

## Zusammenfassung.

Fulvoplumierin (I) wurde durch partielle Hydrierung in Tetrahydro-fulvoplumierin (XXIII), in Hexahydro-fulvoplumierin (IV), in Iso-hexahydro-fulvoplumierin (XIX) und in das ölige, nicht einheitliche Oktahydro-fulvoplumierin (XX) übergeführt. Die Konstitution dieser Stoffe wurde aufgeklärt. Ausgehend von IV und XXIII liess sich dann für Fulvoplumierin selbst die Struktur I des 5'-Carbomethoxy-3',4'; 1,2-cumalino- $\omega$ -propenyl-fulvens ableiten.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 186. Synthese des 2'-Acetamino-2,3;6,7-dibenzo-tropilidens und des 2-Acetamino-9,9-dimethyl-fluorens

von Tod W. Campbell, R. Ginsig und H. Schmid.

(17. VIII. 53.)

Seit der Entdeckung der carcinogenen Wirkung von 2-Acetamino-fluoren durch *R. H. Wilson, F. De Eds & A. J. Cox*<sup>1)</sup> sind bereits eine Reihe verwandter Verbindungen synthetisiert und biologisch untersucht worden, im Bestreben, Beziehungen zwischen biologischer Aktivität und chemischer Konstitution herauszufinden<sup>2)</sup>. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese von zwei weiteren Verwandten des 2-Acetamino-fluorens, nämlich des 2'-Acetamino-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,4-triens (X)<sup>3)</sup>, das auch als 2'-Acetamino-2,3;6,7-dibenzo-tropilidens bezeichnet werden kann, und des 2-Acetamino-9,9-dimethylfluorens. Der carbocyclische Siebenring stellt ein interessantes Merkmal von X dar. X steht ferner mit dem biologisch aktiven 4-Aminostilben<sup>4)</sup> im Zusammenhang.

Als Ausgangsmaterial zur Synthese von 2'-Acetamino-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (X) wählten wir das kürzlich von *W. Treibs & H.-J. Klinkhammer*<sup>5)</sup> hergestellte 2,3;6,7-Dibenzo-cyclohepta-2,6-dien-1-on (II). Die genannten Autoren gewannen II durch Cyclisierung des Säurechlorids der Dibenzyl-o-carbonsäure (I) mittels AlCl<sub>3</sub>. Wir bereiteten II in über 90-proz. Ausbeute durch

<sup>1)</sup> Cancer Research 1, 595 (1941).

<sup>2)</sup> Vgl. die Zusammenstellung in der Arbeit von *J. H. Weisburger, E. K. Weisburger & H. P. Morris*, Am. Soc. 74, 4540 (1952).

<sup>3)</sup> Zur Nomenklatur vgl. *C. I. Brodrick, M. L. Donaldson, J. S. Nicholson, W. F. Shortu & D. G. Wiberley*, Soc. 1953, 1079.

<sup>4)</sup> *A. Haddow* u. Mitarb., Phil. Trans. Royal Soc. of London A 241, 147 (1948).

<sup>5)</sup> B. 83, 367 (1950); 84, 671 (1951). Dort wird II in nicht ganz korrekter Weise als 2,3:6,7-Dibenzsuberon (I) bezeichnet.

Polyphosphorsäure-Cyclisierung von I. Nitrierung des öligen Ketons II lieferte in fast quantitativer Ausbeute ein Gemisch von isomeren Dinitroverbindungen, da die Einführung einer Nitrogruppe in einen Benzolring die Reaktionsfähigkeit des anderen kaum beeinflusst. Das Gemisch enthält zu etwa 52% das 2',2''-Dinitro-2,3;6,7-dibenzocyclohepta-2,6-dien-1-on (III) (Smp. 219–220°) und zu 35% das 2',4''-Dinitroisomere XI (Smp. 168–169°). Eine Trennung der Isomeren liess sich durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig und durch Chromatographie erreichen. Auf Grund der bekannten Substitutionsregeln kommen für die Nitrogruppen in III und XI nur die Stellungen 2',2'',4' und 4'' in Frage. Die beiden Dinitroisomeren zeigen dementsprechend praktisch dieselbe Absorption; sie entspricht bezüglich der Wellenlänge derjenigen des 3',3''-Dinitrobenzophenons (Fig. 1). Auf die Strukturermittlung wird unten noch eingegangen werden.

#### UV.-Spektren von

- Kurve 1: 2',4''-Dinitro-2,3;6,7-dibenzocyclohepta-2,6-dien-1-on (XI) in Chloroform.  
 Kurve 2: 2',2''-Dinitro-2,3;6,7-dibenzocyclohepta-2,6-dien-1-on (III) in Chloroform.  
 Kurve 3: 3',3''-Dinitrobenzophenon in Chloroform.  
 Kurve 4: 2',4''-Dinitro-2,3;6,7-dibenzocyclohepta-2,4,6-trien-1-on (XII) in Chloroform.  
 Kurve 5: 2',2''-Dinitro-2,3;6,7-dibenzocyclohepta-2,4,6-trien-1-on (V) in Chloroform.  
 Kurve 6: 2'-Nitro-2,3;6,7-dibenzocyclohepta-2,4,6-trien-1-on (VIII) in Chloroform.  
 Kurven 1, 2, 3: lg  $\epsilon$ -Werte rechte Skala;  
 Kurven 4, 5, 6: lg  $\epsilon$ -Werte linke Skala.

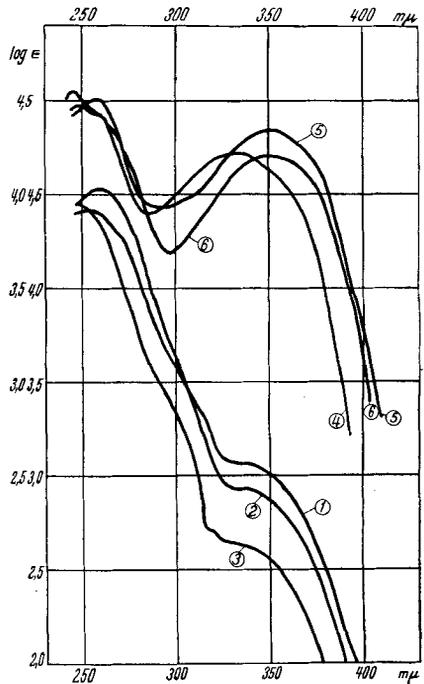


Fig. 1.

Versuche, die 2',2''-Dinitroverbindung III partiell zum 2'-Nitro-2''-amino-2,3;6,7-dibenzocyclohepta-2,6-dien-1-on zu reduzieren, führten aus dem obenerwähnten Grund und wegen der symmetrischen Anordnung der beiden Nitrogruppen nicht zum Ziel. Wir haben deshalb III unter Belichtung mit überschüssigem Brom in Tetrachlorkohlenstoff zum 2',2''-Dinitro-4,5-dibrom-2,3;6,7-dibenzocyclohepta-2,6-dien-1-on (IV) umgesetzt, in dem die beiden Halogenatome vermut-

lich transständig angeordnet sind. Das Dibromid IV ging beim Erhitzen in siedendem Trimethylenglykol unter Bromabspaltung in das sehr schwer lösliche 2',2''-Dinitro-2,3;6,7-dibenzocyclohepta-2,4,6-trien-1-on (V) über (Smp. 293–294°). Die Stufe III → V liess sich in 83–85% Ausbeute vollziehen. In analoger Reaktion erhielt man aus XI das 2',4''-Dinitroisomere XII. Das Verhalten von IV findet in der analogen Reaktion von  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-4,4'-dinitro-dibenzyl eine Parallele<sup>1)</sup>. Eine der Pinakolin-Umlagerung verwandte Reaktion findet bei der Bromeliminierung nicht statt.

Schwierigkeiten bereitete zunächst die partielle Reduktion von V; sie liess sich schliesslich durch Erhitzen von V in Dimethylformamid mit Natriumdisulfid auf 100° bewerkstelligen. Das rohe Nitramin VI hat man ohne weitere Reinigung über das Diazoniumsalz mit Alkohol zum 2'-Nitro-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien-1-on (VIII) (Smp. 201°) reduziert. Ausbeute des Schrittes V → VIII: 51–58%. Die rotbraunen Kristalle des reinen Nitramins VI schmelzen bei 243–244°. Die *Wolff-Kishner*-Reaktion in der Ausführungsform von *Huang-Minlon* führte von VIII unter gleichzeitiger Reduktion der Nitro- und Carbonylgruppe in 80-proz. Ausbeute zum 2'-Amino-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (IX) (Smp. 200°), aus dem durch Acetylierung in sehr guter Ausbeute das gewünschte 2'-Acetamino-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (X) (Smp. 202–203°) erhalten wurde.

Den Strukturbeweis für die oben aufgeführten Verbindungen haben wir durch die nachfolgenden Umsetzungen geliefert: 2'-Amino-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (IX) wurde durch Reduktion seines Diazoniumsalzes mit unterphosphoriger Säure desaminiert. Der entstandene Kohlenwasserstoff ist identisch mit 2,3;6,7-Dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (XIV). Daraus folgt, dass bei den Reaktionen II → IX keine Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts stattgefunden haben. Die Anwesenheit der 4-ständigen Doppelbindung in IX ergibt sich auch aus dem UV.-Spektrum von X, das ein  $\lambda_{\max} = 303 \text{ m}\mu$  besitzt. Wäre diese Doppelbindung abgesättigt, so müsste man eine dem Acetanilid ( $\lambda_{\max} = 240 \text{ m}\mu$ ) ähnliche Absorption beobachten.

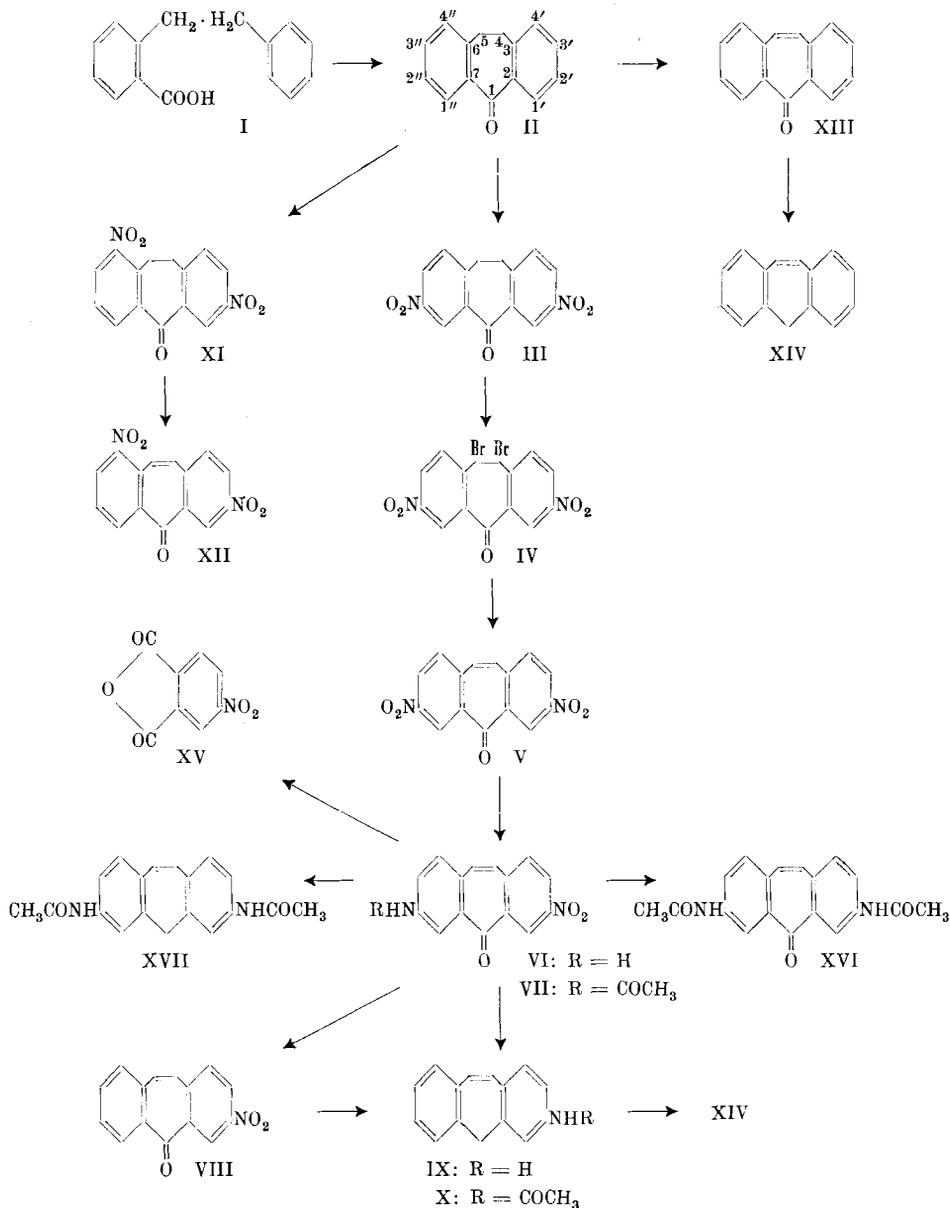
Der Kohlenwasserstoff XIV wurde schon früher in sehr schlechter Ausbeute aus dem Keton XIII durch Zinkstaubschmelze gewonnen<sup>2)</sup>. Besser (50–60%) erhält man ihn durch *Wolff-Kishner*-Reduktion von XIII.

Bei der Überführung des Nitramins VI über VIII in das Amin IX wird die Nitrogruppe in die Aminogruppe umgewandelt. Zinkstaub-Reduktion des acetylierten Nitramins VII lieferte ein Gemisch von Substanzen. Nach erfolgter Acetylierung liessen sich daraus durch Chromatographie die beiden Stoffe XVI und XVII in reiner Form

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer & E. Kramer, B. **46**, 3655 (1914).

<sup>2)</sup> W. Treibs & H.-J. Klinkhammer, B. **84**, 671 (1951).

abtrennen. In XVII ist neben der Nitrogruppe auch die Carbonylgruppe reduziert worden. Wurde das Gemisch ohne vorhergehende Acetylierung über das Diazoniumsalz desaminiert, wobei die Nitrogruppe des Nitramins VI eliminiert wird, so liess sich wiederum das Acetamino-2,3; 6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien X isolieren. Nitro- und Aminogruppe in VI müssen daher zueinander symmetrisch



lokalisiert sein. Da die Stellungen 3' und 3'' ausser Betracht fallen und da eine Oxydation des Nitramins VI 4-Nitrophtalsäureanhydrid (XV) gab, sind den beiden Resten die Stellungen 2' und 2'' zuzuweisen. Die Struktur der übrigen Substanzen ist damit festgelegt. Für das Dinitroisomere XI vom Smp. 168–169° ist als dem neben III

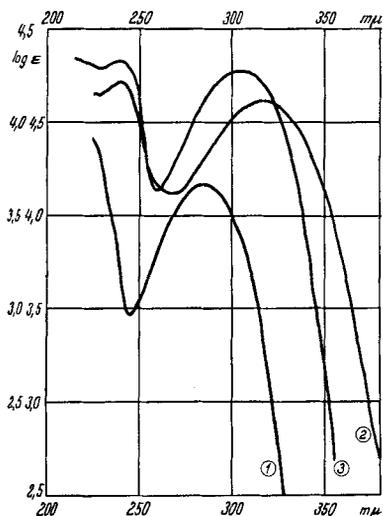


Fig. 2.

## UV.-Spektren von

- Kurve 1: 2,3;6,7-Dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (XIV) in Alkohol.  
 Kurve 2: 2'-Amino-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (IX) in Alkohol.  
 Kurve 3: 2'-Acetamino-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (X) in Alkohol.  
 Kurve 1:  $\lg \epsilon$ -Werte rechte Skala;  
 Kurven 2, 3:  $\lg \epsilon$ -Werte linke Skala.

in relativ grösster Menge auftretenden Produkt nur die Formel XI möglich. Ob sich bei der Nitrierung von II in sehr kleiner Menge auch das 4',4''-Dinitroisomere gebildet hat, haben wir nicht näher untersucht. Die Formulierung von XI steht im Einklang mit der gegenüber dem 2',2''-Dinitro-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien-1-on (V) um 19–20  $m\mu$  kürzer liegenden Absorption des dehydrierten Dinitroproduktes XII (Fig. 1).

In Fig. 2 sind die UV.-Spektren der Tropiliden-Abkömmlinge XIV, IX und X wiedergegeben. Im Gegensatz zu Fluoren besitzt das 2,3;6,7-Dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (XIV) kein Spektrum mit Feinstruktur. Die Kurve entspricht vielmehr derjenigen von cis-Stilben ( $\lambda_{\max} = 280 m\mu$ ;  $\log \epsilon = 4,04$ ; Alkohol)<sup>1)</sup>; trans-Stilben absorbiert längerwellig und stärker ( $\lambda_{\max} = 297 m\mu$ ;  $\log \epsilon = 4,48$ ; Alkohol)<sup>1)</sup>. Die gegenüber cis-Stilben beobachtete bathochrome (5  $m\mu$ ) und hyperchrome (20–30%) Verschiebung weist auf verstärkte Resonanz in XIV hin, weil die Methylenbrücke eine gewisse Coplanarität der Molekel erzwingt. Ähnliches gilt auch für die Dinitroverbindungen III und XI im Vergleich zu 3',3''-Dinitrobenzophenon (Fig. 1). Einführung einer Aminogruppe bzw. Acetaminogruppe in die 2'-Stellung bewirkt eine bathochrome Verschiebung um 33  $m\mu$  bzw. 19  $m\mu$ .

<sup>1)</sup> U. V. Solmsen, Am. Soc. **65**, 2370 (1943).

Im experimentellen Teil beschreiben wir noch die Synthese von 2-Acetamino-9,9-dimethyl-fluoren, das über das 2-Nitro-9,9-dimethylfluoren gewonnen wurde. Die 2-Stellung der funktionellen Gruppe in diesen Verbindungen folgt aus der weitgehenden Übereinstimmung ihrer UV.-Spektren mit denjenigen entsprechender Fluoren-derivate (Fig. 3).

UV.-Spektren von  
 Kurve 1: 2-Nitrofluoren in Chloroform.  
 Kurve 2: 2-Nitro-9,9-dimethylfluoren in Chloroform.  
 Kurve 3: 2-Acetamino-fluoren in Alkohol.  
 Kurve 4: 2-Acetamino-9,9-dimethylfluoren in Alkohol.  
 Kurven 1, 3:  $\lg \epsilon$ -Werte linke Skala;  
 Kurven 2, 4:  $\lg \epsilon$ -Werte rechte Skala.

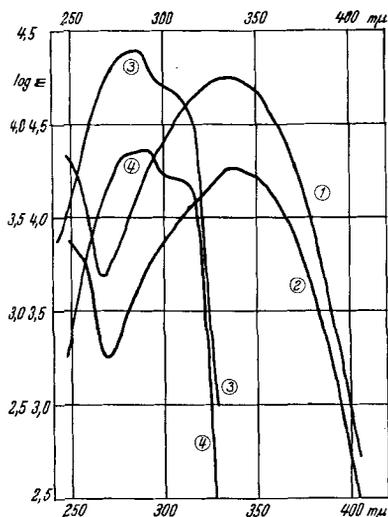


Fig. 3.

Über das Ergebnis der biologischen Versuche mit den Acetaminoverbindungen wird später an anderer Stelle berichtet werden.

Wir danken der Firma *F. Hoffmann-La-Roche & Co. A.-G.*, Basel, für die gewährte Unterstützung bestens. Der eine von uns (*T. W. C.*) dankt ferner dem „*The Jane Coffin Childs Memorial Fund*“, Yale University, U. S. A., bestens für ein Stipendium.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

Dibenzyl-o-carbonsäure (I): In teilweiser Abänderung der Vorschrift von *S. Gabriel & A. Michael*<sup>2)</sup> wurden 510 g Benzalptalid<sup>3)</sup> mit 2 kg Jodwasserstoffsäure ( $D = 1,7$ ) und 200 g rotem Phosphor 9—10 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die noch geschmolzene Reaktionsmischung unter Rühren in Eiswasser gegossen. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und das getrocknete Rohprodukt aus der minimalen Menge kochenden Acetons umgelöst. Man erhielt die Dibenzyl-o-carbonsäure in fast farblosen Kristallen vom Smp. 130—131°. Durch Konzentrieren der Mutterlauge liessen sich noch weitere Mengen gewinnen. Gesamtausbeute 75—79%.

2, 3; 6, 7-Dibenzo-cyclohepta-2,6-dien-1-on (II): Die Cyclisierung haben wir mit Polyphosphorsäure ausgeführt<sup>4)</sup>. 110 ml sirupöse Phosphorsäure (85-proz.) wurden bei 80° unter Rühren allmählich mit 160 g Phosphorpentoxyd versetzt. Man hielt 1 Std.

<sup>1)</sup> Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt; der Smp. der über 250° schmelzenden Substanzen wurde im Kupferblock gemessen.

<sup>2)</sup> B. 11, 1007 (1878); 18, 3470 (1885).

<sup>3)</sup> Org. Synth. Coll. Vol. 2, 61 (1946).

<sup>4)</sup> Vgl. *H. Schmid & M. Burger*, Helv. 35, 928 (1952).

bei 100°, steigerte dann die Temperatur auf 170° und fügte unter kräftigem Rühren mittels eines Vibrators portionenweise 50 g Dibenzyl-o-carbonsäure zu. Nach 2–3-stündigem Rühren bei 170° goss man auf Eiswasser, verrührte  $\frac{1}{2}$  Stunde und extrahierte mit Äther. Nach dem Waschen der Ätherlösung mit Natriumhydrogencarbonat und der üblichen Aufarbeitung erhielt man 44 g eines Öles, das bei 135–140° und 0,05 mm mit einem Krakenkolben destilliert wurde. Ausbeute 42 g (91%).

$C_{15}H_{12}O$  (208,25) Ber. C 86,50 H 5,81% Gef. C 86,26 H 5,99%

2, 3; 6, 7-Dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien-1-on (XIII): 20 g II wurden nach *W. Treibs & H.-J. Klinkhammer*<sup>1)</sup> unter Belichtung bei 110–120° mit 5,2 ml Brom behandelt. Nach 2 Std. setzte man 5,2 ml Brom in 100 ml Eisessig zu. Nach dem Abkühlen wurde das krist. Dibromid abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und in 150 cm<sup>3</sup> Methanol mit 50 g Zinkstaub längere Zeit unter Rückfluss erhitzt. Die siedend filtrierte Lösung schied nach dem Abkühlen das ungesättigte Keton XIII aus. Smp. nach dem Umlösen aus Methanol 89°. Ausbeute 40%.

$C_{15}H_{10}O$  (206,23) Ber. C 87,34 H 4,89% Gef. C 87,08 H 5,08%

2, 3; 6, 7-Dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (XIV): 400 mg XIII hat man mit einer Lösung von 0,3 g Kalilauge in 8 ml gereinigtem Trimethylenglykol, 1,5 ml Hydrazinhydrat und 0,5 ml Isopropanol 3 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschliessend wurde der Kühler durch einen Deplegator ersetzt und solange erhitzt, bis die Siedetemperatur 200° erreichte. Dann wurde noch 3–4 Std. bei dieser Temperatur weiter erhitzt. Die heisse Lösung wurde mit warmem Wasser versetzt, nach dem Erkalten abgesaugt und das Rohprodukt bei 0,1 mm und 80–150° (Luftbad) destilliert. Es war etwas Vorlauf und ziemlich viel hochsiedender, krist. Nachlauf vorhanden. Das krist. Destillat hat man nochmals sublimiert und mehrmals aus Methanol, Petroläther unter Druck und Äther umgelöst. Smp. der farblosen Blättchen 132°. Ausbeute 208 mg vom Smp. 129–130° (56%).

$C_{15}H_{12}$  (192,25) Ber. C 93,71 H 6,29% Gef. C 94,01 H 6,39%

Nitrierung von 2, 3; 6, 7-Dibenzo-cyclohepta-2,6-dien-1-on: 27 g Keton II haben wir unter Rühren langsam zu einer Lösung von 130 ml rauchender und 25 ml konz. Salpetersäure zugegeben. Man hielt die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 0–10°. Nach 10 Min. wurde auf 50° erwärmt, dann auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen und unter Rühren mit kaltem Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 38 g (99%). Smp. 156–190°. Es handelt sich um ein Gemenge von isomeren Dinitroverbindungen.

$C_{15}H_{10}O_5N_2$  (298,10) Ber. N 9,40% Gef. N 9,41; 9,52%

2', 2''-Dinitro-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2,6-dien-1-on (III): 60,5 g rohe Dinitroverbindung wurden in siedendem Eisessig gelöst. Nach kurzem Stehen schieden sich aus der heissen Lösung Kristalle aus, die abgetrennt wurden: Fraktion A: 13,5 g; (21,5%) Smp. 210–217°. Aus der noch warmen Mutterlauge schied sich dann die Fraktion B aus: 15,0 g (24,8%); Smp. 201–207°. Die abdekantierte Mutterlauge schied nach dem längeren Stehen im Eisschrank 15,8 g (26,1%) Kristalle vom Smp. 199–203° (Fraktion C) aus. Die letzte Mutterlauge wurde eingeeengt und mit Wasser versetzt: Fraktion D: 13,2 g (21,8%), Smp. 130–150°.

Die Fraktion A schmolz nach dem Umlösen aus Eisessig und Nitromethan konstant bei 219–220°. Es handelt sich um das 2', 2''-Dinitro-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2,6-dien-1-on (III).

$C_{15}H_{10}O_5N_2$  Ber. C 60,38 H 3,38 N 9,40%  
(298,10) Gef. „ 60,33 „ 3,44 „ 9,39%

Aus den Fraktionen B und C liessen sich durch fraktionierte Kristallisation aus Eisessig weitere Mengen desselben Isomeren gewinnen. Gesamtausbeute, auf eingesetztes II bezogen, etwa 40%.

<sup>1)</sup> B. 84, 671 (1951).

Die Fraktion D stellte im wesentlichen 2', 4''-Dinitro-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2, 6-dien-1-on (XI) dar: 2 g der Fraktion D hat man in 100 ml Benzol gelöst und an 200 g Aluminiumoxyd (*Brockmann*) chromatographiert. Die ersten 160 ml Benzol eluierten nur sehr wenig Substanz. Die nächsten 150 ml Benzol eluierten Kristalle vom Smp. 163—168°, während die nachfolgenden Benzol-Methylenchlorid-Eluate zur Hauptsache III enthielten.

Die Hauptmenge lieferte nach dem öfteren Umlösen aus Benzol 1,3 g Kristalle vom Smp. 168—169°, 2', 4''-Dinitro-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2, 6-dien-1-on (XI) darstellend.

$C_{15}H_{10}O_5N_2$	Ber. C 60,38	H 3,38	N 9,40%
(298,10)	Gef. ,, 60,06	,, 3,35	,, 9,39%

3,07 g des ursprünglichen Isomeren-Gemisches wurden in 150 ml Benzol gelöst. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und die Kristalle aus Eisessig umgelöst. 1,3 g III. Alle Mutterlaugen wurden vereinigt und wie oben an Aluminiumoxyd chromatographiert. Man erhielt schliesslich aus den 3,07 g 1,6 g III (52%) und 1,08 g XI (35%). Die Isomerenzusammensetzung wird aber je nach den Nitrierbedingungen gewissen Schwankungen unterworfen sein.

2', 2''-Dinitro-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2, 4, 6-trien-1-on (V): 19 g Dinitroverbindung III hat man fein zerrieben und mit 500 ml reinem Tetrachlorkohlenstoff und 7 ml Brom unter Belichtung mit vier 100-W-Lampen 8—10 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich der grösste Teil des Dibromides kristallin ausgeschieden. Man dampfte im Vakuum zur Trockene ein und erhitzte den farblosen Rückstand mit 300 ml reinem Trimethylenglykol  $\frac{3}{4}$  Std. zum Sieden. Nach dem Abkühlen auf 80—90° hat man mit 300—400 ml Methanol versetzt, aufgekocht und abkühlen lassen. Die abgenutzten feinen Nadelchen wogen 15,8 g (83%). Smp. 293—294°. Dieses Präparat gab folgende Analyse:

$C_{15}H_8O_5N_2$	Ber. C 60,79	H 2,72	N 9,46%
(296,09)	Gef. ,, 60,29	,, 2,64	,, 9,22%

Auch bei anderen Versuchen erhielt man Ausbeuten, die zwischen 83—85% lagen. Zur Reinigung hat man aus Dimethylformamid, Essigsäure und aus Nitrobenzol umgelöst. Smp. 295—296° (Braunfärbung).

$C_{15}H_8O_5N_2$	Ber. C 60,79	H 2,72	N 9,46%
(296,09)	Gef. ,, 61,09; 60,46	,, 2,85; 2,76	,, 9,37; 9,30%

Versuche, das Dibromid durch Kochen mit Nitrobenzol, Tetralin, Äthylenglykol oder Pyridin zu entbromen, führten bei kürzerer Reaktionsdauer zu Gemischen, während bei längeren Reaktionszeiten Harze entstanden.

Bei einem Versuch hat man das Dibromid abgesaugt (87%), in Tetrachlorkohlenstoff homogenisiert und nochmals wie oben in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Belichtung mit Brom behandelt. Nach dem Absaugen hat man aus einem Soxhlet aus Methylenchlorid umgelöst. Beim Erhitzen schäumte das hellgelbe Präparat bei 240° unter Bromabspaltung auf, wurde dann wieder fest und schmolz schliesslich bei etwa 280—285° (Zersetzung). Es handelt sich um das 2', 2''-Dinitro-4, 5-dibrom-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2, 6-dien-1-on (IV).

$C_{16}H_8O_5N_2Br_2$	Ber. C 39,50	H 1,77	N 6,14%
(456,07)	Gef. ,, 39,80; 39,37	,, 1,84; 1,97	,, 6,09; 6,21%

2', 4''-Dinitro-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2, 4, 6-trien-1-on (XII): Die 2', 4''-Dinitroverbindung XI haben wir wie oben mit Brom und Trimethylenglykoldehydriert. Smp. der wolligen Nadeln nach Umkrystallisieren aus Äthylenglykol, Nitromethan und Methylcellulose konstant 246° (Braunfärbung).

$C_{15}H_8O_5N_2$	Ber. C 60,79	H 2,72	N 9,46%
(296,09)	Gef. ,, 60,78; 60,84	,, 2,62; 2,94	,, 9,47; 9,45%

2'-Nitro-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2, 4, 6-trien-1-on (VIII): 5 g 2', 2''-Dinitro-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2, 4, 6-trien-1-on (V) hat man bei 100° in 150 ml reinem Dimethylformamid gelöst. Unter starkem Rühren mittels eines Vibrators liess man nun bei 100° innerhalb 5 Min. 75 ml einer Natriumsulfid-Lösung zutropfen, die man durch 1-stündiges Kochen von 100 ml Wasser, 2 g Schwefel und 8 g Natriumsulfid  $\cdot 10 H_2O$

gewonnen hatte. Anschliessend hielt man noch 1,5 Std. bei 100° und versetzte dann die heisse Lösung unter Rühren mit soviel kochendem Wasser, bis keine Fällung mehr auftrat. Nach dem Abkühlen auf 15–20° wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das rohe, rotbraun gefärbte 2'-Nitro-2"-Amino-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien-1-on (VI) wog 4,7 g. Das Rohprodukt hat man homogenisiert und in einer siedenden Mischung von 700 ml absolutem Alkohol und 30 ml konz. Schwefelsäure gelöst. Zur kochenden Lösung fügte man vorsichtig, aber so rasch wie möglich eine Lösung von 29 g Natriumnitrit in wenig Wasser zu. Nach 1-stündigem Kochen wurde die gelbe Lösung heiss filtriert und die abgenutzten Salze mit siedendem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat hat man im Vakuum auf 100 ml eingedampft und mit warmem Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Den getrockneten Niederschlag hat man dann in zwei Portionen unter 0,01 mm bei 150–200° (Luftbad) sublimiert. Vor 150° sublimierte etwas Schwefel über. Das kristalline, gelb gefärbte Sublimat stellte bereits recht reines 2'-Nitro-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien-1-on (VIII) dar. Ausbeute 2,50 gr (58%). Bei anderen Versuchen erhielt man Ausbeuten von 50,5%, 56,5% und 57,5%. Zur Reinigung wurde mit Hilfe eines Soxhlets aus Aceton umkristallisiert. Smp. 189–191°. Das Analysenpräparat hat man aus Methylcellosolve, Aceton und Benzol umgelöst. Smp. 200–201,5°.

$C_{15}H_9O_3N$	Ber. C 71,72	H 3,62	N 5,59%
(251,08)	Gef. ,, 71,68	,, 3,65	,, 5,73%

Bei einem Versuch haben wir das rohe Nitramin (1,76 g; Smp. 200–225°) in Benzol-Pyridin 5:1 gelöst und über 75 g Aluminiumoxyd (*Brockmann*) filtriert. Im rotorangen Filtrat hat man das Pyridin durch Ausschütteln mit Wasser zum grossen Teil entfernt, die Benzolschicht getrocknet, eingeeengt und mit Petroläther versetzt. Die ausgeschiedenen bräunlich-roten Kristalle (1,24 g) wurden bei 200° (Luftbad) unter 0,02 mm sublimiert und aus Aceton und Benzol umgelöst. Smp. des 2'-Nitro-2"-amino-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien-1-on (VI): 243–244°.

$C_{15}H_{10}O_3N_2$	Ber. C 67,64	H 3,79	N 10,53%
(266,10)	Gef. ,, 67,46	,, 3,64	,, 10,32%

Das reine Nitramin liess sich wie oben in ca. 75%-Ausbeute zur Mononitroverbindung VIII reduzieren.

2'-Nitro-2"-acetamino-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien-1-on (VII). 50 mg Nitramin VI hat man mit 1 ml Pyridin und 2 ml Essigsäureanhydrid 5 Std. am Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdampfen im Vakuum hat man mit Eiswasser versetzt, nach längerem Stehen abgesaugt und das krist. Acetat mehrmals aus Dimethylformamid (Norit!) umgelöst. Smp. 281–282° (Zers.).

$C_{17}H_{12}O_4N_2$	Ber. C 66,23	H 3,93	N 9,09%
(308,27)	Gef. ,, 66,36	,, 4,53	,, 9,39%

2'-Amino-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (IX): Einer Lösung von 3,5 g Kalilauge in 75 ml reinem Trimethylenglykol setzte man 5,0 g reines 2'-Nitro-2,3;6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien-1-on (VIII) und 17 ml Hydrazinhydrat zu und erhitzte das Ganze in Stickstoffatmosphäre 1½ Std. unter Rückfluss. Anschliessend hat man den Kühler entfernt und im Stickstoffstrom solange erhitzt, bis die Siedetemperatur 200–205° erreichte. Dann wurde weitere 5 Std. bei dieser Siedetemperatur unter Rückfluss gekocht. Die noch heisse Lösung wurde hierauf mit siedendem Wasser versetzt und abkühlen gelassen. Die gelblichen Kristalle hat man abgesaugt, getrocknet (3,52 g) und aus einem Extraktor in siedendem Aceton gelöst. Nach der Zugabe von Alkohol destillierte man auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation ab. Nach dem Stehen im Eisschrank erhielt man 2,54 g der im Titel genannten Verbindung vom Smp. 196–200°. Aus der Mutterlauge liessen sich noch 0,8 g vom selben Smp. gewinnen. Ausbeute 3,34 g (81%). Bei einem anderen Versuch isolierte man aus 10 g Nitroketon 6,5 g (79%) reines Amin. Zur Reinigung wurde viermal aus Aceton-Alkohol und Benzol-Alkohol umgelöst. Smp. 199–200°.

$C_{15}H_{13}N$	Ber. C 86,92	H 6,32	N 6,76%
(207,26)	Gef. ,, 86,92	,, 6,21	,, 6,85%

2'-Acetamino-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2, 4, 6-trien (X): 8,1 g Amin hat man in 30 ml absolutem Pyridin gelöst und mit 60 ml frisch dest. Essigsäureanhydrid  $1\frac{1}{2}$  Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Stehen über Nacht bei  $35^{\circ}$  hat man im Vakuum eingedampft, mit Eiswasser stehengelassen und abgesaugt. Durch Umlösen aus Methylcellosolve-Alkohol erhielt man 7,355 g Blättchen (Smp.  $201-203^{\circ}$ ). Die Mutterlauge hat man nach dem Eindampfen bei  $180-200^{\circ}$  (Luftbad) unter 0,05 mm destilliert; das krist. Destillat wog 2,062 g. Gesamtausbeute 9,42 g (96,5%). Zur Analyse hat man mehrmals aus Aceton-Alkohol und Methylcellosolve-Alkohol umgelöst. Smp.  $202-203^{\circ}$ .

$C_{17}H_{15}ON$  Ber. C 81,89 H 6,07 N 5,62%  
(249,13) Gef. „ 81,96 „ 6,31 „ 5,60; 5,57%

2, 3; 6, 7-Dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (XIV) aus IX: 80 mg IX hat man mit 1,2 ml konz. Salzsäure und 1,5 ml Wasser erhitzt. Nach dem Abkühlen auf  $0-3^{\circ}$  schied sich das Hydrochlorid in farblosen Nadelchen aus. Nun wurde unter Rühren mit einer Lösung von 28 mg Natriumnitrit in 0,5 ml Wasser diazotiert und dann die auf  $-5^{\circ}$  gekühlte Diazoniumlösung mit 3 ml eiskalter 50-proz. Unterphosphoriger Säure versetzt. Nach 15 Std. bei  $0^{\circ}$  hat man mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonat gewaschene Ätherlösung lieferte durch Destillation bei 0,01 mm und  $80-130^{\circ}$  (Luftbad) 38 mg Kristalle, die nach nochmaliger Sublimation aus Methanol und Methanol unter Druck öfters umgelöst wurden. Smp.  $133-134^{\circ}$ , Misch-Smp. mit authentischem 2, 3; 6, 7-Dibenzo-cyclohepta-2, 4, 6-trien (XIV) ebenso.

Überführung von 2'-Nitro-2''-acetamino-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2, 4, 6-trien-1-on (VII) in 2''-Acetamino-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2, 4, 6-trien, identisch mit 2'-Acetamino-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2, 4, 6-trien (X): 750 mg VII wurden 10 Std. unter Rückfluss mit 35 ml Äthanol, 300 mg Calciumchlorid, 3 g Zinkstaub, 5 ml Wasser und 0,7 ml Eisessig zum Sieden erhitzt. Anschliessend wurde heiss filtriert, ein Teil des Alkohols abdestilliert, Wasser zugesetzt, die Fällung abgesaugt und gewaschen und getrocknet (620 mg; Präparat R). Die Substanz wurde in Pyridin gelöst, filtriert und soviel Wasser zugefügt, bis etwa die Hälfte der Substanz ausgefällt war: Fraktion RR. 350 mg dieser Fraktion hat man in 25 ml kochendem absolutem Alkohol gelöst, mit 0,5 g Natriumnitrit in 0,5 ml Wasser und anschliessend mit einer Mischung von 1 ml konz. Schwefelsäure in 5 ml absolutem Alkohol versetzt. Man hielt 5 Min. im Sieden, goss dann auf Eiswasser, neutralisierte mit verd. Ammoniak und saugte ab. Das ausgefallene Produkt wurde in benzolischer Lösung über Aluminiumoxyd filtriert und das Filtrat mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 85 mg Substanz, die nach öfterem Umlösen aus Methanol bei  $201-203^{\circ}$  schmolz. Keine Smp.-Erniedrigung im Gemisch mit 2'-Acetamino-2, 3; 6, 7-dibenzo-cyclohepta-2, 4, 6-trien (X).

$C_{17}H_{15}ON$  (249,13) Ber. C 81,89 H 6,07% Gef. C 81,55 H 6,13%

620 mg Präparat R hat man mit 5 ml Essigsäureanhydrid und 1 ml Pyridin 1 Std. zum Sieden erhitzt. Anschliessend wurde im Vakuum zur Trockene gebracht und etwa 350 mg Substanz in 10 ml Methylenechlorid und 4 ml Benzol an 25 g neutralem, bei  $100^{\circ}$  getrocknetem Aluminiumoxyd chromatographiert. Im Durchlauf wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

Fraktion	Lösungsmittel	ml	
1-6	Methylenechlorid-Benzol 2:1	35	wenig Öl
7-11	Methylenechlorid	45	gelbe amorphe Substanz
12-14	Methylenechlorid	35	farblose Kristalle neben gelbem Harz
15-31	Methylenechlorid	350	gelbe Kristalle
32-33	Methylenechlorid-Äther 1:1	60	gelbe Kristalle
34	Äther	20	Spuren Substanz
35-70	Äther-Methanol-Gemische	160	amorphe Substanz

Die vereinigten Fraktionen 12–14 wurden öfters aus Benzol und Alkohol umgelöst. Smp. der farblosen Kristalle 280–281,5° (37 mg). Es handelt sich um 2',2''-Diacetamino-2,3; 6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien (XVII).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$  (306,17) Ber. C 74,47 H 5,93% Gef. C 74,33 H 6,02%

Die vereinigten Fraktionen 16–33 gaben nach dem mehrmaligen Umlösen aus Alkohol-Petroläther und Methanol 77 mg gelbe Nadeln vom Smp. 293–294°. Es handelt sich um 2',2''-Diacetamino-2,3; 6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien-1-on (XVI).

$C_{18}H_{16}O_3N_2$  (320,15) Ber. C 71,22 H 5,04% Gef. C 71,53 H 5,28%

Abbau von 2'-Nitro-2''-amino-2,3; 6,7-dibenzo-cyclohepta-2,4,6-trien-1-on (VI) zu 4-Nitrophthalsäure-anhydrid (XV): 205 mg fein gepulvertes Nitramin in 80 ml Wasser hat man unter Rühren mittels eines Vibromischers bei 100° mit 5-proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Nach der Zugabe von 21,5 ml Permanganat blieb die Aufnahme fast stehen. Nun wurde heiss vom Braunstein abfiltriert, mit heissem Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure auf pH = 2 gebracht, mit Kochsalz gesättigt und erschöpfend mit Äther extrahiert. Der eingedampfte Ätherrückstand wurde bei 0,03 mm fraktioniert: Fr. 1 bis 110° (Luftbad): Oxalsäure; Fr. 2 120–160° (Luftbad): Öl, erstarrend; es hinterließ ein beträchtlicher Rückstand. Die Fraktion 2 wurde nochmals bei 115–120° (Luftbad) destilliert, wobei sich als Vorlauf noch etwas Oxalsäure abtrennen liess. Das Destillat wurde aus Chloroform-Petroläther und mehrmals aus Äther-Petroläther unter Druck umgelöst. Smp. 120–121,5°. Ausbeute an 4-Nitrophthalsäureanhydrid 40 mg.

$C_8H_6O_5N$  (193,03) Ber. C 49,73 H 1,57% Gef. C 49,99 H 1,51%

In der Literatur wird als Smp. des 4-Nitrophthalsäureanhydrids 119°<sup>1)</sup> angegeben, während 3-Nitrophthalsäureanhydrid bei 163–164°<sup>1)</sup> schmilzt.

2-Nitro-9,9-dimethyl-fluoren<sup>2)</sup>: 14 g 9,9-Dimethylfluoren wurden in 100 ml Eisessig gelöst, die Lösung auf 50° erwärmt und während 15 Min. mit 16 ml Salpetersäure (D = 1,42) versetzt. Anschliessend erwärmte man ½ Std. auf 60–65° und goss dann auf Eiswasser. Das Nitroprodukt hat man aus wässrigem Methanol umgelöst. Smp. 102–103°.

$C_{16}H_{18}O_2N$  Ber. C 75,28 H 5,48 N 5,86%  
(239,12) Gef. „ 75,12 „ 5,68 „ 5,80%

2-Acetamino-9,9-dimethylfluoren: 15 g 2-Nitro-9,9-dimethylfluoren hat man in einer siedenden Mischung von 410 ml 95-proz. Alkohol und 180 ml Wasser gelöst. Man setzte 5 g Calciumchlorid, 10 ml Eisessig und 25 g Zinkstaub zu und erhitzte solange (etwa 4 Std.) zum Sieden, bis die gelbe Lösung farblos geworden war. Dann wurde heiss filtriert, der Rückstand zweimal mit Alkohol ausgekocht, die Auszüge mit dem Filtrat vereinigt, eingengt und mit 1 l Wasser versetzt. Nach längerem Stehen hat man das Amin abgesaugt. Dieses wurde nach dem Trocknen in üblicher Weise mit Pyridin-Essigsäureanhydrid acetyliert. Das Rohprodukt wurde aus verd. Essigsäure und Methanol umgelöst. Smp. 198°.

$C_{17}H_{17}ON$  Ber. C 81,23 H 6,82 N 5,53%  
(251,15) Gef. „ 81,34 „ 6,92 „ 5,83%

### Zusammenfassung.

Es wird die Herstellung von 2'-Acetamino-2,3; 6,7-dibenzotropoliden (X) und von 2-Acetamino-9,9-dimethylfluoren beschrieben. X wurde aus 2,3; 6,7-dibenzo-cyclohepta-2,6-dien-1-on (II) über das 2',2''-Dinitro-2,3; 6,7-dibenzo-tropon (V) synthetisiert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Siehe *Beilstein* 17, 486.

<sup>2)</sup> Vgl. die Vorschrift in *Org. Synth.* 13, 74 (1933).