

WERNER TOCHTERMANN, KNUT OPPENLÄNDER und
URSULA WALTER

Untersuchungen an Siebenringsystemen, I

Über das intermediäre Auftreten von 4.5-Dehydro-2.3;6.7-
dibenzo-cycloheptatrienon¹⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 31. Dezember 1963)

Das intermediäre Auftreten von 4.5-Dehydro-2.3;6.7-dibenzo-cycloheptatrienon (II) wird anhand kinetischer und präparativer Untersuchungen diskutiert. II läßt sich mit Dienen und nucleophilen Partnern in guten Ausbeuten abfangen.

C \equiv C-Dreifachbindungen in Siebenringen beanspruchen besonderes Interesse, da alle Versuche zur Isolierung von *Cycloheptin* bislang fehlschlagen, während das bereits merklich gespannte *Cyclooctin*²⁾ noch in Substanz erhalten werden konnte. Wenn auch das siebengliedrige Cycloalkin als solches noch nicht gefaßt wurde, so darf auf Grund der Arbeiten von G. WITTIG doch als gesichert angesehen werden, daß Cycloheptin³⁾ und neuerdings auch Benzocycloheptenin⁴⁾ sowohl bei der Oxydation des entsprechenden 1.2-Bis-hydrazons als auch bei der Enthalogenierung des 1.2-Dibrom-cycloheptens als kurzlebige Zwischenstufen auftreten.

In diesem Zusammenhang interessieren ebenfalls die Arbeiten japanischer Autoren, die bei der Einwirkung von Basen auf 3-Halogen-tropolone „*cine*“-Substitutionen⁵⁾ nachwiesen und 3.4-Dehydro-tropolon⁶⁾ diskutierten, wobei ein Vergleich mit Dehydrobenzol besonders reizvoll erscheint. Aus der uns zugänglichen Literatur geht jedoch nicht eindeutig hervor, inwieweit andere, in diesem besonderen Fall denkbare Mechanismen mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnten⁷⁾. Einfache Halogentropone dürften dagegen wegen ihrer leichten Isomerisierbarkeit zu Benzoessäurederivaten für entsprechende Umsetzungen wenig geeignet sein⁷⁾.

Die vorliegende Arbeit, die sich mit dem Nachweis des 4.5-Dehydro-2.3;6.7-dibenzo-cycloheptatrienons (II) befaßt, ergab sich ursprünglich aus einem synthetischen Problem, das beim

¹⁾ Kurzmittel.: W. TOCHTERMANN, *Angew. Chem.* **74**, 432 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 403 [1962].

²⁾ A. T. BLOMQUIST und LIANG HUANG LIU, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2153 [1953].

³⁾ G. WITTIG und A. KREBS, *Chem. Ber.* **94**, 3260 [1961]; G. WITTIG und R. POHLE, ebenda **94**, 3276 [1961]. *Ann.* (11. 3. 64): Vgl. F. G. WILLEY, *Angew. Chem.* **76**, 144 [1964].

⁴⁾ H. HEYN, Dissertat., Univ. Heidelberg 1963.

⁵⁾ T. NOZOE und Y. KITAHARA, *Proc. Japan Acad.* **30**, 204 [1954], *C. A.* **49**, 13200 [1955]; Y. KITAHARA, *Sci. Repts. Tōhoku Univ., Ser. I* **39**, 250, 258 [1956].

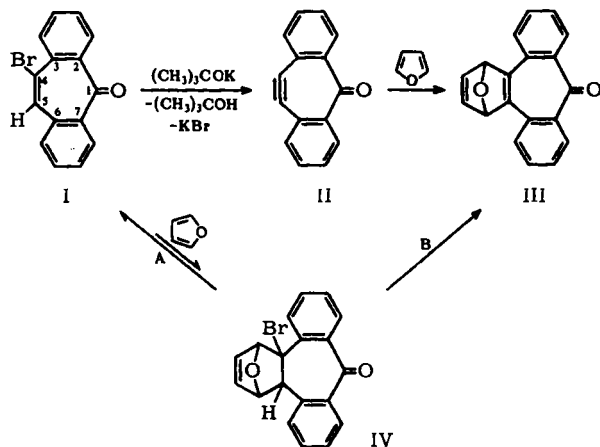
⁶⁾ K. DOI, *Bull. chem. Soc. Japan* **34**, 497 [1961]; vgl. H. HEANEY, *Chem. Reviews* **62**, 90 [1962].

⁷⁾ T. NOZOE in D. GINSBURG, *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, S. 412, Interscience Publishers, Inc., New York 1959.

Studium des 1-Phenyl-tribenzocycloheptatrienyl-Radikals auftrat. Im Verlauf dieser mit G. WITTIG und E. HAHN⁸⁾ durchgeführten Untersuchungen zeigte es sich, daß Tribenzocycloheptatrienon-Derivate nur sehr schwierig oder überhaupt nicht zugänglich sind^{9,10)}.

Dagegen erschien es aussichtsreich, von einem geeigneten Dibenzocycloheptatrienon-Derivat auszugehen, durch Diensynthese einen dritten Sechsering anzukondensieren und diesen anschließend zu aromatisieren¹¹⁾. Die 4,5-Doppelbindung des 2,3;6,7-Dibenzo-cycloheptatrienons (I, H statt Br)¹²⁾ erwies sich jedoch gegenüber Dienen als reaktionsträge und konnte mit Furan selbst bei erhöhter Temperatur im Einschlußrohr nicht zur Reaktion gebracht werden. Es war daher naheliegend, von der Doppel- zur im Siebenring sehr reaktiven Dreifachbindung überzugehen. Geeignet erschien dafür die Umsetzung des nach W. TREIBS und H.-J. KLINKHAMMER¹²⁾ leicht zugänglichen 4-Brom-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienons (I) mit einer starken, jedoch wegen der anwesenden Carbonylgruppe möglichst wenig nucleophilen Base.

Man ließ daher festes Kalium-tert.-butanolat, das diese Forderungen am besten erfüllt, in äther. Suspension über Nacht bei Raumtemperatur auf I einwirken und konnte danach eine nahezu quantitative Bromwasserstoff-Abspaltung nachweisen. Bei einem zweiten Ansatz, der in Gegenwart von Furan durchgeführt wurde, fiel in 79-proz. Ausbeute eine Verbindung III an, der die Konstitution eines Dien-Adduktes von Furan an 4,5-Dehydro-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienon (II) zukommt, wie aus den analytischen Daten und der Abwandlung in das bekannte Tribenzocycloheptatrienon^{9,11)} hervorgeht.



⁸⁾ G. WITTIG, E. HAHN und W. TOCHTERMANN, Chem. Ber. **95**, 431 [1962].

⁹⁾ M. STILES und A. J. LIBBEY, J. org. Chemistry **22**, 1243 [1957].

¹⁰⁾ E. D. BERGMANN und J. KLEIN, J. org. Chemistry **23**, 512 [1958].

¹¹⁾ W. TOCHTERMANN, K. OPPENLÄNDER und U. WALTER, Chem. Ber. **97**, 1329 [1964], nachstehend.

¹²⁾ W. TREIBS und H.-J. KLINKHAMMER, Chem. Ber. **84**, 671 [1951]. Vgl. auch A. C. COPE und S. W. FENTON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1673 [1951]; T. W. CAMPBELL, R. GINSIG und H. SCHMID, Helv. chim. Acta **36**, 1489 [1953]. Unsere Bezifferung erfolgt in Anlehnung an die übersichtliche Nomenklatur der unter 8), 9), 12) und 24) zitierten Arbeiten, wobei sämtliche Verbindungen als Derivate des Cycloheptatriens aufgefaßt wurden.

Außerdem läßt sich die gespannte Doppelbindung in III durch Umsetzung mit Diazomethan nachweisen¹³⁾.

Obwohl sich in Analogie zu Untersuchungen an zahlreichen cyclischen Systemen¹⁴⁾ die glatte Bildung von III zwanglos durch die Annahme einer Zwischenstufe II erklären läßt, erschien es doch notwendig zu überprüfen, inwieweit im vorliegenden Fall andere denkbare Mechanismen ausgeschlossen werden können.

Nach G. WITTIG und Mitarbb. reagieren cyclische Olefine wie *Cyclohepten*¹⁵⁾ und *Benzocyclohepten*¹⁶⁾ bei erhöhter Temperatur mit 2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan bzw. Tetracyclon, wobei die Reaktionsbereitschaft beim Übergang zu kleineren Ringen stark zunimmt¹⁶⁾.

Vermochten wir auch eine entsprechende Verbindung IV nicht zu fassen, so bleibt doch zu diskutieren, ob nicht die irreversible, zu III führende Bromwasserstoff-Eliminierung (Schritt B) in Wirklichkeit aus einem hypothetischen Addukt IV erfolgt, das über ein vorgelagertes Gleichgewicht (A) gebildet wird, welches durchaus weitgehend auf der Seite des Retro-Dien-Zerfalls liegen kann.

Um zwischen den beiden Chemismen entscheiden zu können, wurde das Auftreten von Bromid-Ionen in der wäßrigen Phase nach der Hydrolyse einmal in Gegenwart und einmal in Abwesenheit von Furan kinetisch verfolgt. Entsteht III über die Zwischenstufe II, so sollte die Anwesenheit eines Abfängers keinen wesentlichen Einfluß¹⁷⁾ auf die Eliminierungsgeschwindigkeit haben, da es sich bei der Addition von Furan an II sicher um eine schnelle Reaktion handeln dürfte, die erst auf den langsamsten Teilschritt folgt. Wird jedoch die Bildung von II zugunsten von IV umgangen, dann beginnt die Bromwasserstoff-Abspaltung in Gegenwart des Diens mit einem Angriff der Base auf einen Wasserstoff an einem sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom in IV; beim Fehlen eines derartigen Reaktionspartners muß dagegen zunächst ein Proton von einem sp²-hybridisierten Zentrum in I entfernt werden. Hierdurch sollte auch die synchrone oder nachfolgende Eliminierung des Brom-Anions beeinflusst und damit die gemessene Geschwindigkeit in den beiden Ansätzen verschieden werden.

Zur Durchführung der Messungen wurde eine 1.04*n* Lösung von Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol mit Äther bzw. einem Äther/Furan-Gemisch (8.5 : 1) verdünnt, bis die Lösung etwa 0.049*n* an Alkoholat war. Auf diese Weise erhielt man eine klare, farblose Lösung, während bei höheren Basenkonzentrationen nach kurzer Zeit ein Niederschlag ausfiel. Die grundsätzliche Schwierigkeit, daß aus der homogenen Lösung von I in dem beschriebenen Gemisch alsbald Kaliumbromid ausfiel, konnte nicht umgangen werden, da sich Lithium-tert.-butanolat infolge seiner Schwerlöslichkeit nicht als brauchbar erwies. Da es uns jedoch weniger darauf ankam, die absolute Größe der *RG*-Konstanten zu ermitteln als die Relativwerte für zwei sehr ähnliche Systeme, ließ sich der Nachteil verschmerzen.

¹³⁾ G. WITTIG und L. POHMER, Chem. Ber. 89, 1334 [1956].

¹⁴⁾ Übersichten: G. WITTIG, Angew. Chem. 69, 245 [1957]; 74, 479 [1962], Angew. Chem. internat. Edit. 1, 415 [1962]; R. HUISGEN und J. SAUER, Angew. Chem. 72, 91 [1960]; R. HUISGEN in H. ZEISS, Organometallic Chemistry, S. 36, Reinhold Publishing Corp., New York 1960; E. F. JENNY, M. C. CASERIO und J. D. ROBERTS, Experientia [Basel] 14, 349 [1958]; J. F. BUNNETT, J. chem. Education 38, 278 [1961].

¹⁵⁾ G. WITTIG und T. F. BURGER, Liebigs Ann. Chem. 632, 85 [1960].

¹⁶⁾ G. WITTIG, E. R. WILSON und J. WEINLICH, unveröffentlicht.

¹⁷⁾ Ein Zusatz von Furan zur äther. Lösung sollte die Geschwindigkeit kaum ändern. Zur Abhängigkeit der Reaktivität des Kalium-tert.-butanolats vom Solvens vgl. D. J. CRAM, B. RICKBORN, C. A. KINGSBURY und P. HABERFIELD, J. Amer. chem. Soc. 83, 3678 [1961].

Bei der Einwirkung der verschiedenen Kalium-tert.-butanolat-Lösungen auf das Bromketon I in parallelen Ansätzen bei 20° wurde festgestellt, daß die Anwesenheit von Furan eindeutig *keinen* Einfluß auf die Abspaltungsgeschwindigkeit von Bromid-Ionen aus I hatte, wie aus Tab. 1 hervorgeht.

Tab. 1. Zeitliche Verfolgung der Bromwasserstoff-Eliminierung aus I

Zeit (Std.)	Abspaltung von HBr (%)	
	mit Furan	ohne Furan
2	25.93	26.11
3	32.72	32.10
4	38.69	37.94
5	43.54	43.94
6	47.84	48.69
7	52.97	53.04

Trotz der Heterogenität der Ansätze erfüllten die Meßwerte zufriedenstellend die Konzentration-Zeit-Gesetze einer Reaktion 2. Ordnung, d. h. 1. Ordnung in bezug auf I und die Base, wobei sich aus mehreren Versuchen eine mittlere *RG*-Konstante $k_2 \sim 9 \cdot 10^{-4} \text{ l. Mol}^{-1} \cdot \text{Sek}^{-1}$ errechnete. Dieser Befund läßt sich nach R. HUISGEN und J. SAUER¹⁸⁾ ohne Schwierigkeiten durch die Annahme deuten, daß die Bildung der Zwischenstufe II auf dem gleichen Wege erfolgt, wie etwa die Freisetzung des Dehydrobenzols aus Brombenzol und Lithiumpiperidid. Dabei stellt der Entzug eines Protons in der Nachbarstellung zum Brom den langsamsten Teilschritt dar, dem eine schnelle Bromid-Eliminierung und schließlich die Reaktion von II zum Endprodukt III folgt. In Einklang hiermit steht auch die Beobachtung, daß die ermittelte *RG*-Geschwindigkeit stark von der kationischen Lockerung des Wasserstoffs in der 5-Stellung abhängt. Ging man nämlich vom Keton I zu dessen *Dimethylacetal V*, das sich aus I und Dimethylsulfid¹⁹⁾ präparieren ließ, über, so ergab sich bei der Einwirkung von Kalium-tert.-butanolat unter gleichen Bedingungen die *RG*-Konstante $k_2 \sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ l. Mol}^{-1} \cdot \text{Sek}^{-1}$. Im Hinblick auf die Struktur von I ist es dabei bemerkenswert, daß im Dibenzyloctacycloheptatrienon-System, dem nach bisher vorliegenden Untersuchungen der quasiaromatische Charakter des unsubstituierten Tropons weitgehend fehlt, die 1-ständige Carbonylgruppe die Ablösung eines Protons vom Siebenring immerhin noch um einen Faktor von etwa 150 im Vergleich zum Acetal V beschleunigt.

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100° (in Dioxan) bewirkte auch bei V eine nahezu quantitative Bromid-Abspaltung, und zugesetztes Tetracyclon fing intermediär auftretendes VI unter Bildung des *Tetraphenyl-tribenzocycloheptatrienon-dimethylacetals VII* in 25-proz. Ausbeute ab.

VII ließ sich mit wäßriger Salzsäure in Tetrahydrofuran glatt zum zugehörigen Keton^{1,11)} verseifen.

Nachdem durch die bisherigen Untersuchungen zwar kein Hinweis auf eine Reaktion der Doppelbindung in I mit Furan erhalten werden konnte, drängt sich die Frage auf, ob es sich bei der wirksamen Zwischenstufe tatsächlich um II mit seiner Drei-

¹⁸⁾ R. HUISGEN und J. SAUER, Chem. Ber. **92**, 192 [1959].

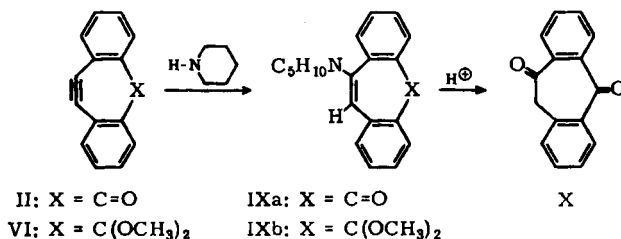
¹⁹⁾ W. VOSS und E. BLANKE, Liebigs Ann. Chem. **485**, 293 [1931].

22) *Angew. Chem.* **75**, 168 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 153 [1963].

des Phenanthren-Systems ohne Schwierigkeiten stabile Carbinole ergeben²³⁾. Wäre VIII für die Bildung der Endprodukte verantwortlich, so bliebe die Frage unbeantwortet, warum diese Kaliumverbindung einerseits nicht mit Ketonen unter 1.2-Addition, andererseits jedoch mit dem sperrigen Tetracyclon unter 1.4-Addition zum räumlich aufwendigen Tetraphenyl-tribenzyloctacycloheptatrienon¹¹⁾ reagiert.

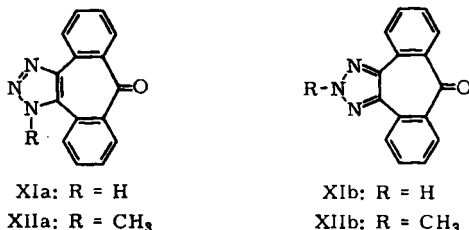
Wenn auch somit nur indirekte Beweise für 4.5-Dehydro-2.3;6.7-dibenzo-cycloheptatrienon (II) vorliegen, so lassen sich doch sämtliche, auch die folgenden präparativen Ergebnisse ohne Einschränkung mit dieser Annahme erklären.

II und auch das entsprechende Acetal VI setzten sich glatt mit *Piperidin*¹⁸⁾ zu den Enaminen IXa (93% d. Th.) und IXb (50% d. Th.) um, wobei im Falle von IXa mit Kalium-tert.-butanolat, bei IXb dagegen mit Lithiumpiperidid als Base gearbeitet wurde.



Die Konstitution von IXa wurde dadurch bewiesen, daß ein sauer aufgearbeiteter Ansatz nicht mehr das Enamin, sondern das bereits von J. RIGAUDY und L. NÉDÉLEC²⁴⁾ auf unabhängigem Wege präparierte Diketon X lieferte. X fiel auch bei der sauren Verseifung des 4-tert.-Butyloxy-2.3;6.7-dibenzo-cycloheptatrienon-dimethylacetals (V, (CH₃)₃CO statt Br) an, das durch Addition von tert.-Butanol an VI in 20-proz. Ausbeute dargestellt werden konnte.

Erzeugte man II in Gegenwart von Natriumazid²⁵⁾ in Dimethylformamid als Lösungsmittel, so konnte in 81-proz. Ausbeute eine farblose Verbindung XI erhalten werden, welcher auf Grund der Spektren und der chemischen Eigenschaften die Konstitution XIa oder b²⁶⁾ eines Triazol-Derivates zukommen muß.



²³⁾ G. WITTIG, W. UHLENBROCK und P. WEINHOLD, Chem. Ber. **95**, 1692 [1962].

²⁴⁾ Bull. Soc. chim. France **1959**, 659.

²⁵⁾ Zur Addition von Stickstoffwasserstoffsäure vgl. O. DIMROTH und G. FESTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2222 [1910]; TH. KAUFFMANN und H. MARHAN, Chem. Ber. **96**, 2519 [1963]. In unserem Fall gelingt die direkte Anlagerung von Natriumazid experimentell besonders einfach.

²⁶⁾ F. KROLLPFEIFFER, H. PÖTZ und A. ROSENBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 596 [1938].

XI ist in $2n$ NaOH unter Bildung eines gelben Anions löslich und mit Säuren unverändert wieder ausfällbar. Dimethylsulfat methyliert das Anion von XI zum alkalilöslichen XII.

Ein Vergleich der IR-Spektren von XI und XII ergibt folgende Hinweise: XI hat bei 1590 und 1605/cm eine ausgeprägte Doppelbande, deren rechter Schenkel nach Untersuchungen an zahlreichen Benzotriazol-Derivaten der $-N=N$ -Streckschwingung²⁷⁾ zugeordnet werden kann, womit für XI in Analogie zum Benzotriazol die Struktur XIa wahrscheinlich wird. Bei XII fehlt dagegen eine derartige Doppelbande, was für XIIb spricht, im Einklang mit R. H. WILEY und K. F. HUSSUNG²⁸⁾, die bei der Alkylierung von 4.5.6.7-Tetrachlor-benzotriazol infolge einer ähnlichen²⁹⁾ sterischen Hinderung des 1-ständigen Stickstoffatoms vorwiegend 2-substituierte Produkte erhielten.

Der Verlauf der beschriebenen Additionen an II und VI läßt den Schluß zu, daß derartige Umsetzungen vielfach ohne Schwierigkeiten gelingen und zahlreiche Derivate des Dibenzocycloheptatrienons erschließen dürften, was im Hinblick auf das Interesse an diesen Verbindungen³⁰⁾ in gewissen Fällen auch von präparativem Wert sein sollte.

Über die zentrale Stellung der Zwischenstufe II bei Synthesen in der Tribenzocycloheptatrienon-Reihe soll im folgenden berichtet werden¹¹⁾.

Herrn Professor Dr. G. WITTIG danken wir herzlich für die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit und für zahlreiche Diskussionen. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT schulden wir Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von 4-Brom-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienon (I) mit Kalium-tert.-butanolat

1. In Anwesenheit von Furan: 11.4 g (40 mMol) I und 9 g (40 mMol) ca. 50-proz. festes Kalium-tert.-butanolat³¹⁾ wurden in 140 ccm absol. Äther und 40 ccm absol. Furan unter Zugabe von Glasscherben suspendiert. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde hydrolysiert und das teils als Niederschlag, teils aus der Ätherphase anfallende 3''-6''-Epoxy-3''-6''-dihydro-tribenzocycloheptatrienon (III) einmal aus Benzol umkristallisiert; Schmp. 204–206°³²⁾; Ausb. 8.6 g (79% d. Th.).

$C_{19}H_{12}O_2$ (272.3) Ber. C 83.81 H 4.44 Gef. C 83.95 H 4.46

In der Wasserphase ließen sich 95% der zu erwartenden Bromid-Ionen als Silberbromid nachweisen.

Additionsverbindung von Diazomethan an III: 409 mg (1.5 mMol) III ließ man mit überschüss., äther. Diazomethan-Lösung einige Tage im Eisschrank stehen und kristallisierte die ausfallende Additionsverbindung aus Benzol um; Schmp. 201–202°.

$C_{20}H_{14}N_2O_2$ (314.3) Ber. C 76.42 H 4.49 Gef. C 76.40 H 4.79

²⁷⁾ I. MOLNAR, Helv. chim. Acta 46, 1473 [1963] und dort zitierte Literatur.

²⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 4395 [1957].

²⁹⁾ G. NAVILLE, H. STRAUSS und E. HEILBRONNER, Helv. chim. Acta 43, 1221 [1960].

³⁰⁾ E. JUCKER, Angew. Chem. 75, 524 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 493 [1963].

³¹⁾ Alle Operationen mit Kalium-tert.-butanolat wurden unter Stickstoff ausgeführt.

³²⁾ Die Schmelzpunkte sind, soweit nicht anders angegeben, korrigiert.

2. In Gegenwart von Benzophenon: 2.85 g (10 mMol) *I*, 3 g (13 mMol) festes, 50-proz. Kalium-*tert*.-butanolat und 9.1 g (50 mMol) Benzophenon wurden in 50 ccm absol. Äther suspendiert und über Nacht magnetisch gerührt. Nach der Hydrolyse wurde von der unlöslichen „dimeren Verbindung“, deren Konstitution noch nicht geklärt ist, filtriert; Schmp. 323–325° (unkorr.); Ausb. 250 mg.

$C_{30}H_{18}O_3$ (426.5) Ber. C 84.49 H 4.25 Gef. C 84.32 H 4.31

Mol.-Gew. 401 (osmometr.³³⁾ in Aceton)

Der aus Petroläther umkristallisierte Rückstand der Ätherlösung lieferte 7.6 g (84%) Benzophenon vom Schmp. 46–48° zurück.

3. In Gegenwart von Furan und Benzophenon: 20 mMol *I* und 4.5 g (20 mMol) Alkoholat wurden, wie bei 1. beschrieben, mit 18.2 g Benzophenon und 30 ccm Furan in 70 ccm Äther umgesetzt. Nach der Hydrolyse verblieben 4.45 g (82%) des Adduktes *III* vom Schmp. 203 bis 205° zwischen den Schichten, während aus der äther. Phase 18 g (99%) Benzophenon isoliert werden konnten; Schmp. 45–48°.

4. Mit Piperidin: Versuchsdauer und Mengenverhältnisse von *I*, *Base* und Äther wie bei 2.; zum Ansatz fügte man noch 20 ccm trockenes Piperidin. Nach der Hydrolyse mit Wasser erhielt man aus der Ätherphase zunächst öliges 4-Piperidino-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienon (*IXa*), das auf Zusatz von Methanol kristallisierte. Die Reinausb. an der bei 104–106° schmelzenden gelben Verbindung betrug 2.7 g (93% d. Th.).

$C_{20}H_{19}NO$ (289.4) Ber. C 83.01 H 6.62 Gef. C 83.29 H 6.64

Bei der Aufarbeitung eines zweiten Versuches mit verd. Salzsäure fiel lediglich 2,3;6,7-Dibenzo-cycloheptadiendion-(1,4) (*X*) an; Schmp. 116–118°.

$C_{15}H_{10}O_2$ (222.2) Ber. C 81.07 H 4.54 Gef. C 80.87 H 4.69

5. Mit Natriumazid: 5.7 g (20 mMol) *I*, 6.5 g (100 mMol) Natriumazid und 12 g (54 mMol) festes, ca. 50-proz. Kalium-*tert*.-butanolat wurden in 200 ccm frisch destilliertem, über K_2CO_3 getrocknetem Dimethylformamid suspendiert und 16 Stdn. gerührt. Beim Versetzen mit Wasser resultierte eine klare Lösung, aus der mit 2*n* HCl 4,5-Triazolo-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienon (*XI*) gefällt werden konnte. Aus Essigester/Äthanol Schmp. 258–260° (Sintern ab 253°); Ausb. 4.0 g (81% d. Th.). *XI* löste sich in 2*n* NaOH und ließ sich durch Ansäuern wieder ausfällen.

$C_{15}H_9N_3O$ (247.3) Ber. C 72.86 H 3.67 N 17.00 Gef. C 72.85 H 3.91 N 17.31

UV-Spektrum: λ_{max} (log ϵ) 255.5 (4.46) in Äthanol; 260.5 (4.49), 370 m μ . (3.63) in 1*n* alkohol. NaOH.

IR-Spektrum (*KBr*): C=O-Valenzschwingung bei 1650, ausgeprägte Doppelbande bei 1590 und 1605/cm.

Methylierung von *XI*: Zu 1.0 g (4 mMol) *XI* in 70 ccm 2*n* NaOH wurde portionsweise überschüss. Dimethylsulfat gegeben, wobei Entfärbung eintrat. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde der ausgefallene Niederschlag in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und an Al_2O_3 chromatographiert. Benzol und Benzol/Chloroform eluierten *N*-Methyl-4,5-triazolo-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienon (*XII*), dessen Schmp. von 175–177° sich aus Essigester/Äthanol nicht mehr erhöhte; Ausb. 523 mg (50% d. Th.).

$C_{16}H_{11}N_3O$ (261.3) Ber. C 73.55 H 4.24 N 16.08 Gef. C 73.71 H 4.19 N 16.32

IR-Spektrum (*KBr*): C=O-Valenzschwingung bei 1640, bei 1605/cm nur noch eine Bande.

³³⁾ Osmometer, Modell 301 A der Firma Mechrolab Inc., Mountain View, Calif., USA.

Versuche mit 4-Brom-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienon-dimethylacetal (V)

Darstellung von V: Zu 20.0 g (70.2 mMol) *I* in 450 ccm Methanol gab man 16.5 g (150 mMol) Dimethylsulfid¹⁹⁾ und 20 ccm methanol. Salzsäure, kochte 24 Stdn. unter Rückfluß und fügte dabei nach jeweils 8 Stdn. weitere 8.25 g (75 mMol) Dimethylsulfid hinzu. Zur Zerstörung des überschüss. Schwefelsäureesters goß man das Gemisch nach Abkühlen so langsam in 2*n* NaOH, daß die Vorlage stets stark alkalisch blieb. Das in Äther aufgenommene Rohprodukt wurde an basischem Al₂O₃ chromatographiert, wobei sich durch schnelles Arbeiten und hohe Tropfgeschwindigkeit der beste Trenneffekt erzielen ließ. Tetrachlorkohlenstoff eluierte das farblose *Acetal V*, das beim Anreiben mit Aceton kristallisierte. Ausb. 17.8 g (77% d. Th.), Schmp. 115–116° (aus Methanol).

C₁₇H₁₅BrO₂ (331.2) Ber. C 61.65 H 4.56 Gef. C 61.83 H 4.53

Benzol und Chloroform eluierten Ausgangsketon *I*, das in der Mischprobe mit *V* eine starke Depression ergab.

Strukturaufklärung: 1 mMol *V* wurde in 30 ccm Tetrahydrofuran mit 20 ccm 1*n* HCl 30 Min. gekocht, wobei zu 70% *I* resultierte (Mischprobe).

3'',4'',5'',6''-Tetraphenyl-tribenzocycloheptatrienon-dimethylacetal (*VII*): 3.31 g (10 mMol) *V*, 4.5 g (20 mMol) 50-proz. Kalium-*tert.*-butanolat und 4.72 g Tetracyclon erhitzte man 18 Stdn. in 120 ccm absol. Dioxan auf 100°. Nach Wasserzugabe schieden sich 1.83 g rosa gefärbtes *VII* ab, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Tetrachlorkohlenstoff farblos erhalten werden konnte; Schmp. 308–310° (unkorr.); Ausb. 1.52 g (25% d. Th.).

C₄₅H₃₄O₂ (606.8) Ber. C 89.08 H 5.65 Gef. C 88.88 H 5.79

In der Wasserphase ließen sich 94% der zu erwartenden Bromid-Ionen nachweisen.

Konstitutionsbeweis: Zu einer Lösung von 508 mg (0.84 mMol) *VII* in 200 ccm Tetrahydrofuran fügte man 30 ccm 2*n* HCl, kochte 1 Stde. und zog anschließend das Reaktionsgut mit Benzol aus. Beim Einengen fielen auf Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff 350 mg (74% d. Th.) 3'',4'',5'',6''-Tetraphenyl-tribenzocycloheptatrienon vom Schmp. 359–360° (unkorr.) aus, Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat^{1,11)} ohne Depression.

4-Piperidino-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienon-dimethylacetal (*IXb*): Aus 60 ccm absol. Piperidin in 20 ccm Äther und 32 mMol Phenyllithium stellte man zunächst Lithiumpiperidid dar und setzte dieses mit 1.14 g (4 mMol) *Acetal V* um. Anderntags fügte man Wasser hinzu und kristallisierte den Rückstand der Ätherphase aus Methanol um, wobei 670 mg (50% d. Th.) *IXb* anfielen; Schmp. 136–138°.

C₂₂H₂₅NO₂ (335.5) Ber. C 78.77 H 7.51 N 4.18 Gef. C 78.97 H 7.78 N 4.37

4-*tert.*-Butyloxy-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienon-dimethylacetal: 3.0 g (9.1 mMol) *V* wurden in 180 ccm absol. Dioxan mit 3.4 g (15 mMol) 50-proz. Kalium-*tert.*-butanolat 16 Stdn. auf 100° erhitzt. Das nach der Hydrolyse ausfallende farblose Reaktionsprodukt wurde 2 mal aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 122–124°; Ausb. 580 mg (20% d. Th.).

C₂₁H₂₄O₃ (324.4) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.82 H 7.49

Mol.-Gew. 320 (osmometr.³³⁾ in Benzol)

Zur Verseifung wurden 150 mg der *tert.*-Butyloxy-Verbindung in 30 ccm Tetrahydrofuran mit 20 ccm 2*n* HCl gekocht, wobei das bei 117° schmelzende Diketon *X* anfiel (Mischprobe).

*Kinetische Messungen*³⁴⁾

Als Reaktionsgefäße dienten 100-ccm-Schliff-Schlenkrohre mit seitlich angesetztem Zweigehahn für Einzelmessungen oder mit Rührer versehene 500-ccm-Dreihalskolben, aus denen Proben entnommen werden konnten. Zunächst wurden die in Tab. 2 beschriebenen Lösungen von *Kalium-tert.-butanolat* im Thermostaten³⁵⁾ auf 20° gebracht und anschließend die festen Verbindungen *I* bzw. *V* hinzugefügt, die sich sofort lösten. Hierbei trat in der Lösung praktisch keine Temperaturänderung auf, wie mit einem Beckmann-Thermometer festgestellt wurde.

Während man die im Schlenkrohr mit jeweils 1 mMol *I* durchgeführten Ansätze vollständig hydrolysierte, wurden bei größeren Ansätzen (7 mMol *I*) nach bestimmten Zeiten Proben (15 ccm) mit einer bei 20° geeichten Pipette entnommen und die Reaktion wurde mit Wasser oder 2*N* HNO₃ abgestoppt. Nach sorgfältiger Phasentrennung konnte der Bromid-Gehalt der Wasserphase nach VOLHARD bestimmt werden. War Furan zugegen, ließ sich bei den nach mehreren Stdn. entnommenen Proben auch das *Addukt III* isolieren.

Tab. 2. Herstellung der Kalium-tert.-butanolat-Lösungen

Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol		Hinzugefügtes Lösungsmittel			
Konz. [Mol/l]	verwendete Menge (ccm)	tert.-Butanol (ccm)	Äther (ccm)	Furan (ccm)	erhaltene Basen- Konz. [Mol/l]
1.044	14.0	1.0	285	0	0.048
1.046	13.9	1.1	285	0	0.049
1.045	15.0	0	255	30	0.048

Tab. 3. Zeitliche Verfolgung einer Umsetzung von 7 mMol *I* mit Kalium-tert.-butanolat im Molverhältnis 1:1 bei Gegenwart von Furan³⁶⁾

Zeit (Stdn.)	Bromid (%)	$k_2 \cdot 10^4$ [l/Mol·Sek]
1	13.73	9.18
1.75	22.60	9.64
2	28.08	10.11
3	32.72	9.36
3.25	32.45	8.36
4	38.69	9.11
5	43.54	8.91
6	47.84	8.83
7	52.97	9.29

Mittel 9.19

³⁴⁾ R. HUISGEN, „Ausführung kinetischer Versuche“ in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. III/1, S. 99, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

³⁵⁾ Ausgeführt in einem Ultrathermostaten NB 26417 der Fa. Colora, Lorch/Württ.

³⁶⁾ Einzelheiten über sämtliche durchgeführten Versuche s. Diplomarb. K. OPPENLÄNDER, Univ. Heidelberg 1963.

Die RG -Konstanten k_2 wurden sowohl rechnerisch als auch graphisch bestimmt, wobei für die Molverhältnisse 1:1 bzw. 1:2 die für 2. Ordnung gültigen integrierten Differentialgleichungen^{18,37)}:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 \cdot t \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{2.303}{t(b-a)} \cdot \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

angewandt wurden. Der relative Fehler der einzelnen Ansätze schwankte zwischen ± 0.5 und $\pm 6.7\%$.

In Abwesenheit von Furan errechnete sich bei einem Versuch im Mittel $k_2 = 9.8 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Sek}^{-1}$ und die Untersuchung eines Ansatzes mit dem Molverhältnis 1:Base = 1:2 ergab $k_2 = 9.7 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Sek}^{-1}$ (ohne Furan). Mit dem Acetal V fand man $6.3 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Sek}^{-1}$ (ohne Furan).

³⁷⁾ A. A. FROST und R. G. PEARSON, *Kinetics and Mechanism*, S. 13 und 17, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961; Deutsche Übersetzung: Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1964, S. 13 und 16.