

Walter Ried und Ralf Conte<sup>1)</sup>

Synthese und Reaktionen

des 5.7-Dioxo-6.7-dihydro-5*H*-dibenzo[*a.c*]cycloheptens, II<sup>2)</sup>

## Ringverengungen am Dibenzo[*a.c*]cycloheptensystem

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 14. Oktober 1971)

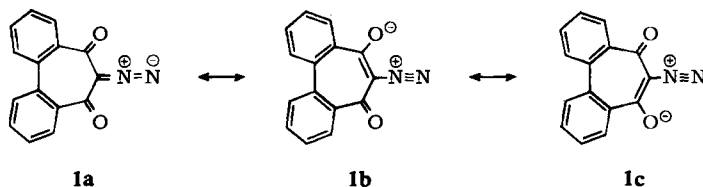
Ringverengungsreaktionen des Diazo-dibenzo[*a.c*]cycloheptens **1** führen zu **3–5** und **8, 9**. Durch Oxydation von **10** entsteht nicht, wie *Aleksiev* und *Milošev*<sup>3)</sup> beschreiben, das Trion **12**, sondern unter Ringverengung Phenanthrenchinon (**13**).

Synthesis and Reactions of 5.7-Dioxo-6.7-dihydro-5*H*-dibenzo[*a.c*]cycloheptene, II<sup>2)</sup>

Ring Contractions of the Dibenzo[*a.c*]cycloheptene System

Ring contractions of the diazodibenzo[*a.c*]cycloheptene **1** leads to the formation of **3–5** and **8, 9**. Oxydation of **10** produced no trione **12**, as described by *Aleksiev* and *Milošev*<sup>3)</sup>, but yielded under ring contraction phenanthrenequinone (**13**).

### I. Reaktionen des 6-Diazo-5.7-dioxo-6.7-dihydro-5*H*-dibenzo[*a.c*]cycloheptens (**1**)



Die Synthese der Diazoverbindung **1** wurde von uns bereits beschrieben<sup>2)</sup>. Die Lage der IR-Absorptionen der Diazogruppe bei 2150 und der Carbonylgruppe bei 1620/cm deuten auf einen hohen Anteil der Grenzstrukturen **1b** und **c** am Grundzustand von **1**<sup>4,5)</sup>.

#### 1. Reaktionen von **1** mit Brom und Äthanol

**1** reagiert mit Brom in Chloroform unter vollständigem Erhalt des 7-Ringes, mit Brom in Äthanol sowie mit Äthanol allein nur unter Ringverengung.

In absol., äthanolfreiem Chloroform reagiert **1** mit Brom bei Raumtemperatur in einigen Sekunden zur Dibromverbindung **2**. **1** verhält sich unter diesen Bedingungen wie andere aliphatische Diazoverbindungen<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertation *R. Conte*, Univ. Frankfurt am Main 1972.

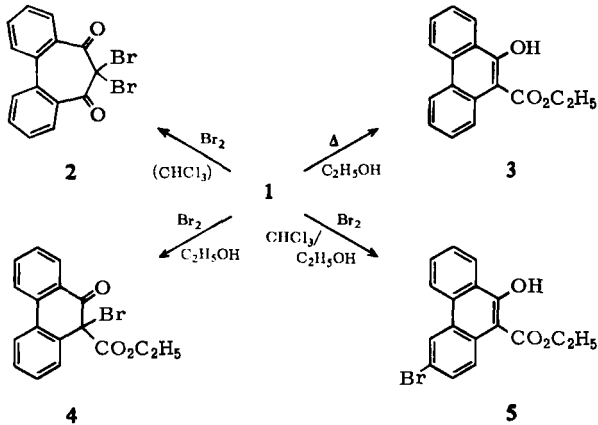
<sup>2)</sup> Als I. Mittel. soll gelten: *W. Ried* und *R. Conte*, Chem. Ber. **104**, 1573 (1971).

<sup>3)</sup> *B. Aleksiev* und *M. Milošev*, Mh. Chem. **100**, 2024 (1969).

<sup>4)</sup> *E. Fahr*, Liebigs Ann. Chem. **617**, 11 (1958); **638**, 1 (1960).

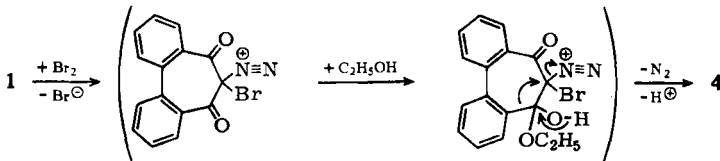
<sup>5)</sup> *W. Ried* und *H. Mengler*, Fortschr. chem. Forsch. **5**, 1 (1965).

<sup>6)</sup> *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 701, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.



Bei mehrstündiger Thermolyse von **1** in absol. Äthanol entsteht unter *Wolff*-Umlagerung der Ester **3**. Der Zusatz von Naturkupfer C oder Kupfersalzen<sup>7)</sup> ändert weder die Ausbeute an **3** noch die Dauer der Umsetzung.

In Äthanol reagiert **1** mit Brom unter Ringverengung zu **4**. Die Umsetzung ist bei Raumtemperatur einige Sekunden nach Zugabe des Broms beendet. Da die Reaktion **1** → **3** in der Hitze einige Sekunden benötigt, kann die Bildung von **4** über **3** ausgeschlossen werden. Die Reaktion **1** → **4** wird also durch den Angriff von Brom eingeleitet. Bevor sich Stickstoff absplattet, muß Äthanol in das Molekül eintreten, da sonst wie bei der Bildung von **2** der Erhalt des 7-Ringes zu erwarten wäre:



Wahrscheinlich greift Brom elektrophil am Diazokohlenstoff an; dadurch wird die Carbonylaktivität erhöht und die Bildung eines Halbacetals erleichtert. Das durch Stickstoff-Abspaltung aus dem Halbacetal entstehende Carbonium-Ion kann sich durch Phenylwanderung zum Ester **4** stabilisieren.

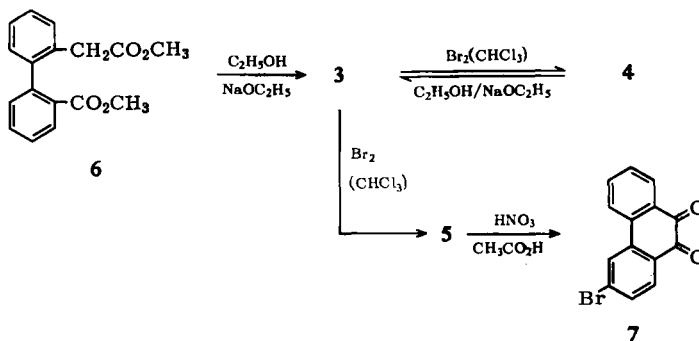
In durch Äthanol stabilisiertem Chloroform reagiert **1** mit Brom unter Ringerhaltung zu **2** und daneben mit Brom unter Ringverengung und Beteiligung des Äthanols zu **5** (Ausb. 63 bzw. 5%).

**5** entsteht wahrscheinlich aus **4**, da die Aufarbeitung einige Zeit benötigt und sich isoliertes **4** in Gegenwart von Bromwasserstoff ebenfalls in **5** umlagert. Als  $\alpha$ -Keto-bromid kann **4** unter Protonenkatalyse ein Brom-Kation absplatten, das das intermediär entstehende Phenanthrol in 6-Stellung substituiert.

<sup>7)</sup> P. Yates, J. Amer. chem. Soc. 74, 5376 (1952).

### Strukturbeweise

Das IR-Spektrum, der Schmelzpunkt und der Misch-Schmelzpunkt zeigen, daß **2** mit dem von uns früher erhaltenen Produkt<sup>2)</sup> identisch ist. Die Struktur von **3** wurde durch unabhängige Synthese bewiesen:

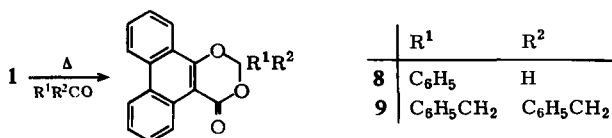


2-Methoxycarbonylmethyl-2'-methoxycarbonyl-biphenyl (**6**)<sup>8)</sup> reagiert in Äthanol/Natriumäthylat unter Ringschluß und Umsetzung zu **3**. Dieses ist nach den analytischen Daten mit dem von *Yang* et al.<sup>9)</sup> auf photochemischem Weg erhaltenen **3** identisch. Setzt man **3** in Chloroform mit Brom um und arbeitet schnell auf, so erhält man **4**, läßt man **3** Stunden stehen und arbeitet dann auf, so isoliert man **5**. In Äthanol/Natriumäthylat reagiert **4** umgekehrt zu **3**.

Die Stellung des Bromsubstituenten in **5** wurde durch Oxydation zum authentischen 3-Brom-phenanthrenchinon (**7**)<sup>10)</sup> bewiesen.

### 2. Reaktionen von **1** mit Carbonylverbindungen

Wird **1** in Benzaldehyd oder Dibenzylketon thermolysiert, so entstehen unter *Schroeter-Wolff*-Umlagerung **8** und **9**.



Analyse und Massenspektrum bestätigen die Zusammensetzung von **8**. Der Zerfall im Massenspektrometer entspricht dem des Esters **3**. Die Carbonylabsorption im IR bei 1720/cm ist die eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sechsringlactons. Das UV-Spektrum zeigt einen dem Ester **3** entsprechenden Chromophor. **9** muß eine zu **8** analoge Struktur besitzen, da – bis auf eine geringe bathochrome Verschiebung der Maxima – die UV-Spektren übereinstimmen.

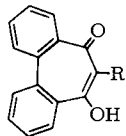
<sup>8)</sup> C. S. Marvell und L. A. Patterson, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2218 (1941).

<sup>9)</sup> N. C. Yang, L. C. Lin, A. Shani und S. S. Yang, J. org. Chemistry **34**, 1845 (1969).

<sup>10)</sup> J. Schmidt und M. Eitel, J. prakt. Chem. **134**, 167 (1932).

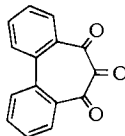
## II. Ringverengungen bei der Oxydation des Dibenzo[*a,c*]cycloheptensystems

Beim Behandeln des 7-Hydroxy-5-oxo-6-phenyl-5*H*-dibenzo[*a,c*]cycloheptens (**10**) mit Eisessig/Salpetersäure entsteht nicht, wie *Aleksiev* und *Milošev*<sup>3)</sup> angeben, das Trion **12**, sondern unter Ringverengung Phenanthrenchinon (**13**).

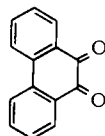


**10**: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

**11**: R = H



**12**



**13**

Unter genauer Einhaltung der Vorschriften erhielten wir ein Produkt, dessen analytische Daten mit denen, die *Aleksiev* und *Milošev*<sup>3)</sup> fanden, übereinstimmten. Das Produkt erwies sich aber durch Vergleich des IR-Spektrums und durch Misch-Schmelzpunkt als Phenanthrenchinon (**13**).

Das Dibenzo- $\beta$ -tropolon **11**<sup>2)</sup> wird in Eisessig/Salpetersäure ebenfalls zu Phenanthrenchinon oxydiert.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie den Farbwerken *Hoechst AG* für die Unterstützung der Arbeit. R. Conte dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für ein Stipendium.

### Beschreibung der Versuche

*6,6-Dibrom-5,7-dioxo-6,7-dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten* (**2**): 500 mg (2 mMol) **1** werden in 10–20 ccm absol., äthanolfreiem Chloroform gelöst, bei Raumtemp. mit überschüss. *Brom* versetzt und noch 30 Sek. gerührt. Anschließend läßt man das Chloroform verdunsten. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Äthanol versetzt und abfiltriert. Durch Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 600 mg (74%) **2**, Schmp. 135–136° (Lit.<sup>2)</sup>: 135 bis 136°).

#### *10-Hydroxy-9-äthoxycarbonyl-phenanthren* (**3**)

a) *Aus 1*: 2.5 g (10 mMol) **1** werden in 400 ccm absol. Äthanol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird auf etwa 10 ccm eingeeengt und einige Zeit bei Raumtemp. stehen gelassen. Dann wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.45 g (92%).

b) *Aus 2-Methoxycarbonylmethyl-2'-methoxycarbonyl-biphenyl* (**6**): 800 mg (3 mMol) **6**<sup>8)</sup> werden in 50 ccm absol. Äthanol mit 200 mg *Natriumäthylat* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird auf Eis gegeben und angesäuert. Der sich zunächst ölig abscheidende Niederschlag wird über Nacht fest. Durch Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 360 mg (45%) **3**. Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte sind identisch. Schmp. 109° (Lit.<sup>9)</sup>: 119–120°).

IR (KBr): OH (chelatisiert) 3100–2300, C=O (chelatisiert) 1640/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.41 (t, CH<sub>3</sub>); 4.45 (q, OCH<sub>2</sub>); 7.15–7.8 und 8.2–8.9 (m, 8 arom. H), 13.17 (s, OH).

MS: *m/e* 266.0947 (46%), 220.0525 (100%), 164.0622 (70%), 153 (10%).

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  247 nm ( $\epsilon$  65000), 257 (Schulter) (38 600), 262 (Schulter) (34 500), 272 (24000), 293 (12900), 315 (10800), 328 (12600), 345 (11 200).

$C_{17}H_{14}O_3$  (266.3) Ber. C 76.67 H 5.30 Gef. C 76.33 H 5.28

*9-Brom-10-oxo-9-äthoxycarbonyl-9.10-dihydro-phenanthren (4)*

a) *Aus 1*: Man löst 500 mg (2 mMol) **1** in 100 ccm absol. Äthanol und läßt unter Rühren zügig überschüss. Brom zutropfen. Man rührt noch 30 Sek. und versetzt dann mit Wasser. Der zunächst ölige Niederschlag wird nach einiger Zeit bei Raumtemp. kristallin. Grünlich gelbe Kristalle (aus Äthanol), Ausb. 430 mg (62%).

b) *Aus 3*: Zu 200 mg (0.8 mMol) **3** in Chloroform werden 0.3 ccm Brom ergeben. 20 Sek. danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 180 mg (69%).

Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte zeigen das gleiche IR-Spektrum. Schmp. und Misch-Schmp. 116°.

IR (KBr): C=O (Ester) 1760; C=O (Keton) 1690/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.14 (t, CH<sub>3</sub>); 4.22 (q, OCH<sub>2</sub>); 7.18–8.2 (m, 8 arom. H).

MS: *m/e* 346.0002 (6%), 344 (7%), 274 (12%), 272 (13%), 266.0945 (16%), 244 (4.5%), 242 (5%), 237 (5%), 220.0523 (100%), 181 (7%), 164 (52%).

$C_{17}H_{13}BrO_3$  (345.2) Ber. C 59.16 H 3.80 Br 23.15 Gef. C 58.66 H 4.08 Br 23.19

*Umsetzung von 4 zu 3*: 70 mg **4** werden in Äthanol/Natriumäthylat 48 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Mit Wasser und verd. Salzsäure werden 50 mg (93%) **3** ausgefällt.

*6-Brom-10-hydroxy-9-äthoxycarbonyl-phenanthren (5)*

a) *Aus 1*: Zu 500 mg (2 mMol) **1** in 10–20 ccm durch Äthanol stabilisiertem Chloroform wird überschüss. Brom gegeben, über Nacht stehengelassen und das Lösungsmittel entfernt. **2** und **5** werden durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol getrennt. Ausb. 250 mg (63%) **2**, 20 mg (5%) **5**.

b) *Aus 3*: Zu 200 mg (0.8 mMol) **3** in Chloroform werden 0.3 ccm Brom gegeben. Man läßt noch 3 Stdn. bei Raumtemp. stehen, entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 190 mg (73%).

c) *Aus 4*: Die Lösung von 50 mg (1.5 mMol) **4** in 50 ccm Chloroform wird mit Bromwasserstoff gesättigt und 90 Min. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Äthanol versetzt, abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Ausb. 40 mg (80%).

Die auf den drei Wegen erhaltenen Produkte sind identisch. Schmp. 134°.

IR (KBr): C=O (chelatisiert) 1640/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.44 (t, CH<sub>3</sub>); 4.48 (q, OCH<sub>2</sub>); 7.3–7.9 und 8.2–8.7 (m, 7 arom. H), 13.23 (s, OH).

MS: *m/e* 346.0016 (35%), 344 (36%), 300 (100%), 297.9640 (99%), 244 (37%), 242 (38%), 163.0544 (53%), 152 (6%).

$C_{17}H_{13}BrO_3$  (345.2) Ber. C 59.16 H 3.80 Br 23.15 Gef. C 58.92 H 3.90 Br 23.11

*Oxydation von 5 zu 3-Brom-phenanthrenchinon (7)*: Zur siedenden Mischung von 50 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Salpetersäure werden 0.7 g (2 mMol) **5** gegeben und noch 1 Stde. erhitzt. Beim Abkühlen fallen 350 mg (60%) **7** aus, die durch Umkristallisation aus Eisessig oder durch Sublimation gereinigt werden, Schmp. 267° (Lit.<sup>10</sup>): 267–268°.

*4-Oxo-2-phenyl-4H-phenanthro[9.10-d]-1.3-dioxin (8)*: 1.0 g (4 mMol) **1** werden in 5 ccm *Benzaldehyd* 2 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Petroläther, filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit Petroläther nach. Ausb. 115 mg (88%). Farblose Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 185°.

MS: *m/e* 326.0937 (13%), 220.0514 (100%), 164.0618 (55%), 105 (4%).

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  241 nm ( $\epsilon$  50000), 248 (49200), 262 (Schulter) (35400), 271 (Schulter) (24700), 289 (12300), 325 (10800), 342 (8500).

$C_{22}H_{13}O_3$  (326.4) Ber. C 80.97 H 4.32 Gef. C 80.97 H 4.19

*4-Oxo-2.2-dibenzyl-4H-phenanthro[9.10-d]-1.3-dioxin (9)*: 500 mg (2 mMol) **1** werden mit 500 mg (2.2 mMol) *Dibenzylketon* zusammengeschmolzen und 15 Min. auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit Äthanol, filtriert ab und wäscht mit Äthanol nach; Ausb. 750 mg (86%). Farblose Kristalle (aus Benzol), Schmp. 180°.

IR (KBr): C=O 1730/cm.

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  242 nm ( $\epsilon$  49400), 249 (48000), 264 (Schulter) (32400), 273 (Schulter) (23100), 292 (13000), 330 (10100), 346 (9100).

$C_{30}H_{22}O_3$  (430.5) Ber. C 83.70 H 5.15 Gef. C 83.63 H 5.24

*Oxydation von 5.7-Dioxo-6.7-dihydro-5H-dibenzo[a.c]cyclohepten (11) zu Phenanthrenchinon (13)*: 500 mg (2.3 mMol) **11** werden in Eisessig/konz. *Salpetersäure* 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden mit Wasser 450 mg (96%) *Phenanthrenchinon* ausgefällt, Schmp. 205° (Lit.<sup>11</sup>: 205°).

<sup>11</sup> C. Graebe, Liebigs Ann. Chem. **167**, 142 (1873).