

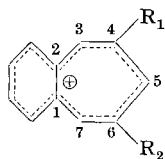
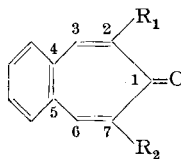
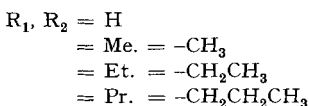
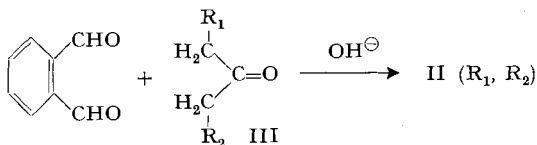
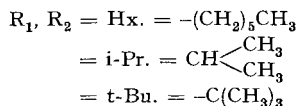
236. Untersuchungen in der Benzotropylium-Reihe

IX.¹⁾ Die Absorptions-Spektren der 2-Alkyl-4,5-benzotropone, 2,7-Dialkyl-4,5-benzotropone und 5,7-Dialkyl-2,3-benzotropone

von Doris Meuche, Hansruedi Strauss und E. Heilbronner

(1. X. 58)

Wie im Teil XI der vorliegenden Reihe gezeigt werden soll, schien es – vor allem mit Rücksicht auf bestehende Theorien über den Einfluss von Alkyl-Substituenten auf das Spektrum nicht alternierender π -Elektronensysteme – von einigem Interesse, in einer Reihe von 4-Alkylbenzotropylium-Kationen (I mit $R_1 = \text{Alkyl}$, $R_2 = \text{H}$) und 4,6-Dialkylbenzotropylium-Kationen (I mit R_1 und $R_2 = \text{Alkyl}$) den Einfluss der Grösse der Alkyl-Gruppe auf die Lichtabsorption und die Azidität solcher Kationen zu untersuchen. Solche Kationen sind aus den entsprechenden 2-Alkyl-4,5-benzotroponen II (R, H) (II mit $R_1 = \text{Alkyl}$, $R_2 = \text{H}$) und 2,7-Dialkyl-4,5-benzotroponen II (R, R) (II mit R_1 und $R_2 = \text{Alkyl}$) leicht zugänglich. Da einige der physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen später zu Vergleichszwecken benötigt werden, sollen sie in den vorliegenden beiden Arbeiten (Teile IX und X²⁾) zusammengefasst werden.

I (R_1, R_2)II (R_1, R_2)

Darstellung der Verbindungen. Die in Tab. 1 gemeinsam mit ihrem Smp. und ihren im Gebiet der Carbonyl-Frequenz beobachtbaren Infrarot-Absorptionsbanden zusammengestellten Daten der Verbindungen II (R_1, R_2)

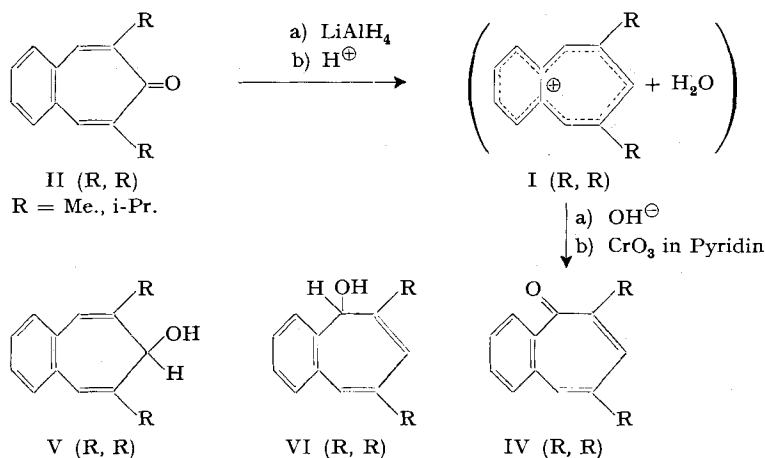
¹⁾ Teil VIII: DORIS MEUCHE, HANSRUEDI STRAUSS & E. HEILBRONNER, Helv. **41**, 57, 414 (1958).

²⁾ DORIS MEUCHE, T. GÄUMANN & E. HEILBRONNER, Helv. **41**, 2230 (1958).

wurden mit Ausnahme von II (H, H)³⁾ nach der von THIELE & WEITZ⁴⁾ für II (Me., Me.) angegebenen Methode durch alkalische Kondensation von o-Phthalaldehyd mit den entsprechenden Ketonen III erhalten⁵⁾. Dabei wurden für die Benzotropone II (R₁, H) die von den genannten Autoren für II (Me., H) angegebenen Versuchsbedingungen eingehalten, während die Darstellung der Verbindungen II (R₁, R₂) in wasserfreien Alkoholat-Lösungen mit teils befriedigenden Ausbeuten gelang. So kam, bei der Bereitung von II (R, R) mit R = Me., Et. Pr., Hx. und i-Pr. eine Lösung von Natriumäthylat in Äthanol, für II (t-Bu., t-Bu.) eine Lösung von Kaliumamylat in Benzol zur Anwendung.

Die so erhaltenen 2-Alkyl-4,5-benzotropone und 2,7-Dialkyl-4,5-benzotropone sind bei Zimmertemperatur stabile Verbindungen, die, wie Tab. 1 zeigt, zum Teil als viskose bei rund 0° erstarrende Öle vorliegen.

In Anlehnung an die bereits früher beschriebene Überführung des 4,5-Benzotropions II (H, H) in das 2,3-Benzotropion IV (H, H)⁶⁾ konnten auf dem nachstehend skizzierten Weg II(R, R) → I(R, R) → IV(R, R) das 5,7-Dimethyl-2,3-benzotropion IV(Me., Me.) und das 5,7-Diisopropyl-2,3-benzotropion IV(i-Pr., i-Pr.) gewonnen werden. Entsprechend den Absorptions-Spektren stellt das Reaktionsprodukt der Reduktion von II(R, R) ein Gemisch der beiden Pseudobasen V(R, R) und VI(R, R) dar, (wahrscheinlichste Werte der UV.-Spektren: V(R, R): λ_{max} 231 bis 235 mμ; log ε ca. 4,5 bis 4,7⁷⁾; VI(R, R): λ_{max} 273 bis 275 mμ, log ε ca. 3,8 bis 4,1⁶⁾), deren Mengenverhältnis von R und in nicht reproduzierbarer Weise von zufälligen Variationen in den Versuchsbedingungen abhängen.



³⁾ G. A. NICHOLLS & D. ST. TARBELL, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4935 (1952).

⁴⁾ J. THIELE & E. WEITZ, Liebigs Ann. Chem. **377**, 1 (1910).

⁵⁾ Vgl. ELSE KLOSTER-JENSEN, N. TARKÖY, A. ESCHENMOSER & E. HEILBRONNER, Helv. **39**, 786 (1956).

⁶⁾ H. H. RENNHARD, G. DI MODICA, W. SIMON, E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, Helv. **40**, 957 (1957).

⁷⁾ Diese Daten lassen sich aus den Absorptionsspektren der Lösungen der Perchlorate von I(R₁, R₂) in Äthanol abschätzen, worüber im Teil XI dieser Reihe berichtet werden soll.

Tabelle 1. 4,5-Benzotropone II

Verbindung II (R ₁ , R ₂) R ₁ R ₂		Formel	Smp. ⁸⁾	IR.-Wellenzahlen in cm ⁻¹ ⁹⁾			
				Zustand der Probe in KBr			flüssig
				$\tilde{\nu}_{C-O^{10)}$	$\tilde{\nu}_{C-C^{10)}$	$\tilde{\nu}_{C-O^{10)}$	$\tilde{\nu}_{C-C^{10)}$
H	H	C ₁₁ H ₈ O	71,5–72,5	1593	1629	1547	
Me.	H	C ₁₂ H ₁₀ O	70 (scharf)	1593	1627	1546	
Et.	H	C ₁₃ H ₁₂ O	49–50	1593	1629	1550	
Pr.	H	C ₁₄ H ₁₄ O	20–22	1600	1635	1559	
Me.	Me.	C ₁₃ H ₁₂ O	86–87	1597	1622	1556	
Et.	Et.	C ₁₅ H ₁₆ O	flüssig				1590 1618 1555
Pr.	Pr.	C ₁₇ H ₂₀ O	flüssig				1593 1617 1555
Hx.	Hx.	C ₂₃ H ₃₂ O	flüssig				1593 1616 1555
i-Pr.	i-Pr.	C ₁₇ H ₂₀ O	flüssig				1597 1627 ¹¹⁾ 1559
t-Bu.	t-Bu.	C ₁₉ H ₂₄ O	94 (scharf)	1643	1602	1557	

Tabelle 2. 2,3-Benzotropone IV

Verbindung	Formel	Smp. ⁸⁾	IR.-Wellenzahlen ⁹⁾ in cm ⁻¹			Zustand der Probe
IV(H, H)	C ₁₁ H ₈ O	ca. 2°	1588	1610	1640	Nujol
IV(Me., Me.)	C ₁₃ H ₁₂ O	83–85°	1580	1592	1612	Nujol
IV(i-Pr., i-Pr.) . . .	C ₁₇ H ₂₀ O	flüssig	(1588) ¹²⁾	1602	1626	flüssig

Absorptions-Spektren. In der Tab. 3 sind die charakteristischen Daten (λ_{\max} und $\log \epsilon$) der einzelnen Maxima der in Feinsprit (a), Cyclohexan (b), 60-proz. Schwefelsäure (c) oder in Ameisensäure (d) gelösten Verbindungen II(R₁, R₂) angegeben¹³⁾. Ausserdem enthält die Tab. 3e und 3f die charakteristischen Daten der in Feinsprit und in 60-proz. Schwefelsäure gelösten Verbindungen IV(R, R). Die Numerierung der einzelnen Maxima (vgl. Fig. 1) ist willkürlich.

Die Reproduzierbarkeit der λ -Werte beträgt ungefähr 0,5 $m\mu$. Dieser Wert gilt demnach auch als Fehler für die in den Tab. 3a und 3b angegebenen λ_{\max} -Werte der Maxima No. 1 und 2 der in Feinsprit und Cyclohexan bestimmten Spektren. Die Festlegung desjenigen Punktes, dem innerhalb der Maxima Nr. 3 und 4 dieser Spektren, sowie bei den Maxima der in saurem Medium bestimmten Spektren der jeweils in den Tab. 3c und 3d angegebene λ_{\max} -Wert zugeordnet wurde, ist in Anbetracht der Struktur dieser Maxima bis zu einem gewissen Grad willkürlich. Die Fehler in $\log \epsilon$ betragen rund 0,05 Einheiten.

⁸⁾ Die Smp. wurden mittels eines Smp.-Mikroskops nach KOFLER bestimmt und sind nicht korrigiert.

⁹⁾ Aufgenommen mittels eines PERKIN-ELMER IR.-Spectrophotometers (Modell XX).

¹⁰⁾ Betreffend eine mögliche Zuordnung der im Bereich 1530 bis 1650 cm⁻¹ auftretenden, intensiven Absorptionsbanden zu C=O bzw. C=C-Streckschwingungen, vgl. Fussnote ⁵⁾.

¹¹⁾ Schulter bei 1610 cm⁻¹.

¹²⁾ Schulterstelle.

¹³⁾ Alle Spektren wurden mittels eines BECKMAN-Spectrophotometers (Modell DK 1) aufgenommen.

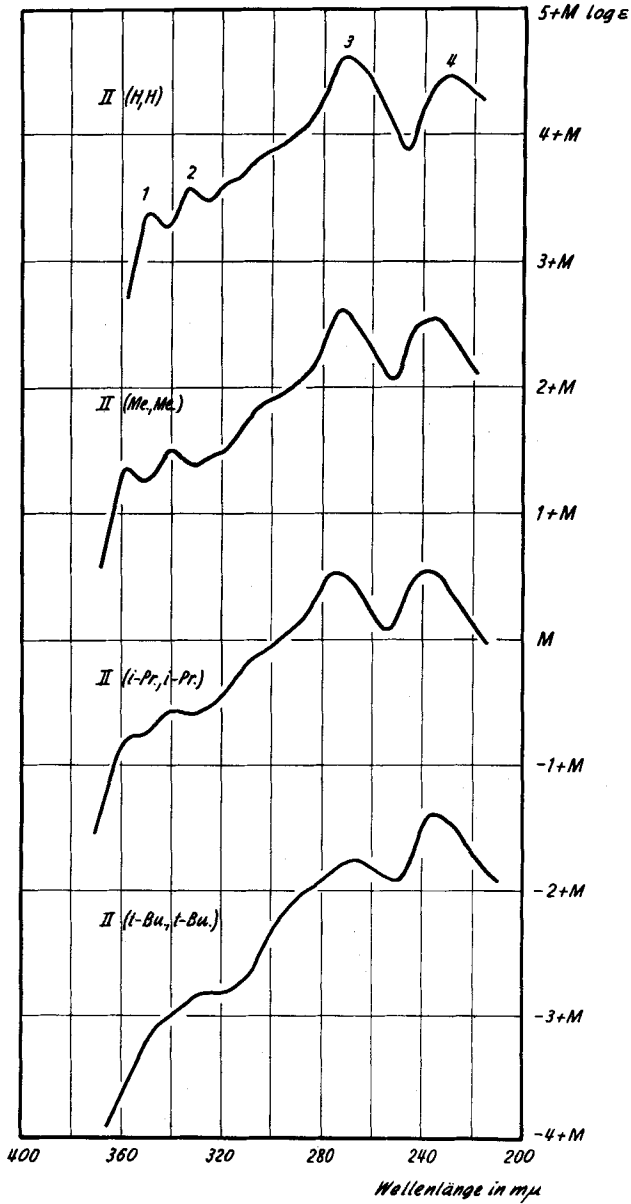


Fig. 1

Absorptionsspektren der symmetrisch substituierten Verbindungen II (R_1, R_2).
 Lösungsmittel: Feinsprit. Die Ordinaten sind gegeneinander wie folgt verschoben:

- II (H, H): M = 0
- II (Me., Me.): M = 2
- II (i-Pr., i-Pr.): M = 4
- II (t-Bu., t-Bu.): M = 6

Tabelle 3. *Ultraviolett-Absorptionsspektren*
 Wellenlängen in $m\mu$; $\epsilon = (\log D)/c \cdot L$ (D = optische Dichte,
 c = Konzentration in Mol/l, L = Schichtdicke in cm)
Verbindungen I I

Lösungs- mittel	Verbindung II(R ₁ , R ₂) R ₁ R ₂		Maximum Nr.							
			1		2		3		4	
			λ_{\max}	$\log \epsilon$	λ_{\max}	$\log \epsilon$	λ_{\max}	$\log \epsilon$	λ_{\max}	$\log \epsilon$
a) Feinsprit	H	H	348,5	3,45	332,5	3,64	272	4,69	231	4,50
	Me.	H	353,5	3,41	337	3,57	272	4,63	233	4,52
	Et.	H	354	3,36	337,5	3,55	272	4,68	234	4,54
	Pr.	H	354,5	3,32	337,5	3,53	273	4,60	235	4,50
	Me.	Me.	357,5	3,39	340,5	3,56	272	4,64	236	4,58
	Et.	Et.	357	3,26	340,5	3,46	273	4,56	237	4,51
	Pr.	Pr.	357,5	3,18	341,5	3,40	275	4,52	239	4,47
	Hx.	Hx.	357,5	3,28	341,5	3,48	275	4,61	239	4,56
	i-Pr.	i-Pr.	(355)	(3,23)	339	3,44	274	4,55	238	4,56
	t-Bu.	t-Bu.	(341)	(3,01)	(325)	(3,19)	267	4,29	235	4,63
b) Cyclo- hexan	H	H	341	3,05	325,5	3,34	270	4,52	235	4,51
	Me.	H	347,5	3,12	331,5	3,38	267	4,51	237	4,55
	Et.	H	347,5	3,11	331,5	3,39	268	4,53	238	4,57
	Pr.	H	348	3,08	332,5	3,37	269	4,51	239	4,54
	Me.	Me. ⁵⁾	352	3,14	336	3,38	270	4,54	240	4,61
	Et.	Et.	351	3,09	336	3,35	272	4,64	241	4,69
	Pr.	Pr.	352	3,09	337	3,36	273	4,53	243	4,61
	Hx.	Hx.	352	3,08	337	3,36	272	4,67	243	4,65
	i-Pr.	i-Pr.	(349)	(3,08)	(334)	3,33	271	4,53	241	4,65
	t-Bu.	t-Bu.	(337)	(2,96)	(321)	3,07	268	4,31	239	4,64
c) 60-proz. H ₂ SO ₄	H	H	356	3,87	346	3,85	288	4,93	228	4,26
	Me.	H	360	3,76	349	3,80	285	4,91	233	4,34
	Et.	H	360	3,78	350	3,83	286	4,93	233	4,34
	Pr.	H	361	3,75	350	3,78	287	4,81	234	4,23
	Me.	Me. ⁵⁾	363	3,71	354	3,74	288	4,86	240	4,33
	Et.	Et.	363	3,74	354	3,76	289	4,91	241	4,32
	Pr.	Pr.	(363)	3,74	355	3,77	291	4,90	241	4,27
	i-Pr.	i-Pr.	363	3,77	355	3,79	290	4,90	239	4,37
d) ca. 96-proz. HCOOH	H	H	355	3,83	342	3,83	285	4,80	14)	
	Me.	H	358	3,76	348	3,78	285	4,86		
	Et.	H	358	3,74	348	3,77	286	4,81		
	Pr.	H	359	3,75	349,5	3,79	287	4,81		
	Me.	Me.	362	3,65	346	3,68	277	4,67		
	Et.	Et.	362	3,59	346	3,65	277	4,64		
	Pr.	Pr.	363	3,58	346,5	3,64	277	4,62		
	Hx.	Hx.	363,5	3,58	347,5	3,64	277	4,76		
	i-Pr.	i-Pr.	361	3,49	345	3,59	277	4,58		
	t-Bu.	t-Bu.	(347)	3,12	(330)	3,30	269	4,21		

14) Bande 4 verdeckt durch die Eigenabsorption des Lösungsmittels Ameisensäure im Bereich 210 bis 250 $m\mu$.

Tabelle 3 (Fortsetzung) Verbindungen IV

Lösungs- mittel	Verbindung	Maximum Nr.									
		1 λ_{\max} log ϵ	2 λ_{\max} log ϵ	3 λ_{\max} log ϵ	4 λ_{\max} log ϵ	5 λ_{\max} log ϵ					
e) Feinsprit	IV (H, H) ⁶⁾ ¹⁵⁾	342	3,75	322	3,92	310	3,90	228	4,48		
	IV (Me, Me)	355	3,67			310	3,83	230	4,41		
	IV (i-Pr., i-Pr.)	348	3,65			308	3,84	231	4,36		
f) 60-proz. H ₂ SO ₄	IV (H, H) ⁶⁾	401	3,72			330	3,51	266	4,55		
	IV (Me, Me)	418	3,66	348	3,30	335	3,44	274	4,58	249	4,26
	IV (i-Pr., i-Pr.)	418	3,11			336	3,03	274	4,12	250	3,86

Diskussion der Absorptionsspektren. Substituiert man eines oder beide der 2,7-ständigen Wasserstoffatome des 4,5-Benzotropens II(H, H) durch Alkylgruppen R (ausgenommen R = t-Bu.), so beobachtet man zunächst eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Bande, wobei der Charakter des Absorptionsspektrums im wesentlichen erhalten bleibt. Einzig im langwelligsten Teil tritt eine geringfügige Glättung der Feinstruktur (Maxima 1 und 2) auf. Die durch Alkylsubstitution hervorgerufenen Verschiebungen der langwelligsten Bande sind in Fig. 2 sowohl für das Lösungsmittel Feinsprit als auch für die anhand von Cyclohexanlösungen bestimmten Spektren zusammengefasst.

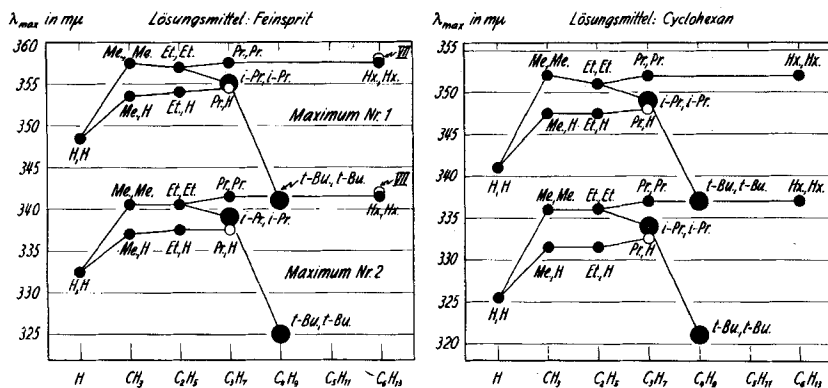


Fig. 2

Abhängigkeit der Lage der Absorptionsmaxima Nr. 1 und Nr. 2 der Verbindungen II(R₁, R₂) von Grösse und Typus der Alkylsubstituenten R₁ und R₂.

Wie ersichtlich, weisen die für Maximum Nr. 1 und 2 einerseits und für die beiden Lösungsmittel andererseits gemessenen Daten innerhalb der Fehlergrenzen der Messmethode die genau gleiche Abhängigkeit von der Grösse und vom Typus der Alkylgruppen auf, so dass die beobachteten Verschiebungen mit der Änderung der Übergangsenergie unter dem Einfluss der Alkylsubstituenten identifiziert werden dürften. Die durch die symmetrische Substitution hervorgerufene Verschiebung ist stets etwas kleiner als das Doppelte derjenigen,

¹⁵⁾ Aufnahme des Spektrums: H. H. RENNARD, vgl. Fussnote ⁶⁾.

die durch einfache Substitution bewirkt wird (im Durchschnitt $+5,8 \mu$ bei einfacher, gegen $+9,8 \mu$ bei zweifacher Substitution). Verlängerung der Seitenketten ohne Erhöhung ihres Verzweigungsgrades lässt die Lage des langwelligsten Überganges unberührt (vgl. in Fig. 2 die Punkte für die Gruppen Me., Et., Pr. und Hx.). Hingegen ist der Ersatz der Propyl-Gruppen durch die stärker verzweigten iso-Propyl-Gruppen von einem kleinen, aber signifikanten Rückgang in der bathochromen Verschiebung begleitet, wobei nicht gewiss ist, ob er auf einen rein sterischen Effekt zurückgeführt werden kann, da weder die Intensität der langwelligsten Bande (gemessen durch $\log \epsilon$ des Maximums 2) noch die Infrarot-Frequenz der CO-Streckschwingung eine Einschränkung in der Koplanarität der Verbindung II(i-Pr., i-Pr.) erkennen lassen (vgl. Fig. 3). Es besteht aber durchaus die Möglichkeit, dass in den Benzotroponen die Lage des langwelligsten Maximums das empfindlichere Kriterium für eine Einschränkung in der Delokalisierung der π -Elektronen über den siebengliedrigen Ring darstellt. Bemerket sei, dass sich ein STUART-HIRSCHFELDER-Modell für die Ver-

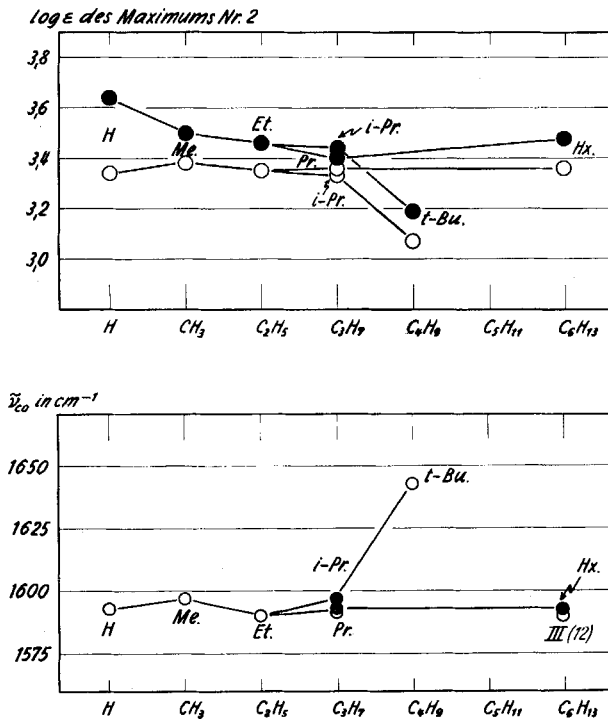


Fig. 3

Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten ($\log \epsilon$) und der Frequenz der Carbonyl-Streckschwingung ($\tilde{\nu}_{CO}$) der Verbindungen II (R_1, R_2) von Grösse und Typus der Alkylsubstituenten R_1 und R_2 .

Es bedeuten: Abhängigkeit der $\log \epsilon$ -Werte: Volle Kreise (●) Lösungsmittel Feinsprit, leere Kreise (○) Lösungsmittel Cyclohexan. Abhängigkeit der $\tilde{\nu}_{CO}$ -Werte: Volle Kreise (●) Messungen in flüssiger Phase, leere Kreise (○) Messungen in Kaliumbromid-Pillen.

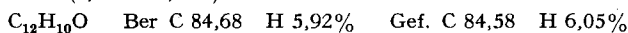
bindung II (i-Pr., i-Pr.) gerade noch spannungsfrei aufbauen lässt, wenn man ihm eine Konstellation zugrunde legt, bei der die beiden Methylgruppen jeder Seitenkette vom Carbonyl-Sauerstoff weg orientiert sind.

Hingegen lässt sich ein Modell für II (t-Bu., t-Bu.) nicht mehr unter der Voraussetzung eines ebenen 4,5-Benztroponkerns aufbauen und dementsprechend sind auch in dieser Molekel sterische, auf den Mangel an Koplanarität der Molekel zurückführbare Effekte zu erwarten. In der Tat zeigt diese Verbindung eine deutliche hypsochrome Verschiebung relativ zum unsubstituierten 4,5-Benztropon II (H, H) (Fig. 2), einen deutlichen Rückgang in $\log \epsilon$ und eine Erhöhung der CO-Frequenz (Fig. 4), alles Merkmale, die in Anbetracht der an den 2,7-Polymethylen-4,5-benztroponen gemachten Erfahrungen⁵⁾ auf eine Verbiegung des Benztropylium-Systems hindeuten.

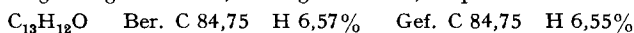
Experimenteller Teil⁶⁾

Die Darstellung der Verbindungen II(R, H) mit R = Me., Et. und Pr., erfolgte nach den Angaben von THIELE & WEITZ⁴⁾ durch alkalische Kondensation von o-Phthalaldehyd mit der äquimolekularen Menge des entsprechenden Methyl-alkyl-ketons III.

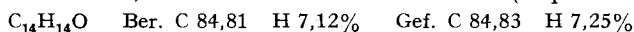
2-Methyl-4,5-benztropon, II(Me., H). Aus dem Reaktionsprodukt der alkalischen Kondensation⁴⁾ von 9,8 g o-Phthalaldehyd mit 5,6 g Methyl-äthyl-keton in 1,4 l Wasser und 36 ml 2-n. Natronlauge wurden, nach vorausgehender Behandlung seiner petrolätherischen Lösung mit Aktivkohle, ca. 8 g (64% Ausbeute) eines gelblichen Rohproduktes (Smp. ca. 61°) erhalten. Die Verbindung wurde durch Behandlung mit Aktivkohle und mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther bei -60° weiter gereinigt, und abschliessend zweimal sublimiert (0,05 Torr, 50°). Die farblosen Kristalle schmelzen dann scharf bei 70°.



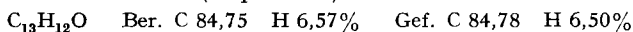
2-Äthyl-4,5-benztropon, II(Et., H). Das Reaktionsprodukt (ca. 7 g, 52% Rohausbeute) der alkalischen Kondensation⁴⁾ von 10 g o-Phthalaldehyd mit 6,5 g Methyl-propyl-keton wurde in einem Kragenkolben unter 0,15 Torr, 140° Badtemperatur destilliert (scheinbarer Sdp. 110°). Das gelbe, wachsartige Rohprodukt wurde durch wiederholtes Behandeln der petrolätherischen Lösung mit Aktivkohle und durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äther bei -60° gereinigt. Farblose, nadelige Kristalle, Smp. 49–50°.



2-Propyl-4,5-benztropon, II(Pr., H). Das Reaktionsprodukt (9,7 g, 65% Rohausbeute) der alkalischen Kondensation⁴⁾ von 10 g o-Phthalaldehyd mit 7,2 g Methyl-butyl-keton wurde chromatographisch an Aluminiumoxyd (Aktivität I, neutral) aufgetrennt. Mit Petroläther-Benzol-Gemisch (1:1) konnte eine Fraktion eluiert werden, die nach der Destillation in einem Fingerkolben (0,01 Torr, 46° Badtemperatur), dessen Kühlfinger auf -20° gehalten wurde, zu einer kristallinen Masse erstarrt (Smp. 20–22°).

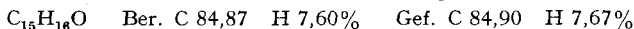


2,7-Dimethyl-4,5-benztropon, II(Me., Me.). In eine Natriumalkoholat-Lösung (6,4 g Natrium, 120 ml Äthanol) wurden 9 g o-Phthalaldehyd und 5,8 g Diäthylketon gelöst in 60 ml Äthanol innerhalb 1 Std. unter Rühren tropfenweise gegeben. Anschliessend wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Die übliche Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab 11 g eines öligen, viskosen Rohproduktes, aus dem bei der Chromatographie an Aluminiumoxyd (Aktivität I, neutral) mit Petroläther/Benzol (1:1) 7,5 g (60%) einer kristallinisch erstarrenden Verbindung (Smp. 85–86°) eluiert werden konnte, die noch mehrfach aus Feinsprit umkristallisiert wurde (Smp. 86–87°).

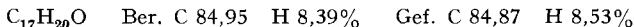


¹⁶⁾ Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

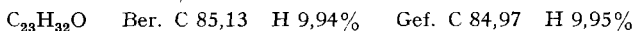
2,7-Diäthyl-4,5-benzotropon, II(Et., Et.). Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie für II (Me., Me.) (9 g o-Phthalaldehyd, 7,6 g Dipropylketon) und nach der gleichen Aufarbeitungsmethode wurden aus den Chromatographiefraktionen 10,4 g (73%) eines farblosen Öls erhalten, das im Vakuum destilliert wurde (Sdp. 132°, 0,3 Torr).



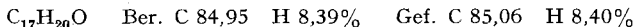
2,7-Dipropyl-4,5-benzotropon, II(Pr., Pr.). Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie für II(Me., Me.) (6 g o-Phthalaldehyd, 6,4 g Dibutylketon) und nach der gleichen Aufarbeitungsmethode wurden aus den Chromatographiefraktionen 9,7 g (90%) eines farblosen Öls erhalten, das im Vakuum destilliert wurde (Badtemperatur 190°, 0,3 Torr).



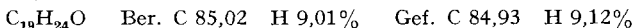
2,7-Dihexyl-4,5-benzotropon, II(Hx., Hx.). Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie für II(Me., Me.) (3 g o-Phthalaldehyd, 5 g Pentadecanon-(8)¹⁷⁾) und nach der gleichen Aufarbeitungsmethode wurden aus den Chromatographiefraktionen (76%) 5,5 g eines farblosen Öls erhalten, das in einem Kragenkolben unter Vakuum destilliert wurde (Badtemperatur 170–180°, 0,5 Torr).



2,7-Diisopropyl-4,5-benzotropon, II(i-Pr., i-Pr.). Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie für II(Me., Me.) (4,5 g o-Phthalaldehyd, 4,7 g Diisobutylketon) und nach der gleichen Aufarbeitungsmethode wurden 3,2 g Rohprodukt in Form eines farblosen Öls von einer beträchtlichen Menge an Nebenprodukten abgetrennt. Nach chromatographischer Reinigung wurde im Vakuum destilliert (Sdp. 138–139°, 0,65 Torr). Gesamtausbeute 1,1 g (27%).



2,7-Di-tert.-butyl-4,5-benzotropon, II(t-Bu., t-Bu.). 46 g tert. Amylalkohol abs. wurden langsam zu einer siedenden Suspension von 9 g pulverisiertem Kalium in 350 ml Benzol abs. gegeben. Zu der noch heissen Lösung wurden 9 g Dineopentylketon¹⁸⁾, verdünnt mit 50 ml Benzol, getropft und 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Darauf wurden 25 g o-Phthalaldehyd (3,5-facher Überschuss der äquimolekularen Menge), gelöst in 100 ml Benzol, während 1 Std. portionenweise zugegeben und anschliessend das Reaktionsgemisch unter möglichst milden Bedingungen sofort aufgearbeitet, wobei neben grosser Menge unverändertem Dineopentylketon 6,3 g Rohprodukt erhalten wurden. Aus diesem wurden durch 3- bis 5-malige Chromatographie an Aluminiumoxyd (Aktivität I, neutral) aus den mit Pentan eluierten Fraktionen kristallines 2,7-Di-tert.-butyl-4,5-benzotropon erhalten, das noch mehrmals aus Pentan bei –60° umkristallisiert wurde (Smp. 94°, scharf). Gesamtausbeute 636 mg (4,5% bzw. auf angesetztes Dineopentylketon).



5,7-Dimethyl-2,3-benzotropon, IV(Me., Me.). Zu einer Suspension von 750 mg Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml abs. Äther wurde bei –5° eine Lösung von 3,5 g 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropon in 40 ml Äther gefügt. Nach dreistündigem Rühren bei 0° wurde das restliche Lithiumaluminiumhydrid mit feuchtem Äther zersetzt, dem Reaktionsgemisch SEIGNETTE-Salz zugegeben, die überstehende Lösung vom flockigen Niederschlag abdekantiert und letzterer wiederholt mit Äther gewaschen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat weitgehend getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum langsam entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde in Pentan aufgenommen und nochmals mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung eines Teils des Lösungsmittels kristallisierten 2,9 g (53%) Reaktionsprodukt bei –60° in farblosen Nadeln aus. Nach wiederholter Kristallisation aus Pentan bei –60° und anschliessender Trocknung im Hochvakuum

¹⁷⁾ Pentadecanon *purum* (Smp. 39–40°), Handelsprodukt FLUKA A.G., Buchs.

¹⁸⁾ Dineopentylketon, dargestellt durch Ozonolyse von «Tri-isobutylen». R. J. McCUBBIN, J. Amer. chem. Soc. **53**, 356 (1931); F. C. WHITMORE, C. D. WILSON, J. V. CAPINJOLA, C. O. TONGBERG, G. H. FLEMING, R. V. MCGREW & J. N. COSBY, *ibid.* **63**, 2035 (1941). Vgl. auch: DORIS MEUCHE, Promotionsarbeit ETH, Zürich 1958, in Vorbereitung.

(14 Std., 0,01 Torr) bei Zimmertemperatur Smp. unscharf zwischen 80–84°. Entsprechend dem in Feinsprit aufgenommenen Absorptionsspektrum mit einer Bande bei $\lambda_{\max} = 231 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,6$) und einer Schulter bei 270 $\text{m}\mu$ scheint ein Gemisch der beiden isomeren Dimethylbenztropole V(Me., Me.) und VI(Me., Me.) vorzuliegen, wobei erstere der beiden Verbindungen deutlich überwiegt.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. C 83,83 H 7,58% Gef. C 83,68 H 7,45%

2,4 g reduziertes 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropen wurden pulverisiert und mit 50 ml 60-proz. Schwefelsäure 24 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Anschliessend wurden 50 ml Wasser und 200 ml Äther zugegeben und das Gemisch unter Kühlung mit Natriumcarbonat neutralisiert. Der ätherische Auszug wurde neutral gewaschen, getrocknet und das Reaktionsprodukt nach der Entfernung des Äthers in Pentan aufgenommen. Aus der nochmals mit Natriumsulfat getrockneten und eingeengten Pentanlösung kristallisierten bei -60° 600 mg (30%) Reaktionsprodukt vom Smp. ca. 170° (unscharf), das entsprechend dem Absorptionsspektrum (in Feinsprit $\lambda_{\max} = 273 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,77$)) zur Hauptsache aus VI(Me., Me.) besteht.

500 mg dieses Produktes wurden unmittelbar nach der Darstellung in 15 ml abs. Pyridin gelöst und zu einer Lösung von 1 g Chromtrioxyd in 10 ml Pyridin getropft, wobei sich das Gemisch leicht erwärmt. Dieses wurde anschliessend 4 bis 5 Std. auf 50° erwärmt und abschliessend ca. 2 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der Hauptteil des Pyridins wurde durch Ausschütteln mit 1-n. Salzsäure entfernt, das Rohprodukt in ca. 5 ml eines Gemisches von Petroläther/Benzol (20:1) aufgenommen und an Aluminiumoxyd (Aktivität 1, neutral) chromatographiert. Die mit dem genannten Lösungsmittelgemisch eluierte Fraktion, 240 mg eines farblosen Öls, wurde in Pentan aufgenommen und durch 750 mg Aluminiumoxyd (Aktivität 1, neutral) filtriert. Aus der eingeengten Pentanlösung kristallisierten bei ca. -20° 50 mg (10%) farbloser Kristalle vom Smp. 83–85°. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Pentan umkristallisiert.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$ Ber. C 84,75 H 6,57% Gef. C 85,08 H 6,85%

5,7-Diisopropyl-2,3-benzotropen, IV(*i-Pr.*, *i-Pr.*) 1,5 g 2,7-Diisopropyl-4,5-benzotropen wurden mit 320 mg Lithiumaluminiumhydrid wie vorher beschrieben zu einem Gemisch der isomeren Diisopropylbenztropole reduziert (1,5 g farbloses Öl, $\lambda_{\max} = 234 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon$ ca. 4,6, Schulter bei 265 $\text{m}\mu$). Das Reaktionsprodukt wurde in 100 ml 60-proz. Schwefelsäure gelöst. Nach der Neutralisation konnten in der vorher beschriebenen Art und Weise 1,4 g eines Produktes erhalten werden, das zum überwiegenden Teil 5,7-Diisopropyl-2,3-benzotropol darstellt ($\lambda_{\max} = 275 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,06$). Nach der Oxydation mit 1,75 g Chromtrioxyd in Pyridin wurden 1,2 g eines Rohproduktes erhalten, aus dem sich neben unverändertem Ausgangsmaterial durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Aktivität 1, neutral) mit Petroläther/Benzol-Gemisch (1:1) 650 mg (45%) 5,7-Diisopropyl-2,3-benzotropen in Form eines leicht gelblichen Öls erhalten liess. Dieses wurde noch im Vakuum destilliert (0,01 Torr, 90° Badtemperatur).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. C 84,95 H 8,39% Gef. C 84,86 H 8,28%

Herrn H. GROSSMANN und Herrn dipl. ing. chem. P. POLLAK danken wir für ihre Hilfe bei der experimentellen Ausführung der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY

The preparation and the absorption spectra of 2-alkyl- and 2,7-dialkyl-4,5-benzotropenes (with alkyl = methyl, ethyl, propyl, hexyl, iso-propyl and tert.-butyl), and of 5,7-dialkyl-2,3-benzotropenes (with alkyl = methyl and ethyl) are described.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich