

Werner Tochtermann, Claus Degel und Gert Heinz Schmidt

Untersuchungen an Siebenring-Systemen, XI<sup>1)</sup>

## Darstellung eingeebneter Tribenzotropone und ihr Vergleich mit bootförmigen Analoga<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 30. November 1971)

Die Synthese der eingeebneten dimethano-verbrückten Tribenzotropone **4a** und **b** wird beschrieben. Reaktivität und Spektren der bootförmigen und der eingeebneten Verbindungen **3** und **4** werden verglichen. Im Gegensatz zu **3** läßt sich **4a** an der Carbonylgruppe des Siebenrings nicht nach Huang-Minlon reduzieren. Beim Übergang von **3** zu **4** beobachtet man sowohl eine langwellige Verschiebung der entsprechenden C=O-Valenzschwingungen im IR- als auch der Maxima im UV-Spektrum.

**Studies on Seven-Membered Ring Systems, XI<sup>1)</sup>**

**Synthesis of Flattened Tribenzotropones and their Comparison with Boat-shaped Analogous Compounds**

The synthesis of the flattened dimethano-bridged tribenzotropones **4a** and **b** is described. The reactivity and spectra of the boat-shaped and flattened compounds **3** and **4** are compared. In contrast to the carbonyl group in **3**, the carbonyl group in the seven-membered ring of **4a** cannot be reduced by a Huang-Minlon reaction. In comparing **4** with **3** a shift of the corresponding C=O-stretching frequencies in the i.r. and the maxima in the u.v. spectra to longer wavelengths is observed.

Tribenzocycloheptatriene (systematische Bezeichnung 9*H*-Tribenzo[*a.c.e*]cycloheptene) und Tribenzotropone (9*H*-Tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenone-(9)) bevorzugen im allgemeinen eine Konformation mit bootförmigem Siebenring<sup>3)</sup>.

Stereochemische Studien an konformativ starren 1.2.3.4-Tetraphenyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenen hatten bemerkenswerte, konformativ bedingte Reaktivitätsunterschiede zwischen 9*a*- und 9*e*-substituierten<sup>4)</sup> Derivaten aufgezeigt. Bei deren Umsetzungen treten wahrscheinlich ebenfalls bootförmige Zwischenstufen auf<sup>1,2,5,6)</sup>.

1) X. Mitteil.: W. Tochtermann und G. H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 754, 90 (1971).

2) Auszug aus den Dissertationen C. Degel und G. H. Schmidt, Univ. Heidelberg 1971.

3) Übersicht: W. Tochtermann, Fortschr. chem. Forsch. 15, 378 (1970).

4) a = quasi-axiale, e = quasi-äquatoriale Stellung eines Substituenten am C-Atom 9.

5) W. Tochtermann und H. O. Horstmann, Tetrahedron Letters [London] 1969, 1163; Chem. Ber. 104, 365 (1971).

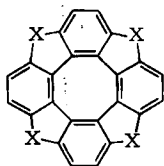
6) W. Tochtermann, H. O. Horstmann, C. Degel und D. Krauß, Tetrahedron Letters [London] 1970, 4719; W. Tochtermann, Angew. Chem. 83, 336 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 357 (1971).

Daher interessierten uns die Auswirkungen einer möglichst weitgehenden Einebnung dieser Siebenringe. Die in den bootförmigen Molekeln sterisch bedingte Verminderung der Konjugation<sup>7)</sup>, z. B. zwischen einem sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atom 9 und den benachbarten Benzolringen, sollte dann entfallen.

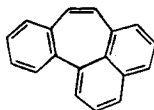
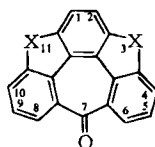
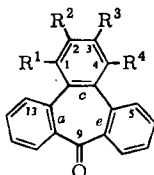
Für unser Vorhaben bot sich der Weg von *Hellwinkel* und *Reiff*<sup>8)</sup> an, die durch mehrfache Überbrückung der *o*-Positionen des Achtringes (siehe 1) eine planare Konformation für das ansonsten wannenförmige Tetraphenylen-System erzwungen hatten.

Kürzlich wurde außerdem über die Darstellung des gleichfalls eingeebneten Dibenzocycloheptatriens **2** berichtet<sup>9)</sup>.

Modellbetrachtungen an den Ketonen **3** zeigen, daß eine Überbrückung der Positionen 4.5 und 13.1 durch eine Methanogruppe ebenfalls zu einer Einebnung des zentralen Siebenringes, d. h. auch der Spitze am C-Atom 9, führen sollte. Die hierfür benötigte Ausgangsverbindung, das 1.4-Dimethyl-9*H*-tribenzo[*a.c.e*]cycloheptenon-(9)

**1**

X = C=O

X = CH<sub>2</sub>**2**

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>3a</b>	H	H	H	H
<b>b</b>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	H
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	CO <sub>2</sub> H	H	H	CO <sub>2</sub> H
<b>f</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>g</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

	X
<b>4a</b>	C=O
<b>b</b>	CH <sub>2</sub>

<sup>7)</sup> G. Naville, H. Strauss und E. Heilbronner, *Helv. chim. Acta* **43**, 1221 (1960).

<sup>8)</sup> D. Hellwinkel und G. Reiff, *Angew. Chem.* **82**, 516 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 527 (1970); G. Reiff, Dissertation, Univ. Heidelberg 1970; s. auch D. Hellwinkel, *Chemiker-Ztg.* **94**, 715 (1970).

<sup>9)</sup> J. F. Muller, D. Cagniant und P. Cagniant, *Tetrahedron Letters* [London] **1971**, 45; J. T. Craig, K. W. Tan und A. D. Woolhouse, ebenda **1971**, 3209; frühere Beispiele: E. Galantay, H. Agahigian und N. Paoletta, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3875 (1966).

(3d), war bereits früher<sup>10)</sup> von uns dargestellt worden. Wir beschreiben hier die Darstellung der überbrückten Tribenzotropone 4a und b und vergleichen sie mit den entsprechenden bootförmigen Analoga 3.

Zunächst oxydierte man die Methylgruppen von 3d mit Kaliumpermanganat in Pyridin/Wasser<sup>8,11)</sup>, wobei in 76proz. Ausb. die schwerlösliche Dicarbonsäure 3e anfiel. Auffallend ist hier die Lage der C=O-Absorption für die Carboxylfunktion im IR-Spektrum, die bei 1725/cm (KBr) in dem für aliphatische Carbonsäuren typischen Bereich auftritt. Entsprechendes gilt für den aus 3e und Diazomethan erhältlichen Diester 3f (Esterbanden um 1745/cm in KBr). Aufgrund der sterischen Wechselwirkung dieser 1- und 4-Substituenten mit den *o*-Wasserstoffen 5-H und 13-H<sup>3)</sup> werden die C=O-Gruppen in eine zum *c*-anellierten Benzolring weitgehend senkrechte Lage gedrängt, wodurch die „Benzoessäurekonjugation“ praktisch aufgehoben wird.

Sowohl 3e als auch 3f ließen sich mit Polyphosphorsäure bei 160<sup>9)</sup> zum gelben Triketon 4a cyclisieren (Ausb. 30–50%). Das Massenspektrum bestätigte die Konstitution 4a, da neben dem Molekülpeak (*m/e* = 308; relat. Int. 100) der M–CO- (280; 6.3), M–2CO- (252; 9.5) und besonders intensiv der M–3CO-Peak (224; 20) auftreten (Einzelheiten im Versuchsteil).

Überraschend verlief die *Huang-Minlon*-Reduktion von 4a, von der man sich einen Zugang zum entsprechenden Kohlenwasserstoff (4b, CH<sub>2</sub> statt CO) erhoffte. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat und Kaliumhydroxid in Diäthylenglykol auf 4a lieferte jedoch unter verschiedenen Bedingungen (3 Stdn. 160–180°; 24 Stdn. 180 bis 200°) in 40- bis 65proz. Ausb. eine gelbe Verbindung der elementaren Zusammensetzung C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O, bei der eine der drei Ketogruppen von 4a erhalten geblieben sein mußte. Dementsprechend zeigt auch das IR-Spektrum eine starke Absorption bei 1628/cm (KBr) für eine Carbonylfunktion im Siebenring. Da andererseits die für Fluorenone typische Bande um 1720/cm fehlt (s. Tab. 1) und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett für vier Methylenprotonen bei  $\tau$  6.46 auftritt, ordnen wir diesem Reduktionsprodukt die Konstitution eines 7.11-Dihydro-3*H*-diindeno[2.1.7-*def*:7'.1'.2'-*ijk*]benzocycloheptenons-(7) (4b) zu. Im Einklang damit zeigt das Massenspektrum neben dem Molekülpeak (*m/e* = 280; 100) einen intensiven (M–CO–2H)<sup>+</sup>-Peak (250; 24), der einem Fragment 5 zugeordnet werden könnte.

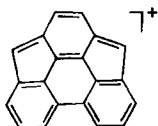
Dieses Ergebnis war unerwartet, da sich die Carbonylfunktionen aller bisher untersuchten bootförmigen Tribenzotropone in guten Ausbeuten zur Methylengruppe reduzieren ließen<sup>1,2,6)</sup>. Eine mögliche Erklärung für das Verhalten von 4a bzw. b ergibt sich aus der notwendigen Aufweitung des C–C(O)–C-Bindungswinkels am C-Atom 7 von  $\sim 120^\circ$  bis nahe  $130^\circ$ .

In einem regelmäßigen Siebeneck läge ein Winkel von  $128.57^\circ$  vor. Aus der Röntgenstrukturanalyse des Fluorens geht hervor, daß dort der entsprechende „Außenwinkel  $\alpha$ “ (siehe 6)  $130.4^\circ$  beträgt<sup>12)</sup>. Da man 4a und b als C=O-verbrückte 5.8-Dihydro-indeno[2.1-*c*]-fluorene bzw. -fluorenone 6 ansehen kann, liegen somit vom Fluorenteil her gesehen günstige Voraussetzungen für einen Ringschluß zum Siebenring vor.

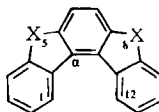
10) W. Tochtermann, K. Oppenländer und U. Walter, Chem. Ber. 97, 1329 (1964).

11) L. Chardonnens und T. Stauner, Helv. chim. Acta 52, 1023 (1969).

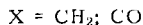
12) D. M. Burns und J. Iball, Nature [London] 173, 635 (1954).



5



6



Additionen an das trigonale ebene C-Atom 7 von **4a** bzw. **b**, die eine Hybridisierungsänderung ( $\rightarrow \text{sp}^3$ ) bedingen, könnten deshalb erschwert sein, da in einem — gleichfalls zwangsweise — weitgehend eingeebneten Addukt mit tetraedrischem C-Atom 7 eine noch beträchtlichere Winkelspreizung von ca. 110 auf ca. 125–130° eintreten müßte.

Es ist leicht verständlich, daß die entsprechende Umsetzung bei den bootförmigen Analoga **3** ohne Schwierigkeiten abläuft, da diese im Gegensatz zu **4a** und **b** die Möglichkeit haben, den Veränderungen der Valenzwinkel am C-Atom 9 durch konformative Änderungen — etwa Übergang in ein steileres Boot — Rechnung zu tragen. Anlagerungsversuche anderer Nucleophile an das C-Atom 7 von **4a** und **b** müssen zeigen, ob unsere Erklärung richtig ist.

### IR- und UV-Spektren bootförmiger und eingeebneter Tribenzotropone

Systematische Untersuchungen am Tropon und seinen Benzologen haben gezeigt, daß die Anellierung von ein, zwei und drei Benzolringen an das Grundgerüst zu einer stetigen Erhöhung der Wellenzahlen für die C=O-Valenzschwingung von etwa 1580/cm beim Grundkörper bis 1670/cm beim Tribenzotropion führt<sup>7,13</sup>). Dieser Befund kann einmal auf die geringere Bereitschaft der benzolischen gegenüber den olefinischen  $\pi$ -Elektronen zur Teilnahme an einer cyclischen Konjugation im Siebenring sowie auf den Übergang von einer planaren zu einer bootförmigen Konformation (bei den Di- und Tribenzo-tropionen) zurückgeführt werden<sup>3,7</sup>).

Zur Klärung des Zusammenhanges zwischen Siebenring-Konformation und C=O-Valenzschwingung bei Tribenzotropionen haben wir die in Tab. I angegebenen Ketone vermessen.

Diese Daten zeigen, daß der Ersatz der zum Siebenring *o*-ständigen Wasserstoffe 1-H und 4-H durch größere Gruppen wie  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  usw. zu einer gegenüber **3a** noch weiteren Erhöhung der Carbonylfrequenzen führt. Dies ist besonders ausgeprägt bei **3d** und **g** ( $\text{R}^1$  und  $\text{R}^4$   $\text{CH}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), deren C=O-Absorptionen nahe 1700/cm und damit auch deutlich höher als beim Benzophenon liegen. Somit dürfte hier ein steileres und konformativ starrer Boot als im Tribenzotropion (**3a**) vorliegen<sup>3,14</sup>). Nach Modellbetrachtungen wird bei einem steileren Boot auch der

<sup>13</sup>) A. Krebs und B. Schrader, Liebigs Ann. Chem. **709**, 46 (1967), dort weitere Literatur zur Zuordnung der niederfrequenten Bande um 1600/cm zur C=O-Valenzschwingung des Tropons. Im Tropon liegt — anders als in den Cyclopropenonen — keine starke Kopplung der C=O- und C=C-Valenzschwingungen vor, so daß der 1600/cm-Bande ganz überwiegend C=O-Charakter zukommt und sie somit auch als ein Maß für den dipolaren Charakter des Tropons angesehen werden kann.

<sup>14</sup>) Nach M. Nogradi, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, Chem. Commun. **1970**, 158, besitzt 1-Äthyl-tribenzotropion (**3a**,  $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$  statt H) eine Umklappbarriere von  $\Delta G_{125^\circ}^\ddagger = 20$  kcal/Mol; daraus läßt sich ein  $\Delta G^\ddagger$ -Wert von etwa  $\leq 16$  kcal/Mol für **3a** abschätzen. Siehe dazu auch die Diskussion in I. c.<sup>1)</sup>.

C—C(O)—C-Valenzwinkel kleiner, wodurch ebenso wie durch die verminderte Konjugation die Carbonylfrequenz gegen 1700/cm verschoben wird<sup>15)</sup>. Bei den ebenfalls nichtplanaren 2.7-Pentamethylen- und 2.7-Tetramethylen-4.5-benzotropone werden noch höhere Wellenzahlen (1685 und 1727/cm in CHCl<sub>3</sub>) erreicht<sup>16)</sup>.

Tab. 1. C=O-Valenzschwingungen verschiedener Tribenzotropone und anderer Diarylketone (in cm<sup>-1</sup>). Die mit\* bezeichneten Werte beziehen sich auf Fluorenonketobanden. Die mit\*\* bezeichneten Banden sind stark aufgespalten

	KBr	CCl <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>
<b>3a</b> <sup>7,10)</sup>	1670	1680	
<b>3b</b> <sup>2,17)</sup>	~1670**	1680	
<b>3c</b> <sup>2,10)</sup>	1675	1691	
<b>3d</b> <sup>2,10)</sup>	1690	1698	
<b>3e</b> <sup>2)</sup>	1682		
<b>3f</b> <sup>2)</sup>	1680		
<b>3g</b> <sup>10)</sup>	1695		
<b>4a</b> <sup>2)</sup>	1648	1663	1642**
	1725*	1725*	1715—1730*.*
<b>4b</b>	1628	1635	
	—*	—*	
Benzophenon	1646	1666	
<i>m</i> -Dibenzoylbenzol	1661	1671	
Fluorenon	1720*		
<b>1</b> (X=CO) <sup>8)</sup>	1720*		

Dagegen bewirkt die Einführung einer Methoxycarbonylgruppe in 2-Stellung keine Änderung der C=O-Valenzschwingung (vgl. **3a** und **b**), d. h. es gibt keine Hinweise für eine Wechselwirkung der beiden funktionellen Gruppen in **3b** über die *a.c.e*-Benzolringe hinweg.

Umgekehrt führt die zwangsweise Einebnung des Siebenringes zu einer drastischen langwelligen Verschiebung der Ketobande des Siebenringes von 1690/cm in **3d** zu 1648/cm in **4a** und gar 1628/cm in **4b** (alle Werte in KBr).

Der Unterschied zwischen **4a** und **b** dürfte auf die gegenseitige Beeinflussung der „*m*-ständigen“ Fluorenon- und Tropon-carbonylgruppen zurückzuführen sein. Auch im *m*-Dibenzoylbenzol liegt die Ketobande bei höheren Wellenzahlen als im Benzophenon (s. Tab. 1).

Somit scheint **4b** trotz der beiden tetraedrischen Methylengruppen ein etwas besseres Modell für ein planares Tribenzotropone als **4a** zu sein. Die durch die Einebnung begünstigte Konjugation sowie die mit der ersteren verbundene Winkelauflösung schlagen sich immerhin in einer Differenz von ca. 60/cm zwischen **3d** und **4b** nieder. Auch gegenüber Benzophenon beträgt der Unterschied noch 18/cm.

<sup>15)</sup> H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 3. Aufl., S. 277, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962; L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution (Übers. von W. Brügel), S. 114ff., Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966,

<sup>16)</sup> E. Kloster-Jensen, N. Tarköy, A. Eschenmoser und E. Heilbronner, Helv. chim. Acta **39**, 786 (1956); H. Götz, E. Heilbronner, A. R. Katritzky und R. A. Jones, ebenda **44**, 387 (1961).

<sup>17)</sup> W. Tochtermann, C. Franke und D. Schäfer, Chem. Ber. **101**, 3122 (1968).

Wenn dennoch nicht die niedrigere C=O-Valenzschwingung des Tropons<sup>7,13)</sup> selbst erreicht wird, so dürfte dies in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß auch in dem eingeebneten Tribenzotropion **4b** die Benzolringe längst nicht in dem Ausmaß bereit sind, ihre  $\pi$ -Elektronen für eine cyclische Delokalisation im Siebenring zur Verfügung zu stellen, wie dies bei den polyolefinischen Doppelbindungen des Tropons der Fall ist<sup>18,19)</sup>.

Die Zuordnung der besprochenen Banden zur C=O-Valenzschwingung oder zumindest zu einer Schwingung mit ganz überwiegendem C=O-Charakter<sup>13)</sup> gründet sich auf ihre Intensität, den besprochenen Gang bei konstitutionellen und konformationellen Variationen sowie auf die Lösungsmittelabhängigkeit. Die bei **3** und **4** konstant um 1580–1600/cm liegenden, weniger intensiven Banden entsprechen den typischen C=C-Ringschwingungen von Aromaten<sup>15)</sup>.

Lediglich bei **4a** in CHCl<sub>3</sub> ist die Bande um 1605/cm (Lage in CCl<sub>4</sub>: 1585–1610/cm, stark aufgespalten; in KBr: 1585 und 1603/cm) etwas intensiver als diejenige bei 1642/cm.

Die in Tab. 2 (Versuchsteil) aufgeführten UV-Spektren<sup>20–23)</sup> zeigen, daß **4a** und **b** deutlich längerwellig absorbieren als die bootförmigen Verbindungen **3a** und **d**. Dabei überrascht es nicht, daß **4a**, welches ein 1.12-Carbonyl-verbrücktes Diketon **6** (X = C=O)<sup>21)</sup> darstellt, ein ähnliches Spektrum wie dieses aufweist, wobei allerdings im Langwelligen **4a** durchweg höhere Extinktionen erreicht.

**4b** zeigt als interessantestes Merkmal ein Maximum bei 370 nm (lg  $\epsilon$  = 3.72), was gegenüber **3a** eine bathochrome Verschiebung um 46 nm, gegenüber **3d** sogar um 60 nm bedeutet. Da 5.8-Dihydro-indeno[2.1-*c*]fluoren (**6**, X = CH<sub>2</sub>)<sup>21)</sup> im gleichen Lösungsmittel ab ca. 330 nm nicht mehr absorbiert<sup>21,23)</sup>, dürfte diese langwellige Absorption auf das um die Carbonylgruppe ausgedehntere Konjugationssystem in **4b** zurückzuführen sein.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die großzügige Unterstützung der vorliegenden Arbeit durch ein Doktoranden-Stipendium an C. Degel sowie durch Sachmittel gedankt. Fräulein Dr. D. Krauß, Heidelberg, und Herrn Dr. Ch. Wünsche, Wuppertal, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, den Herren Doz. Dr. D. Hellwinkel, Dr. G. Reiff und Doz. Dr. A. Krebs für zahlreiche Diskussionen.

18) Zur Diskussion über den aromatischen oder polyolefinischen Charakter des Tropons siehe <sup>18a)</sup> D. J. Bertelli und Th. G. Andrews jr., J. Amer. chem. Soc. **91**, 5280 (1969); D. J. Bertelli, Th. G. Andrews jr. und P. O. Crews, ebenda **91**, 5286 (1969); <sup>18b)</sup> M. J. S. Dewar, A. J. Harget und N. Trinajstić, ebenda **91**, 6321 (1969), dort weitere Literatur.

19) Vgl. dazu auch die Ergebnisse zur Konjugation in Benzoannulenen: H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner und A. Nissen, Chem. Ber. **104**, 1159 (1971), und frühere Mitteilungen.

20) A. Kabyama, Bull. chem. Soc. Japan **37**, 1540 (1964).

21) L. Chardonnens und H. Chardonnens, Helv. chim. Acta **49**, 1931 (1966).

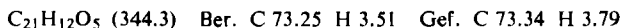
22) Wir danken Herrn Dr. H. Forstmeyer für die Überlassung einer Probe von **6**, dargestellt nach l. c.<sup>21)</sup>.

23) Siehe die Dissertation G. Reiff, Univ. Heidelberg 1970, und zwar S. 75/76.

## Beschreibung der Versuche

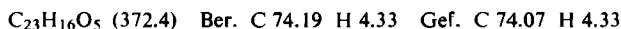
Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Modell 221, UV-Spektren mit dem Cary Spectrophotometer, Modell 14R, Massenspektren mit den Spektrometern SM 1 der Firma Varian-MAT oder CEC 21-110 B der Firma DuPont,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Varian-A-60 aufgenommen.

1) 9-Oxo-9H-tribenzo[a.c.e]cyclohepten-dicarbonsäure-(1.4) (**3e**): 900 mg (3.2 mMol) 1.4-Dimethyl-9H-tribenzo[a.c.e]cycloheptenon-(9) (**3d**)<sup>10</sup> in 30 ccm Pyridin wurden auf 100° erhitzt und dann mit 3.5 g Kaliumpermanganat und 3.5 g Wasser versetzt. In Abständen von jeweils 30 Min. gab man anschließend noch viermal je 0.5 g Oxydationsmittel und 0.5 g Wasser hinzu und rührte dann über Nacht bei 100°<sup>8,11</sup>. Nach Eingießen in Wasser und Reduktion des Mangandioxids mit Natriumhydrogensulfid-Lösung fiel **3e** beim Ansäuern aus. Es wurde mit Wasser gewaschen und einmal aus Natronlauge/Salzsäure umgefällt. Ausb. 830 mg (76%). Zur Elementaranalyse kristallisierte man eine Probe aus viel Aceton um, Schmp. 323–325° (Zers.).



IR (KBr):  $\nu\text{OH}$  2300–2900, 3400 (breit);  $\nu\text{CO}$  1725 (Carboxylgruppe) und 1682/cm (Ketogruppe).

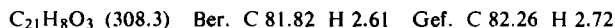
2) 1.4-Bis-methoxycarbonyl-9H-tribenzo[a.c.e]cycloheptenon-(9) (**3f**): Man ließ eine Suspension von **3e** in Tetrahydrofuran/Äther über Nacht bei 0° mit überschüssigem, äther. Diazomethan stehen. Nach Abrotieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand an Aluminiumoxid (Brockmann) chromatographiert, wobei Benzol/Chloroform (1:1) den Ester **3f** eluierte. Schmp. 204° (aus Benzol/Cyclohexan), Ausb. praktisch quantitativ.



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  2.2 (s, 2-H, 3-H); 2.2–2.8 (m, 8 arom. H); 6.5 (s, 1- und 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

IR (KBr):  $\nu\text{CO}$  1740 und 1750 (aufgespalten, Estergruppe) und 1680/cm (Ketogruppe).

3) 3.7.11-Trioxo-7.11-dihydro-3H-diindeno[2.1.7-def:7'.1'.2'-ijk]benzocyclohepten (**4a**): Zu 20 g Polyphosphorsäure<sup>24</sup> gab man 500 mg **3e** oder **f** und erhitzte auf 160°. Nach 2 Stdn. goß man auf Wasser, filtrierte das sich abscheidende rohe **4a** ab, nahm es in Chloroform auf und filtrierte über Aluminiumoxid (Brockmann), wobei **4a** in gelben verfilzten Nadeln anfiel, Schmp. 300° (Zers., aus Chloroform/Petroläther 60° oder Benzol). In mehreren Ansätzen lag die Ausb. zwischen 30 und 50%. – IR und UV s. Tab. 1 und 2.



### Massenspektrum:

<i>m/e</i>	relat. Int. (%)	Bildungsweise	<i>m/e</i>	relat. Int. (%)	Bildungsweise
308	100	M <sup>+</sup> (C <sub>21</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	154	4.1	M <sup>++</sup>
280	6.3	M–CO	140	3.0	(M–CO) <sup>++</sup>
252	9.5	M–2CO	126	5.3	(M–2CO) <sup>++</sup>
224	20	M–3CO	112	19	(M–3CO) <sup>++</sup>
223	11	224–H	111.5	7.0	223 <sup>++</sup>
222	13	224–2H	111	7.8	222 <sup>++</sup>
198	2.0	224–C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	99	4.5	198 <sup>++</sup>
174	1.5	224–C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	74	3.5	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>

<sup>24</sup> F. Uhlig, Angew. Chem. 66, 435 (1954).

4) 7-Oxo-7.11-dihydro-3H-diindeno[2.1.7-def:7'.1'.2'-ijk]benzocyclohepten (**4b**): Zu 150 mg (0.49 mMol) **4a** in 150 ccm Diäthylenglykol gab man 4 ccm Hydrazinhydrat und 1 g gepulvertes Kaliumhydroxid, erhitze unter Rühren 3 Stdn. auf 160–180° und steigerte anschließend auf 230°, wobei überschüssiges Hydrazinhydrat und Wasser abdestillierten. Nach Abkühlen, Eingießen in Eis und Ansäuern mit verd. Salzsäure ließ sich ein Rohprodukt absaugen, welches an Aluminiumoxid (Brockmann) chromatographiert wurde. CCl<sub>4</sub> eluierte 10 mg eines nicht-kristallisierenden Öls, während mit Benzol 90 mg (65%) Monoketon **4b** erhalten wurden, Schmp. 242° (aus CHCl<sub>3</sub>). In einem zweiten Ansatz mit 300 mg (0.98 mMol) **4a** verschärfte man die Reaktionsbedingungen kräftig (24 Stdn. bei 180–240°). Bei der anschließenden Säulenchromatographie eluierte CCl<sub>4</sub> 25 mg zweier öligter Substanzen, die jedoch laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht der gesuchte Kohlenwasserstoff (**4b**, CH<sub>2</sub> statt CO) sein dürften. Hauptprodukt war auch hier **4b** (40%). — IR und UV siehe Tab. 1 und 2.

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O (280.3) Ber. C 89.98 H 4.31 Gef. C 89.85 H 4.45

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 1.7 (s, d<sup>4</sup>, 2H, 6-H, 8-H (?)); 2.3–3.0 (m, 6 arom. H); 6.46 (s, 4H, Methylen-H).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	relat. Int.	Bildungsweise	ber.	gef.	Fehler (ppm)
280	100	M <sup>+</sup> (C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> O)	280.088810	280.089217	1.5
250	24	M—CO—2H	250.078247	250.079098	3.4
140	10	280 <sup>++</sup>			
125	30	250 <sup>++</sup>	125.039123	125.039374	2.0

Das Massenspektrum zeigt außerdem Spuren von **4a** (*m/e* = 308) sowie eines Monoreduktionsproduktes C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (*m/e* = 294) an.

5) IR-Spektren: Die in Tab. 1, Spalte 3 aufgeführten IR-Spektren der leichter löslichen Ketone wurden in 3- bis 5proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Merck, Uvasol) aufgenommen; für die schwerlöslichen Derivate **3d** und **4a** wurden gesättigte Lösungen in CCl<sub>4</sub> bzw. CHCl<sub>3</sub> eingesetzt, wobei zur Ermittlung der C=O-Bande eine zusätzliche Ordinatenendehnung erforderlich war. Aus diesem Grunde liegen bislang noch keine Lösungsspektren von **3e–g** in CCl<sub>4</sub> vor. Die Synthesen der bereits bekannten Tribenzotropone sind in den in Tab. 1, Spalte 1 zitierten Arbeiten beschrieben.

Tab. 2. UV-Spektren einiger Tribenzotropone und verwandter Verbindungen in CHCl<sub>3</sub>; λ<sub>max</sub> (nm) (lg ε), sh = Schulter

<b>3a</b>	242 (4.60), 257 (4.57), 324 (3.44)
in Äthanol:	238 (4.58), 254 (4.52), 321 (3.40)
<b>3d</b>	246 (4.46), 285 (3.84), 310 (3.43)
<b>4a</b>	247 (4.71 sh), 285 (4.31 sh), 310 (4.08 sh), 325 (4.05), 345 (3.66 sh), 390 (2.88 sh), 407 (2.58 sh)
<b>4b</b>	258 (4.46 sh), 266 (4.57), 288 (4.39), 319 (3.94), 370 (3.72)
Fluorenon <sup>20)</sup>	259 (4.97), 296 (3.57), 310 (3.27), 380 (2.42)
<b>6</b> (X=CO) <sup>21, 22)</sup>	247 (4.16), 283 (4.02), 312 (4.20), ~360 (~2.7 sh), ~385 (~2.2–2.3 sh)
<b>6</b> in Äthanol (X=CH <sub>2</sub> ) <sup>21, 23)</sup>	235 (4.15), 244 (4.17), 253 (4.34 sh), 260 (4.49), 275 (4.16), 286 (4.19), 300 (4.37), 311 (4.37)