

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

Synthese und Reaktionen

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

## Synthese von Dibenzo[*a.c*]tropylium-, Azaazuleniumsalzen und Azaazulen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 26. November 1971)

Aus dem Dibenzo- $\beta$ -tropolon **1** werden die Dibenzo[*a.c*]tropyliumsalze **2**, **3** und **4**, die Azaazuleniumsalze **11** und **12** sowie die Azaazulene **13** und **14** synthetisiert.

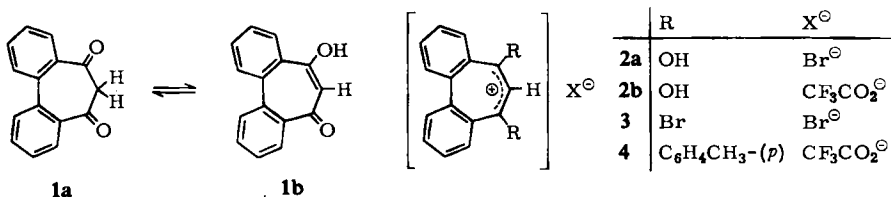
Synthesis and Reactions of 5.7-Dioxo-6.7-dihydro-5*H*-dibenzo[*a.c*]cycloheptene, III<sup>2)</sup>

Synthesis of Dibenzo[*a.c*]tropylium and Azaazulenium Salts and Azaazulenes

The dibenzo[*a.c*]tropylium salts **2**, **3**, **4**, the azaazulenium salts **11**, **12** and azaazulenes **13**, **14** were synthesized from the dibenzo- $\beta$ -tropolone **1**.

### A. Dibenzo[*a.c*]tropyliumsalze

Dibenzo[*a.d*]tropyliumsalze sind zahlreich beschrieben, während von den Dibenzo[*a.c*]tropyliumsalzen nur der Grundkörper<sup>3)</sup> bekannt ist. Die von uns<sup>2b)</sup> bereits beschriebene Synthese des 5.7-Dioxo-6.7-dihydro-5*H*-dibenzo[*a.c*]cycloheptens (**1a**) bzw. des Dibenzo- $\beta$ -tropolons (**1b**) ergab die Möglichkeit, einige Dibenzo[*a.c*]tropyliumsalze darzustellen.



Beim Einleiten von Bromwasserstoff färbt sich die praktisch farblose Lösung von **1** in Eisessig intensiv gelb, und nach kurzer Zeit fällt das Dihydroxytropyliumbromid **2a** in feinen langen Nadeln aus. Neben Farbe und Analyse beweist das IR-Spektrum die Struktur von **2a**.

<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertation R. Conte, Univ. Frankfurt a. M. 1972.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> II. Mittel.: W. Ried und R. Conte, Chem. Ber. 105, 799 (1972); <sup>2b)</sup> I. Mittel.: W. Ried und R. Conte, Chem. Ber. 104, 1573 (1971).

<sup>3)</sup> G. Naville, H. Strauss und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 43, 1221 (1960).

Im IR findet man im Carbonylbereich oberhalb 1590/cm keine Absorption, das Salzchelat absorbiert zwischen 3500 und 1800/cm.

Wegen der schlechten Löslichkeit und Hydrolyseempfindlichkeit von **2a** wurde für die Absorptions- und NMR-Spektren das entsprechende Trifluoressigsäure **2b** in Lösung erzeugt:

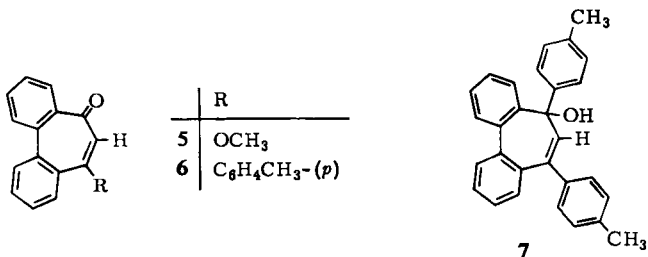
Das längstwellige Absorptionsmaximum liegt bei 374 nm, während **1** oberhalb 350 nm nur eine schwache Restabsorption aufweist. Die geringere Elektronendichte in **2** gegenüber **1** bewirkt eine Verschiebung im NMR zu niederem Feld. Das Singulett des Tropyliumwasserstoffs liegt bei  $\delta$  6.97 (6.3 in **1b**), das Multipllett der aromatischen Protonen erstreckt sich von  $\delta$  7.3 bis 8.4 (von 7.2 bis 8.2 in **1**).

**1** bildet mit Chlorwasserstoff und Perchlorsäure ebenfalls kristalline Salze, die aber nicht analysenrein erhalten werden konnten.

Durch Erhitzen in Oxalylbromid entsteht aus dem  $\beta$ -Tropolon **1**, analog zur Reaktion des Tropons zum Brom-tropyliumbromid<sup>4)</sup>, das Dibrom-tropyliumbromid **3**. Dessen Salzstruktur geht aus dem NMR-Spektrum hervor.

Die positive Ladung bewirkt die Verschiebung der Absorptionen zu niederem Feld. Das Singulett des Tropyliumwasserstoffs liegt bei  $\delta$  8.08, das Multipllett der aromatischen Protonen zwischen  $\delta$  7.3 und 7.9 (4H) sowie zwischen  $\delta$  8.2 und 9.2 (4H).

Die tief weinrote Lösung des Di-*p*-tolyl-tropyliumsalzes **4** entsteht durch Zugabe von Trifluoressigsäure zur farblosen Lösung der Pseudobase **7**. Diese läßt sich aus **1** oder aus **5**<sup>2b)</sup> darstellen, die beide mit überschüssigem *p*-Tolylmagnesiumbromid



hauptsächlich zu **6** reagieren. Nochmaliges Einwirken der Grignard-Lösung auf **6** führt dann zu **7**. Die Struktur der Zwischenstufen **6** und **7** wird durch ihre analytischen Daten bewiesen. Die Struktur des Salzes **4** geht aus seiner Farbe, dem UV- und NMR-Spektrum hervor.

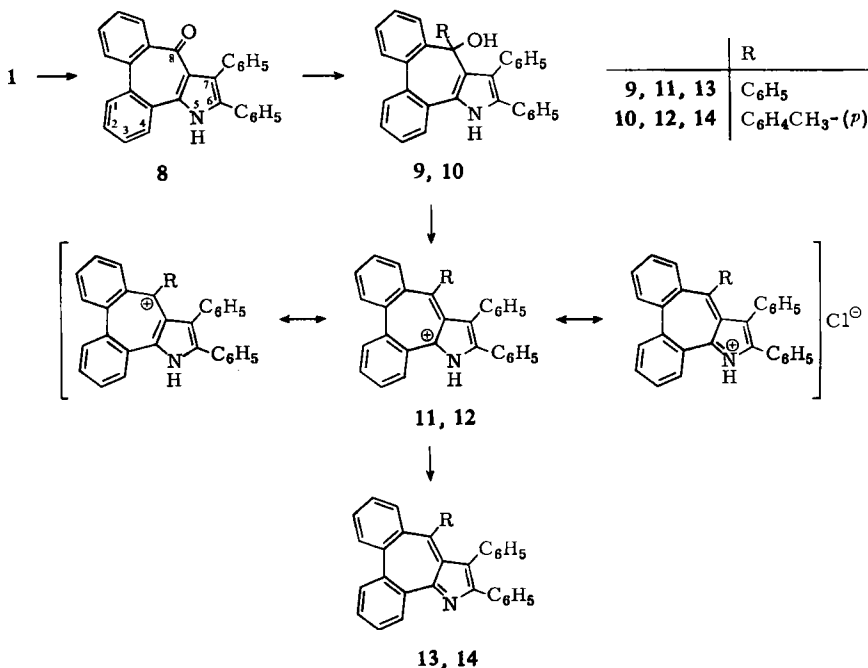
Die Absorptionsmaxima von **4** in Dichlormethan/Trifluoressigsäure (100:1) liegen bei  $\lambda_{\max}$  372 nm (Schulter) ( $\epsilon$  15000), 299 (19600), 416 (18500) und 553 (47000).

Die beiden Methylgruppen der *p*-Tolylreste sind im Tropyliumsalz im Gegensatz zu **7** chemisch äquivalent. Ihre NMR-Signale (in CDCl<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H) bilden ein Singulett bei  $\delta$  2.18 (2 CH<sub>3</sub>). Das Singulett des Tropyliumwasserstoffs liegt im Bereich der aromatischen Protonen. Das Multipllett der aromatischen Protonen erstreckt sich von  $\delta$  6.9 bis 8.1 (16 + 1 H).

<sup>4)</sup> B. Föhlich, P. Burgle und D. Krockenberger, Chem. Ber. **101**, 2717 (1968).

## B. Azaazuleniumsalze und Azaazulene

Azaazulene wurden erstmals von *Treibs* et al. durch Ringerweiterung<sup>5)</sup> oder über Cyclohepta-indole und anschließende Dehydrierung<sup>6)</sup> dargestellt. Über das Troponopyrrol **8**, das aus dem  $\beta$ -Tropolon **1** dargestellt wurde<sup>2b)</sup>, gelang es uns, die den Tropyliumsalzen verwandten Azaazuleniumsalze **11**, **12** und Azaazulene **13**, **14** zu synthetisieren.



Die Umsetzung des Troponopyrrols **8** mit Phenyllithium bzw. *p*-Tolylithium oder den entsprechenden Grignard-Verbindungen führt zu den Hydroxyverbindungen **9** und **10**, deren Struktur aus den Analysen, IR-, NMR- und UV-Spektren hervorgeht.

Beim Erhitzen in Toluol spaltet **10** kein Wasser ab, sondern es bildet sich unter Austritt des Tolyrestes das Troponopyrrol **8** zurück.

**9** und **10** sind die Pseudobasen der Salze **11** und **12**. Läßt man Chlorwasserstoff auf die farblosen benzolischen Lösungen von **9** oder **10** einwirken, so entstehen zunächst intensiv braunrote Lösungen, aus denen die Salze **11** bzw. **12** in fast schwarzen Kristallen ausfallen. Farbe, Analyse, IR- und NMR-Spektren beweisen die Salzstruktur von **11** und **12**.

Die Verringerung der Elektronendichte im Siebenring zeigen die NMR-Spektren an. Die Signale der aromatischen Protonen liegen gegenüber den Pseudobasen **9** und **10** und auch gegenüber den freien Azaazulenen **13** und **14** bei niederem Feld. Auch das Singulett der Methylgruppe des Tolyrestes ist in **12** gegenüber **14** um 0.1 ppm und gegenüber **10** um 0.3 ppm zu niederem Feld verschoben.

<sup>5)</sup> *W. Treibs, H. M. Barchet, G. Bach und W. Kirchof*, Liebigs Ann. Chem. **574**, 54 (1951).

<sup>6)</sup> *W. Treibs, R. Steinert und W. Kirchof*, Liebigs Ann. Chem. **581**, 54 (1953).

Die Salze **11** und **12** hydrolysieren in Lösung sehr leicht zu **9** bzw. **10**. In Substanz sind sie beständig.

Die Azaazulene **13** und **14** lassen sich durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus **11** bzw. **12** in absol. Benzol mittels absol. Triäthylamin darstellen. Die Lösungen von **13** und **14** sind je nach Konzentration gelbrot bis intensiv braunrot, die Kristalle braunrot bis schwarz. In polaren Lösungsmitteln addieren sie leicht Wasser zu **9** bzw. **10**. Dagegen sind sie in kristalliner Form bei Raumtemperatur stabil.

Analysen, IR-, UV-, NMR- und Massenspektren sind in Einklang mit ihrer Struktur. Die Analysen und Massenspektren bestätigen die Zusammensetzung. Basispeak ist der jeweilige Molpeak. Weitere intensive Peaks resultieren aus der Abspaltung des Phenyl- bzw. des Tolyrestes. Das NMR-Spektrum zeigt die Verringerung der Elektronendichte im Siebenring des Azulensystems. Die niedrigsten Absorptionen der aromatischen Protonen von **13** und **14** sind gegenüber **9** und **10** um 1 ppm, das Singulett der Methylgruppe von **14** ist gegenüber **10** um 0.2 ppm nach niederem Feld verschoben.

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

## Beschreibung der Versuche

*5,7-Dihydroxy-dibenzo[*a,c*]cycloheptenylium-bromid (2a)*: In die kalte Lösung von 500 mg (2.3 mMol) *7-Hydroxy-5-oxo-5H-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (1)* in 20 ccm Eisessig wird *Bromwasserstoff* eingeleitet. Nach kurzer Zeit fällt **2a** in feinen, langen, intensiv gelben Nadeln aus. Diese werden sogleich i. Vak. über Kaliumhydroxid getrocknet. Ausb. 560 mg (82%). **2a** spaltet beim Erhitzen Bromwasserstoff ab.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 10:1): λ<sub>max</sub> 263 nm (ε 26700), 302 (11900), 374 (8900). Zum Vergleich das UV-Spektrum von **1**: In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> λ<sub>max</sub> 231 nm (ε 30000), 303 (3300), in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 253 nm (ε 36000), 315 (9400).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>]Br (303.2)    Ber. C 59.43    H 3.66    Br 26.36    Gef. C 59.47    H 3.77    Br 26.32

*5,7-Dibrom-dibenzo[*a,c*]cycloheptenylium-bromid (3)*: 1.1 g (5 mMol) **1** werden 4 Stdn. in überschüss. *Oxalylbromid* unter Rückfluß erhitzt. Dann wird i. Vak. eingedampft und der erkaltete Rückstand mit wenig Essigester versetzt. Der nach einigen Tagen ausfallende Niederschlag wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester von einer dunklen Beimengung befreit. Lange farblose Nadeln, Ausb. 250 mg (12%), Schmp. 138°.

IR (KBr): C=C 1570, 1480/cm.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 239 nm (Schulter) (ε 35000), 254 (51300), 262 (Schulter) (50800), 278 (Schulter) (1900), 303 (14700), 313 (Schulter) (13700), 337 (Schulter) (2060), 358 (1550).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 9.2–8.2 (m, 4 arom. H); 7.9–7.3 (m, 4 arom. H); 8.08 (s, =CH–).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>]Br (429.0)    Ber. C 42.00    H 2.11    Br 55.88    Gef. C 41.99    H 2.16    Br 55.98

*5-Oxo-7-p-tolyl-5H-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (6)*: Zum ca. achtfachen Überschuß von *p-Tolylmagnesiumbromid* in Äther werden unter Rühren in kleinen Portionen 220 mg (1 mMol) **1** gegeben und 48 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, die Ätherschicht getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand scheidet, mit wenig Äthanol versetzt, innerhalb einiger Stdn. 100 mg (34%) **6** ab, die aus Äthanol umkristallisiert werden.

In größeren Ansätzen empfiehlt es sich, nicht von **1**, sondern von dem in Äther löslichen *7-Methoxy-5-oxo-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten* (**5**)<sup>2b</sup>) auszugehen. Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung bleiben gleich. 850 mg (3.6 mMol) **5** führen zu 550 mg (59%) **6**, Schmp. 127 bis 128°.

IR (KBr): C=O 1660/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.33 (s, CH<sub>3</sub>); 6.75 (s, =CH-); 7.0–8.0 (m, 12 arom. H).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 242 nm (ε 31 300), 260 (26 700), 313 (9 500).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O (296.4) Ber. C 89.16 H 5.44 Gef. C 89.12 H 5.31

*5-Hydroxy-5.7-di-p-tolyl-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten* (**7**): 450 mg (1.5 mMol) **6** in absol. Äther werden zur Lösung von überschüss. *p-Tolylmagnesiumbromid* getropft. Nach 48 Stdn. wird mit Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen wird die Ätherphase eingeeengt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 230 mg (39%), farblose Nadeln, Schmp. 165°.

IR (KBr): OH 3560/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.88 (s, breit, OH); 1.98 (s, CH<sub>3</sub>); 2.21 (s, CH<sub>3</sub>); 6.46–8.0 (m, 16 arom. H, =CH-).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 229 nm (Schulter) (ε 26 800), 248 (31 000).

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O (388.5) Ber. C 89.65 H 6.23 Gef. C 89.60 H 6.20

*5.7-Di-p-tolyl-dibenzo[a,c]cycloheptenylum-trifluoracetat* (**4**): Gibt man zur Lösung von **7** in Methylenchlorid oder Chloroform überschüss. *Trifluoressigsäure*, so erhält man die tief weinrote Lösung von **4**.

*8-Hydroxy-6.7.8-triphenyl-5.8-dihydro-dibenzo[4.5:6.7]cyclohepta[1.2-b]pyrrol* (**9**): 1.0 g (2.5 mMol) *8-Oxo-6.7-diphenyl-5.8-dihydro-dibenzo[4.5:6.7]cyclohepta[1.2-b]pyrrol* (**8**)<sup>2b</sup>) werden in kleinen Portionen zur äther. Lösung des ca. vierfachen Überschusses von *Phenyllithium* oder *Phenylmagnesiumbromid* gegeben und noch 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit wäBr. Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, ausgeäthert, der Äther i. Vak. entfernt und der Rückstand mit wenig Benzol 1 bis 2 Tage stehengelassen. Der farblose Niederschlag liefert aus Benzol 450 mg (37%) **9**, Schmp. 253°.

IR (KBr): OH 3520, NH 3300/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.23 (s, breit, OH); 6.7–8.7, 7.96–8.16 (m, 23 arom. H); 8.3 (s, breit, NH).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 229 nm (ε 2 700), 248 (27 600), 324 (14 200).

C<sub>35</sub>H<sub>25</sub>NO (475.6) Ber. C 88.39 H 5.30 N 2.95 Gef. C 88.40 H 5.42 N 2.82

*8-Hydroxy-6.7-diphenyl-8-p-tolyl-5.8-dihydro-dibenzo[4.5:6.7]cyclohepta[1.2-b]pyrrol* (**10**): Darstellung analog zu **9**. Ausb. 700 mg (57%), Schmp. 250°.

IR (KBr): OH 3540, NH 3360/cm.

NMR: δ 1.96 (s, CH<sub>3</sub>); 2.24 (s, OH); 6.44–6.74, 6.82–7.6, 7.94–8.14 (m, 22 arom. H); 8.29 (s, NH).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 228 nm (ε 33 000), 252 (Schulter) (21 300), 327 (16 900).

C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>NO (489.6) Ber. C 88.31 H 5.56 N 2.86 Gef. C 88.42 H 5.66 N 2.57

*6.7.8-Triphenyl-5H-dibenzo[4.5:6.7]cyclohepta[1.2-b]pyrrol-8-ylum-chlorid* (**11**): In die Lösung von 430 mg (0.9 mMol) **9** in 100 ccm absol. Benzol wird 15 Min. lang trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Die tief rotbraune Lösung scheidet, über Nacht verschlossen

aufbewahrt, fast schwarze Nadeln ab; nach Absaugen und Waschen mit absol. Benzol 200 mg (45%), Schmp. 237°.

IR (KBr): NH (sehr breit) ca. 2500/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.4–8.6, 9.45–9.65 (m, 23 arom. H); ca. 16.2 (NH, sehr breit).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 100 : 1): λ<sub>max</sub> 323 nm (ε 36000), 386 (Schulter) (5900), 460 (8700), 540 (Schulter) (4800).

C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>N]Cl (494.0)    Ber. C 85.09 H 4.90 N 2.84 Cl 7.18

Gef. C 84.87 H 4.99 N 2.83 Cl 7.41

6,7-Diphenyl-8-*p*-tolyl-5*H*-dibenzo[4.5 : 6.7]cyclohepta[1.2-*b*]pyrrol-8-yl-ium-chlorid (**12**): Darstellung analog zu **11**. 500 mg (1 mMol) **10** führen zu 270 mg (56%) **12**, Schmp. 230°.

IR (KBr): NH (sehr breit) ca. 2600/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.27 (s, CH<sub>3</sub>); 6.4–8.6, 9.4–9.7 (m, 22 arom. H); ca. 16.5 (NH, sehr breit).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 100 : 1): λ<sub>max</sub> 323 nm (ε 32700), 380 (Schulter) (7000), 465 (8400), 540 (Schulter) (5200).

C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N]Cl (508.1)    Ber. C 85.11 H 5.16 N 2.75 Cl 6.99

Gef. C 85.01 H 5.03 N 2.51 Cl 7.13

6,7,8-Triphenyl-dibenzo[4.5 : 6.7]cyclohepta[1.2-*b*]pyrrol (**13**): 600 mg (1.3 mMol) **11** werden in 200 ccm absol. Benzol digeriert, mit 1–2 ccm absol. Triäthylamin versetzt und über Nacht stehengelassen. Vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid wird abfiltriert, gründlich mit absol. Benzol gewaschen und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der Rückstand liefert aus sehr wenig absol. Benzol 290 mg (52%) dunkel braunrote Kristalle, Schmp. 261–262°.

IR (KBr): C=N 1560/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.47–8.18, 8.8–9.2 (m, arom. H).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 255 nm (ε 32000), 284 (28800), 320 (31000), 369 (Schulter) (9400), 410 (9600), 435 (Schulter), 495 (3500).

MS: M<sup>+</sup> *m/e* 457, 1822 (100%), 382, 1563 (43%), 352 (9%), 190 (15%), 78 (50%).

C<sub>35</sub>H<sub>23</sub>N (457.6)    Ber. C 91.83 H 5.07 N 3.06    Gef. C 91.12 H 5.79 N 3.37

6,7-Diphenyl-8-*p*-tolyl-dibenzo[4.5 : 6.7]cyclohepta[1.2-*b*]pyrrol (**14**): Analog zu **13** werden aus 800 mg (1.6 mMol) **12** 530 mg (71%) **14** dargestellt. Schmp. 140°, schwarze Kristalle.

IR: C=N 1560/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 2.18 (s, CH<sub>3</sub>); 6.46–8.26, 9.02–9.22 (m, 22 arom. H).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> 254 nm (ε 24400), 284 (21100), 320 (23000), 409 (7300), 434 (Schulter) (5600), 495 (2600).

MS: M<sup>+</sup> *m/e* 471, 1966 (100%), 382, 1552 (42%), 190 (10%), 78 (80%), 51 (11%).

C<sub>36</sub>H<sub>25</sub>N (471.6)    Ber. C 91.69 H 5.34 N 2.97

Gef. C 91.69 H 5.14 N 3.15