

NEUE SYNTHESE DES DIBENZ-TROPOLONS

Bernd Eistert und Hermann Minas

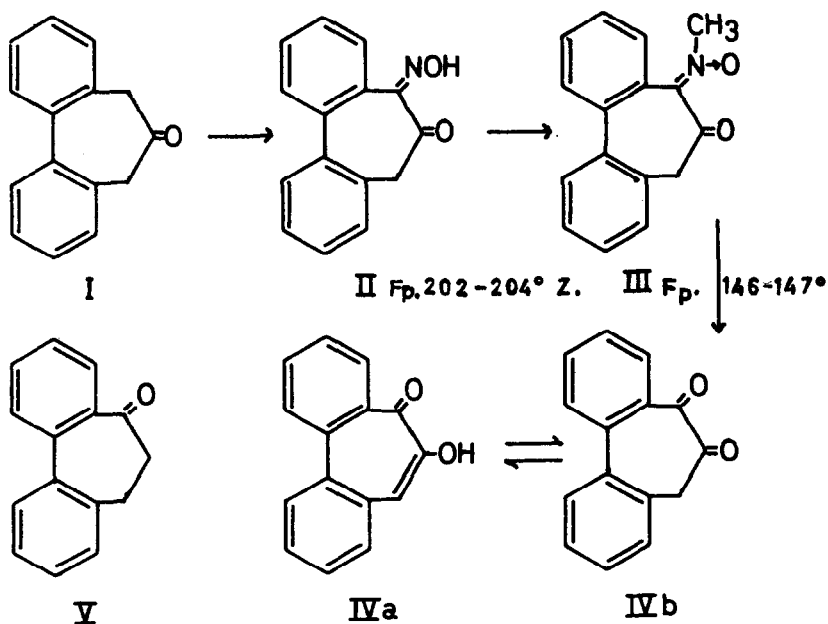
Institut für organische Chemie

der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Received 6 April 1964)

Dibenzotropolon IV ist nach T. Sakan und M. Nagasaki¹⁾ durch Oxydation des Ketons I mit Selendioxid in sehr geringen Ausbeuten erhältlich (<3,6 % d.Th.; meistens sind die Ausbeuten noch viel kleiner).

Wir erhielten größere Ausbeuten an IV nach dem "Nitron-Verfahren"²⁾, indem wir I mit Butylnitrit/HCl nitrosierten (Ausb. 85 %), das entstandene Oximinoketon II mit Diazomethan zum Nitron IV methylierten (Ausb. 70 %) und letzteres mit HCl hydrolysierten (Ausb. 60 %); die direkte Hydrolyse von II lieferte keine oder sehr schlechte Ausbeuten an IV.



In analoger Weise konnten wir IV auch aus dem isomeren Monoketon V³⁾ in ähnlich guter Ausbeute herstellen; allerdings ist die Synthese von V, die über 11 Stufen verläuft, mühsamer als die von I.

Entgegen der Vermutung der japanischen Autoren¹⁾ liegt IV im festen Zustand und in CCl₄-Lösung als echtes Tropolon vor. Die IR-Spektren (Abbildung 1 und 2) zeigen eine OH-Bande bei 3370/cm und Doppelbindungsbanden bei 1595, 1610 und 1640/cm (in KBr) bzw. bei 1597, 1605 und 1650/cm (in CCl₄).

Abbildung 1
IV in KBr

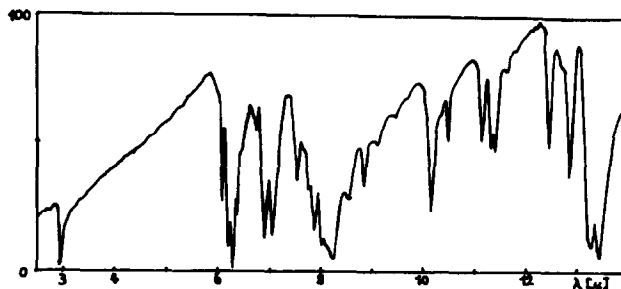
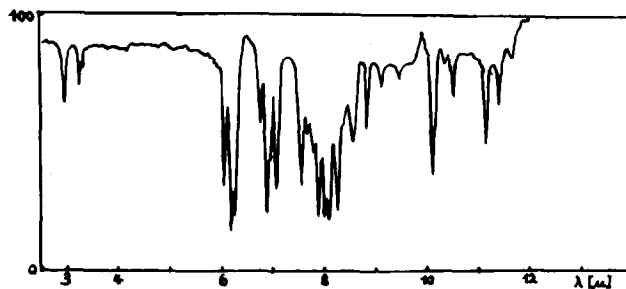


Abbildung 2
IV in CCl₄



Dibenztropolon gibt mit FeCl₃ eine intensive braunrote Farb-reaktion und mit Kupfer(II)acetat eine tiefrote kristalline Komplexverbindung. Andererseits aber gibt es, wie schon die japanischen Forscher fanden¹⁾, mit o-Phenylendiamin ein

Chinoxalin-Derivat sowie ein Dioxim (Schmp. des analysenreinen Dioxims 212-215^o; lit.¹⁾ Schmp. 158-160^o, unrein).

Ein ausführlicher Bericht ist in Druck⁴⁾.

-
- 1) T. Sakan und M. Nagazaki, Journ.Inst.Polytechn.Osaka City Univ. 1, 23 (1950); Journ.Chem.Soc.Japan, Pure Chem. Section 72, 739 (1951); Chem.Abstr. 1952, 5036 b und 11175 g
- 2) B. Eistert, R. Müller, H. Selzer und E.A. Hackmann, Chem.Ber. (im Druck)
- 3) R. Rapoport und A.R. Williams, J.Amer.chem.Soc. 71, 1774 (1949)
- 4) B. Eistert und H. Minas, Chem.Ber. (im Druck)