurden mit Methanol befeuchtet und dann mit 300 ccm destillierter, äther. *Diazomethan-Lösung*<sup>21)</sup> übergossen. Unter lebhafter N<sub>2</sub>-Entwicklung ging der Bodenkörper in Lösung; schließlich fielen neue Kristalle aus, die nach Beendigung der N<sub>2</sub>-Entwicklung abgesaugt wurden; beim Einengen der Mutterlauge erhielt man weitere Mengen. Gesamtausb. ca. 22 g (70% d. Th.) gelbe Kristalle, Schmp. 146—147° (aus Äthanol oder Cyclohexan).  $\nu_{CO}$  1680/cm.

$C_{16}H_{13}NO_2$  (251.3) Ber. C 76.5 H 5.22 N 5.6 Gef. C 76.5 H 5.14 N 5.9

*6-Methylnitrono-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(5)* (VI): 0.5 g feingepulvertes VII wurden in 20 ccm destillierte, äther. *Diazomethan-Lösung*<sup>21)</sup> eingerührt, wobei sofort lebhaftes N<sub>2</sub>-Entwicklung einsetzte. Aufarbeitung wie vorstehend. Ausb. 0.45 g (85% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 133° (aus Äthanol).  $\nu_{CO}$  1640/cm.

$C_{16}H_{13}NO_2$  (251.3) Ber. C 76.5 H 5.22 N 5.6 Gef. C 76.2 H 5.22 N 5.8

*Dibenzotropolon (II)*

a) 2.5 g *Nitron V* wurden bei Raumtemperatur 2 Stdn. mit 25 ccm konz. *Salzsäure* und 25 ccm Äther gerührt. Dabei ging der Ausgangsstoff in Lösung, während sich II auszuschcheiden begann. Man saugte ab, dampfte vom Filtrat die Ätherschicht ein, wobei noch kleine Mengen II anfielen, und kristallisierte aus wenig Methanol um. Schmp. und Misch-Schmp. 117—118°, Ausb. 1.3 g (60% d. Th., bez. auf V, bzw. 35% d. Th., bez. auf Monoketon I) (Lit.<sup>1)</sup>: Ausb. 3.6% d. Th., bez. auf I).

b) 0.1 g *Nitron VI* wurde mit 5 ccm halbkonz. *Salzsäure* 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Aufarbeitung wie vorstehend. Ausb. 0.05 g (55% d. Th., bez. auf VI, bzw. 36% d. Th., bez. auf III). Schmp. und Misch-Schmp. 116—118°.

$C_{15}H_{10}O_2$  (222.2) Ber. C 81.1 H 4.54 Gef. C 81.3 H 4.54

<sup>21)</sup> Hergestellt nach der Standard-Vorschrift von F. ARNDT, Org. Syntheses Coll. Vol. II, 165 [1947].

Versuche, II unmittelbar durch saure Hydrolyse der Monoxime IV oder VII mit oder ohne Zusatz von Formaldehyd oder Natriumpyrosulfit<sup>22)</sup> zu erhalten, lieferten Gemische aus mehreren, bisher nicht kristallin isolierbaren Produkten, unter denen sich dünnschichtchromatographisch mitunter Spuren von II nachweisen ließen.

#### D. Versuche mit Dibenzotropolon

Dibenzotropolon gab die bereits von den japanischen Autoren<sup>1)</sup> beobachtete intensive rotbraune Farbreaktion mit methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung. Die methanol. Lösung entfärbte Brom.

**Kupfer(II)-komplex:** Man schüttelte die Lösung von 0.03 g II in 8 ccm Chloroform mit überschüss., konz., wäbr. Kupfer(II)-acetat-Lösung, trennte nach 10 Min. die dunkelrote Chloroformschicht ab und dampfte sie ein. Beim Anreiben mit etwas Äthanol bildeten sich dunkelrote Kriställchen vom Schmp. 185°. Ausb. fast quantitativ. IR-Banden bei 1570 und 1585/cm.

**Enolacetat (6-Acetoxy-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)):** 0.22 g II wurden mit 3 ccm Acetanhydrid und einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumacetat 3 Min. gekocht. Dann fügte man ein Gemisch aus 3 ccm Eisessig und 1 ccm Wasser hinzu und erhitze, bis alles gelöst war. Beim Abkühlen schieden sich farblose Kristalle aus. Ausb. 0.2 g; aus 50-proz. Essigsäure lange feine Nadelchen vom Schmp. 141°.  $\nu_{CO}$  1765 (Ester), 1640/cm.

$C_{17}H_{12}O_3$  (264.3) Ber. C 77.3 H 5.58 Gef. C 77.1 H 5.57

**Enolmethyläther (6-Methoxy-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.6)-on-(5)):** Zur Lösung von 0.3 g II in 5 ccm Methanol gab man 2 ccm Dimethylsulfat sowie eine kleine Pille Kaliumhydroxid und erwärmte, bis das Gemisch sauer reagierte. Man wiederholte die Zugabe von KOH und das Erwärmen, bis das Gemisch alkalisch blieb, säuerte dann schwach an und verdünnte mit Eiswasser. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und in Methanol mit Kohle aufgekocht. Zur filtrierten Lösung gab man in der Hitze tropfenweise Wasser bis zur beginnenden Trübung und ließ erkalten. Ausb. 0.1 g feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 106° (aus Methanol).  $\nu_{CO}$  1668/cm.

$C_{16}H_{12}O_2$  (236.3) Ber. C 81.3 H 5.12 Gef. C 81.0 H 5.14

In Umsetzungsgemischen von II mit äther. Diazomethan-Lösung waren dünnschichtchromatographisch zuweilen sehr kleine Mengen des gleichen Enolmethyläthers nachzuweisen; die Isolierung nennenswerter Mengen gelang bisher nicht.

**Monoxim:** 0.10 g II wurden in 3 ccm Äthanol mit 0.032 g Hydroxylammoniumchlorid (äquimol. Menge) und 3 Tropfen Pyridin 1 Stde. gekocht. Bei Zugabe von Wasser zur abgekühlten Lösung fielen gelbliche Kristalle von 6-Oximino-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(5) (VII) aus; aus Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. mit dem oben erhaltenen VII 200°. Auch die IR-Spektren stimmten überein. Ausb. 0.1 g.

#### Dioxim

a) Aus 0.10 g VII durch Kochen mit 3 ccm Äthanol, 0.032 g Hydroxylammoniumchlorid und einigen Tropfen Pyridin, Ausfällen mit Wasser und Umkristallisieren aus Äthanol. Schmp. 212—215°.

b) Analog aus dem isomeren Monoxim IV.

c) Aus 0.1 g II durch 2stdg. Kochen mit 5 ccm Äthanol, 0.073 g Hydroxylammoniumchlorid (2 Mol-Äquivv.) und einigen Tropfen Pyridin; Aufarbeitung wie unter a). Schmp. und Misch-Schmp. der nach a)–c) hergestellten, aus Äthanol umkristallisierten Präparate 213—215°.

$C_{15}H_{12}N_2O_2$  (252.3) Ber. C 71.4 H 4.80 N 11.1 Gef. C 71.2 H 4.97 N 11.2

Das Dioxim gab mit Nickel(II)-acetat-Lösung eine orange-farbene Komplexverbindung.

<sup>22)</sup> H. STETTER, R. ENGL und H. RAUHUT, Chem. Ber. 91, 2286 [1958].

*Mono-(2,4-dinitro-phenylhydrazon)*: 50 mg *II* und 50 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin wurden in 2 ccm Eisessig 30 Min. gekocht, wobei bereits Kristalle ausfielen, deren Menge beim Erkalten zunahm. Ausb. 45 mg, Schmp. 240—242°.

$C_{21}H_{14}N_4O_5$  (402.3) Ber. C 62.7 H 5.51 N 13.9 Gef. C 62.6 H 3.58 N 14.0

*Umsetzung mit N-Methyl-hydroxylamin*: 0.1 g *II* wurden mit 0.04 g *N-Methyl-hydroxylammoniumchlorid*<sup>23)</sup> in 5 ccm Methanol nach Zugabe von 3 Tropfen Pyridin 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen fielen gelbe Kristalle von 6-Methylnitrono-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(5) (VI) aus; Schmp. und Misch-Schmp. 133° (aus Äthanol), Ausb. 0.1 g.

Die *Umsetzung mit O-Methyl-hydroxylamin*<sup>24)</sup> erfolgte wie vorstehend. Nach 30 Min. Kochen wurden 20 ccm Wasser zugesetzt, wobei gelbliche Kriställchen ausfielen. Aus Methanol/Wasser feine farblose Nadelchen, Schmp. 130°, Ausb. 0.1 g.

$C_{16}H_{13}NO_2$  (251.3) Ber. C 76.5 H 5.22 N 5.6 Gef. C 76.3 H 5.27 N 5.9

*Oxydation mit Selendioxyd*: Zur Lösung von 0.15 g *II* in 4 ccm Eisessig gab man die Lösung von 0.1 g  $SeO_2$  in 4 ccm Eisessig und einigen Tropfen Wasser sowie etwas Glaswolle, erhitzte 90 Min. zum Sieden, saugte nach dem Abkühlen ab, wusch mit etwas Eisessig nach und rührte das Filtrat in Eiswasser ein. Der goldgelbe Niederschlag erwies sich nach Umkristallisieren aus Äthanol als *Phenanthrenchinon*, Schmp. und Misch-Schmp. 205—206°, Ausb. ca. 0.05 g.

*Umsetzung mit Isoamylnitrit/HCl*: Zur Lösung von 0.3 g *II* in 3 ccm Äthylenglykolmonomethyläther gab man 0.6 ccm konz. Salzsäure und dann unter Eiskühlung 0.2 ccm *Isoamylnitrit*, ließ 3 Tage bei Raumtemp. stehen und goß dann die rot gewordene Lösung unter Rühren in 20 ccm Eiswasser. Die ausfallende klebrige, mit Kriställchen durchsetzte Masse wurde in Methanol mit Kohle aufgeköcht; zum Filtrat gab man tropfenweise Wasser, saugte den Niederschlag ab und wiederholte die Reinigung mehrmals. Man erhielt 0.1 g *Phenanthrenchinon* vom Schmp. und Misch-Schmp. 203—205°.

### E. Versuche mit Brom- und Cyanketonen

*6-Brom-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(5)*: Zur Lösung von 2.1 g *Monoketon III* in 30 ccm Eisessig ließ man unter Rühren bei Raumtemp. 16 ccm einer Lösung von 10 g *Brom* in 100 ccm Eisessig tropfen, wobei jeweils sofort Entfärbung eintrat und HBr entwich. Man rührte noch 1 Stde. und goß dann unter Rühren allmählich in 800 ccm Eiswasser, dekantierte vom ausgefallenen zähflüssigen Produkt und kristallisierte aus Äthanol/Wasser. Ausb. 2.2 g (76% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 66°. *Das Produkt bewirkt starken Juckreiz und ruft auf der Haut unangenehme Entzündungen hervor!*

$C_{15}H_{11}BrO$  (287.2) Ber. C 62.8 H 3.86 Br 27.83 Gef. C 62.8 H 3.41 Br 27.85

*Umsetzung mit Dimethylsulfoxid*: 2.0 g des vorstehenden *Bromketons* wurden in 30 ccm *Dimethylsulfoxid* 14 Tage bei 55° aufbewahrt. Dann goß man die gelbe Lösung in 300 ccm Eiswasser, saugte die ausgefallenen hellgelben Kristalle ab, nahm sie in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und verdampfte den Äther i. Vak., wobei eine gelbe klebrige Masse hinterblieb. Umkristallisieren aus Äthanol ergab 0.8 g *Phenanthrenchinon* vom Schmp. und Misch-Schmp. 206—207°. Aus der Mutterlauge ließen sich keine weiteren kristallinen Produkte gewinnen; im Dünnschichtchromatogramm waren mehrere Flecke vorhanden, doch entsprach keiner dem erwarteten Dibenzotropolon.

Kürzere Behandlung des Bromketons mit Dimethylsulfoxid bei 50° oder bei Raumtemperatur ergab eine geringere Ausb. an Phenanthrenchinon, jedoch in keinem Falle Dibenzotropolon.

<sup>23)</sup> W. TRAUBE und A. P. SCHULZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1856 [1923].

<sup>24)</sup> W. TRAUBE, O. OHLENDORF und H. ZANDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1477 [1920].

Die *Bromierung des Monoketons I* ergab unter den gleichen Bedingungen wie oben 1.8 g farblose Kristalle vom Schmp. 98—100°, die sich im Dünnschichtchromatogramm als *Gemisch* erwiesen und ebenfalls *stark hautreizend* waren. Bei 3-tägigem Schütteln des Bromierungsprodukts mit 15 ccm *Dimethylsulfoxid* bei Raumtemp. und analoger Aufarbeitung wie oben erhielt man 0.5 g *Phenanthrenchinon* (Schmp. und Misch-Schmp. 205—206°) und ein zähes, stark hautreizendes Harz, das ebenfalls kein Dibenzotropolon enthielt.

*5-Cyan-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5)-ol-(6)* (XII): 3.0 g *Aminonitril X* wurden in 100 ccm konz. *Salzsäure* 3 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit Wasser und saugte die ausgefallenen Kristalle ab. Schmp. 214—215° (aus 80-proz. Äthanol), Ausb. 2.8 g (93% d. Th.).

$C_{16}H_{10}NO$  (233.3) Ber. C 82.4 H 4.75 N 6.01 Gef. C 82.4 H 4.98 N 6.13

*6-Methoxy-5-cyan-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5)* wurde durch Umsetzen von XII mit einem kleinen Überschuß äther. *Diazomethan*-Lösung gewonnen. Nach 10 Min. wurde der Äther i. Vak. verdampft und der klebrige Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 104°, Ausb. ca. 75% d. Th.

$C_{17}H_{13}NO$  (247.8) Ber. C 82.6 H 5.30 N 5.66 Gef. C 82.9 H 5.39 N 5.59

*Umsetzung des Cyan-enols XII mit Phenylmagnesiumbromid*: In die siedende Lösung von *Phenylmagnesiumbromid* (aus 6.6 g Brombenzol, 1.05 g Magnesium und 20 ccm über Lithiumalanat getrocknetem Tetrahydrofuran in üblicher Weise hergestellt) ließ man binnen 30 Min. unter Rühren die Lösung von 2.45 g XII in 30 ccm getrocknetem Tetrahydrofuran tropfen. Man kochte noch 2 Stdn., kühlte die dunkel gewordene Masse auf 0° und gab sie unter kräftigem Rühren auf 200 ccm Eis. Dann ließ man unter Rühren langsam 1 *n*  $H_2SO_4$  zufließen, bis die Flüssigkeit sauer war, wobei ein Teil des Reaktionsprodukts ausfiel. Man schüttelte 3 mal mit je 75 ccm Benzol in der Kälte aus, wusch die vereinigten benzol. Auszüge mit 30 ccm eiskalter 1 *n* NaOH, dann 2 mal mit Wasser, kochte 15 Min. mit Kohle, filtrierte und verdampfte das Benzol i. Vak. Der schwach gelbe Rückstand wurde mit 50 ccm Äther versetzt, wobei farblose Kristalle ungelöst blieben (ätherlösliche Anteile, s. unten). Sie erwiesen sich als *5-[ $\alpha$ -Amino-benzyliden]-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6)* (XVI). Schmp. 250° (aus Äthanol), Ausb. 0.45 g. Schwach gelbe Kriställchen, die mit Kupfer(II)-acetat-Lösung eine grüne Komplexverbindung, jedoch mit methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung keine Farb-reaktion gaben.

$C_{22}H_{17}NO$  (311.4) Ber. C 84.9 H 5.50 N 4.50 Gef. C 85.1 H 5.54 N 4.48

Die in Äther *löslichen* Anteile wurden durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aufgearbeitet, wobei man schließlich 0.65 g farblose Kriställchen vom Schmp. 160—161° (aus Äthanol) von *6-Phenyl-5-cyan-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptatrien-(1.3.5)* (XVIII) erhielt.

$C_{22}H_{15}N$  (293.3) Ber. C 90.1 H 5.15 N 4.78 Gef. C 90.3 H 5.19 N 4.65

*5-Benzoyl-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6)* bzw. *Enolform* (XVII): 0.1 g des „ätherunlöslichen“ XVI wurden mit 10 ccm konz. *Salzsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, gewaschen und mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 174°, Ausb. ca. 0.6 g. Mit methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung violette Farbreaktion.

$C_{22}H_{16}O_2$  (312.3) Ber. C 84.6 H 5.16 Gef. C 84.5 H 5.37