

WERNER TOCHTERMANN, KNUT OPPENLÄNDER und
URSULA WALTER

Untersuchungen an Siebenringssystemen, II¹⁾

Zur Synthese und Umlagerung von Tribenzocycloheptatrienon-Derivaten²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 31. Dezember 1963)

Tribenzocycloheptatrienon (IIIa) erhält man leicht aus dem Diels-Alder-Addukt Ia von Furan an 4,5-Dehydro-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienon durch Hydrierung und anschließende Dehydratisierung. IIIa und die Methyl-Derivate IIIb und c lagern sich in Polyphosphorsäure bei 200° zu den substituierten Fluorenonen Va—c um.

In den vorstehend beschriebenen Untersuchungen¹⁾ konnte gezeigt werden, daß sich das als Zwischenstufe auftretende *4,5-Dehydro-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienon* mit Furan in hoher Ausbeute abfangen läßt. Da in derartigen Endoxyden der die Sauerstoffbrücke enthaltende Ring aromatisierbar ist, erschien es aussichtsreich zu prüfen, ob man dadurch in die Tribenzocycloheptatrienon-Reihe gelangt, zumal sich dieses Syntheseprinzip schon des öfteren als wertvoll erwiesen hat³⁾.

Tribenzocycloheptatrienon (IIIa) selbst wurde erstmals von M. STILES und A. J. LIBBEY⁴⁾ bei der Zersetzung des diazotierten 9-Hydroxy-9-[*o*-amino-phenyl]-fluorens und wenig später auf unabhängigem Wege von E. D. BERGMANN und J. KLEIN⁵⁾ erhalten, während 1-Hydroxy-1-phenyl-tribenzocycloheptatrien direkt bei der Einwirkung von 2,2"-Dilithium-*o*-terphenyl auf Benzoesäure-äthylester anfällt⁶⁾.

Auf Grund der beschränkten Anwendbarkeit und der bescheidenen Gesamtausbeuten der beschriebenen Verfahren erschien es wünschenswert, für präparative Untersuchungen an diesem bislang schwer zugänglichen Siebenring-System zunächst eine geeignete Synthese auszuarbeiten.

Zur Überführung von Ia in IIIa hydrierte man das Endoxyd zunächst mit Palladium/Tierkohle in Essigester und dehydratisierte IIa, dessen Isolierung sich erübrigte, direkt mit Polyphosphorsäure. Das hierbei in Ausbeuten um 70—80% erhaltene Keton war in seinen physikalischen Eigenschaften mit *Tribenzocycloheptatrienon*

¹⁾ I. Mitteil.: W. TOCHTERMANN, K. OPPENLÄNDER und U. WALTER, *Chem. Ber.* **97**, 1318 [1964], vorstehend.

²⁾ Kurzmitteil.: W. TOCHTERMANN, *Angew. Chem.* **75**, 418 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 265 [1963].

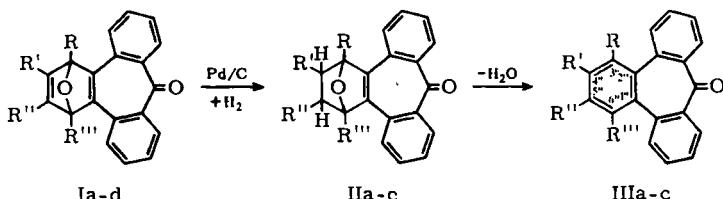
³⁾ G. WITTIG und L. POHMER, *Chem. Ber.* **89**, 1334 [1956]; G. WITTIG, H. HÄRLE, E. KNAUSS und K. NIETHAMMER, ebenda **93**, 951 [1960]; G. WITTIG und G. STEINHOFF, ebenda **95**, 203 [1962].

⁴⁾ *J. org. Chemistry* **22**, 1243 [1957].

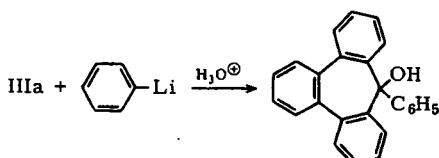
⁵⁾ *J. org. Chemistry* **23**, 512 [1958].

⁶⁾ G. WITTIG, E. HAHN und W. TOCHTERMANN, *Chem. Ber.* **95**, 431 [1962].

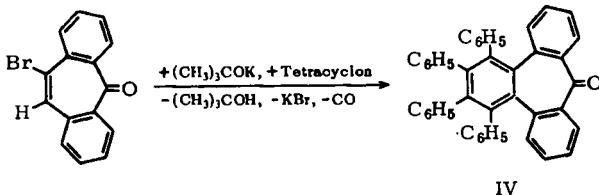
(IIIa)⁴⁾ identisch und konnte zum Strukturbeweis mit Phenyllithium in das erwähnte⁶⁾ 1-Hydroxy-1-phenyl-tribenzocycloheptatrien übergeführt werden.



$$\begin{array}{ll}
 \text{a: } R = R' = R'' = R''' = H & \text{c: } R = R''' = CH_3; R' = R'' = H \\
 \text{b: } R = CH_3; R' = R'' = R''' = H & \text{d: } R = R' = R'' = R''' = CH_3
 \end{array}$$



Der glatte Verlauf der Reaktionsfolge Ia → IIIa lud dazu ein, auch substituierte Ketone III aus entsprechenden Furan-Addukten darzustellen. Daher wurden 2-Methyl-, 2,5-Dimethyl- und Tetramethylfuran an 4,5-Dehydro-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienon addiert, wobei die Endoxyde Ib (53 % d. Th.), Ic (46 % d. Th.) und Id (30 % d. Th.) erhalten wurden; die Abwandlung von Ib und c führte ohne Schwierigkeiten zum 3"-Methyl- bzw. 3",6"-Dimethyl-tribenzocycloheptatrienon (IIIb bzw. c). Die Umsetzung von 4-Brom-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienon mit Kalium-tert.-butanolat in Gegenwart von Tetracyclon schließlich lieferte in einem Zuge unter gleichzeitiger Kohlenmonoxid-Abspaltung 3",4",5",6"-Tetraphenyl-tribenzocycloheptatrienon (IV) in 30-proz. Ausbeute.

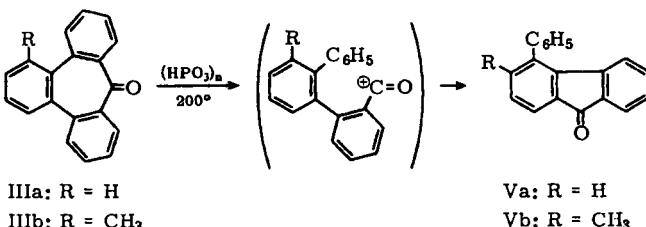


Somit dürfte die Methode zur Darstellung zahlreicher substituierter Ketone der allgemeinen Struktur III geeignet sein, zumal es auch möglich ist, die Phenylkerne des 4-Brom-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrienons mit Substituenten zu besetzen, indem man von entsprechenden Phthalsäure- und Phenylsäure-Derivaten ausgeht. Voraussetzung ist allerdings, daß diese Substituenten in den einzelnen Reaktionsschritten nicht selbst reagieren.

Als recht aufschlußreich für das chemische Verhalten der Ketone III a–c erwies sich eine zuerst bei der Darstellung des *3''-Methyl-tribenzocycloheptatrienons* (III b) gemachte Beobachtung. Bei der Dehydratisierung der Dihydro-Verbindung II b konnte außer III b ein gelbes, zu III b isomeres Keton V b vom Schmp. 190–192° in Ausbeuten um 0.2% isoliert werden, dessen UV- und IR-Spektrum (Carbonylbande bei

1710/cm)⁷⁾ für ein Fluoren-Derivat sprachen. Die Vermutung, daß Vb ein Isomerisierungsprodukt von IIIb darstellt, wurde dadurch bestätigt, daß es gelang, IIIb selbst durch mehrstündige Einwirkung von Polyphosphorsäure bei 200° in 50-proz. Ausbeute zu Vb umzulagern. Auch *Tribenzocycloheptatrienon* (IIIa) ging unter entsprechenden Bedingungen diese Umwandlung ein, wobei man zum bekannten *4-Phenyl-fluoren* (Va) gelangte, welches bereits durch alkalische Spaltung von IIIa und anschließende Cyclisierung der entstandenen *o*-Terphenyl-carbonsäure-(2) erhalten worden war⁴⁾.

Demnach spaltet Polyphosphorsäure bei erhöhter Temperatur den Siebenring auf, und ein intermediär auftretendes Acylium-Kation⁸⁾ kann nun an der *ortho*-Stellung eines benachbarten Benzolringes elektrophil unter Ausbildung des Fluoren-Systems angreifen.



Somit sollte der aus Methyl-tribenzocycloheptatrienon entstandenen Verbindung Vb die Konstitution eines *3-Methyl-4-phenyl-fluoren* zukommen, wofür auch die charakteristischen IR-Banden für mono- und 1.2.3.4-tetrasubstituiertes Benzol bei 695 – 705 bzw. 840/cm sprechen. Außerdem liegt eine weitgehende Übereinstimmung der UV-Spektren von Vb und *3-Methyl-fluoren*⁹⁾ vor.

Von besonderem Interesse erschien die Umlagerung des *3''*.*6''*-*Dimethyl-tribenzocycloheptatrienons* (IIIc), da hier beide für einen intramolekularen Angriff des Acylium-Ions in Frage kommenden *ortho*-Positionen durch Methylgruppen besetzt sind.

Durch chromatographische Aufarbeitung eines entsprechenden Versuches mit IIIc ließ sich das gelbe Hauptprodukt (44% d. Th.) Vc von einer zu etwa 1.6% entstandenen farblosen Verbindung VI abtrennen. Vc war auf Grund der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung IIIc isomer und besaß wiederum die charakteristischen UV-Absorptionen eines Fluoren-Derivates. Außerdem ergaben sich aus den IR- und NMR-Spektren folgende aufschlußreiche Aussagen: Im Gegensatz zum Dimethyl-tribenzocycloheptatrienon IIIc, das im IR-Bereich bei 823/cm eine auf den 1.2.3.4-tetrasubstituierten Phenylkern zurückzuführende, ausgeprägte Bande zeigt, absorbiert das Isomere Vc zwischen 880 und 780/cm nicht merklich, so daß hier weder zwei noch drei (d. h. nur ein, vier oder fünf) benachbarte Wasserstoffatome in den Benzolringen vorliegen dürften. Zusätzlich zur gesicherten Mono- und *o*-Disubstitution

7) Herrn Dozent Dr. G. KÖBRICH danken wir für die Aufnahme der Spektren und für zahlreiche Diskussionen.

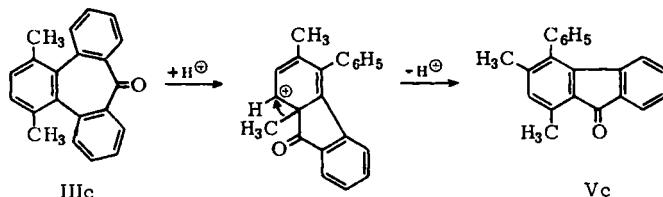
8) E. S. GOULD, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, S. 326, Holt, Rinehart and Winston, New York 1959; deutsche Übersetzung: Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 386.

9) E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, Y. HIRSHBERG, E. LOEWENTHAL, B. PULLMAN und A. PULLMAN, Bull. Soc. chim. France 1951, 669.

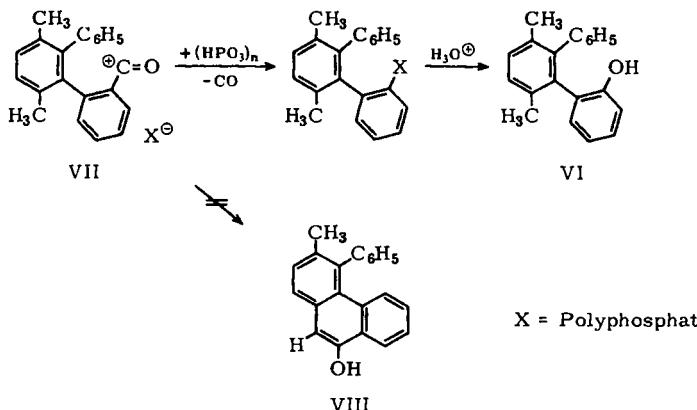
erscheint demnach bei Vc ein pentasubstituierter Phenylkern, wofür auch eine, bei IIIc nicht vorhandene Bande mittlerer Intensität um $895/\text{cm}$ einen Anhaltspunkt bietet.

Das protonmagnetische Resonanzspektrum¹⁰⁾ zeigt erwartungsgemäß lediglich das um 2.7τ erscheinende Multiplett der zehn Phenylprotonen, neben einem von sechs Methylprotonen herrührenden Singulett bei 7.48τ . Bemerkenswert ist der Befund, daß das Signal eines Phenylprotons bei etwas höherer Resonanzfeldstärke erscheint, wobei der ermittelte τ -Wert von 2.92 mit einem von zwei Methylgruppen am Aromaten flankierten Proton vereinbar ist¹¹⁾.

Sämtliche Daten lassen sich somit durch die Annahme deuten, daß sich IIIc analog IIIa und b unter zusätzlicher intramolekularer 1.2-Verschiebung einer Methylgruppe¹²⁾ zum *1.3-Dimethyl-4-phenyl-fluoren*on (Vc) umlagert.



Für das farblose Nebenprodukt VI, das mit einer Summenformel von $C_{20}H_{18}O$ gegenüber IIIc ein Kohlenstoffatom weniger, aber zwei Wasserstoffatome mehr aufwies, ergaben sich aus NMR- und IR-Spektrum bislang folgende Hinweise: Im ersten trat neben dem um 2.7τ erscheinenden Multiplett der aromatischen Protonen und dem von der Hydroxylgruppe (4.57τ) herrührenden Signal bei 7.70τ das Singulett der Methylprotonen auf (rel. Fläche $\sim 11 : 1 : 6$), womit die Anwesenheit von zwei Methylgruppen in VI bewiesen sein dürfte. Andererseits zeigt der Vergleich der IR-Spektren von IIIc und VI, daß der 1.2.3.4-tetrasubstituierte Phenylkern auch bei VI



X = Polyphosphat

¹⁰⁾ Die Spektren wurden mit dem 60-MHz-Gerät (A-60) der Firma Varian Associates, Palo Alto, Calif., in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Herrn Dr. A. MANNSCHRECK danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Spektren.

¹¹⁾ L. M. JACKMAN, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 63, Pergamon Press, London 1959.

¹²⁾ Vgl. dazu G. A. OLAH und M. W. MEYER, J. org. Chemistry 27, 3464 [1962].

erhalten geblieben ist (Bande bei 813/cm), während die neu auftretende, für aromatische Monosubstitution charakteristische Absorption bei 685/cm die Aufspaltung des Siebenringes beweist. Geht man davon aus, daß das zunächst auftretende Acylium-Kation VII decarbonyliert — ein Verhalten, das bei Acylium-Kationen grundsätzlich möglich ist¹³⁾ —, so würde das nach der Hydrolyse entstehende *2-Hydroxy-3'.6'-dimethyl-o-terphenyl* (VI) den bisher gewonnenen Daten entsprechen. Die endgültige Aufklärung des in minimaler Menge anfallenden VI muß jedoch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Für eine mögliche Einwirkung des Acylium-Ions auf eine Methylgruppe, wobei ein 9-Hydroxy-phenanthren-Derivat (VIII) resultieren würde, ergaben sich keine Anhaltspunkte.

Da bei den Umwandlungen der Ketone IIIa—c in jedem Fall nur *ein* bestimmtes Fluorenon-Derivat anfiel, ging man bei der Zuordnung der Strukturen von Vb, Vc und VI davon aus, daß unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen außer der bei der Bildung von Vc notwendigen Methylwanderung keine zusätzlichen intramolekularen Methyl- oder Phenyl-Verschiebungen am Aromaten eintreten, wie sie von G. A. OLAH und M. W. MEYER^{12,14)} bei Untersuchungen über Friedel-Crafts-Isomerisierungen mit Aluminiumchlorid und katalytischen Mengen Wasser nachgewiesen werden konnten.

Das Ausbleiben weiterer bzw. nachträglicher Substituenten-Verschiebungen bei Vb, Vc und VI in dem hier außerdem verschiedenen Reaktionsmedium wird auch dadurch verständlich, daß die Carbonylgruppe die für eine Wanderung notwendige Protonierung des substituierten Phenylkerns durch Elektronenzug stark erschwert. Dies steht wiederum in Einklang mit dem Befund von G. A. OLAH¹²⁾, daß *o-Fluor-toluol* sich im Gegensatz zur *m*- und *p*-Verbindung gegenüber Isomerisierungen als außerordentlich resistent erweist, wofür der in der *o*-Stellung wirksame —I-Effekt des Fluors verantwortlich gemacht werden kann, der dort eine Protonierung weitgehend verhindert.

Hinweise für eine vor der Spaltung des Siebenringes eintretende Methylwanderung in IIIc konnten gleichfalls nicht erhalten werden, da bei einem vorzeitig abgebrochenen Ansatz unverändertes Dimethyl-tribenzocycloheptatrienon zurückgewonnen wurde. Vermutlich wird auch hierbei das Ringsystem durch die zunächst erfolgende *O*-Protonierung zu einem Hydroxy-dimethyl-tribenzocycloheptatrienyl-Ion positiviert.

Schließlich sei noch angeführt, daß die Wasserabspaltung aus den hydrierten Addukten IIa—c in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur zu verschiedenen Endprodukten führen kann: Bei 150° erhält man in hohen Ausbeuten die Cycloheptatrienone IIIa—c, während bei 200° direkt die Fluorenone Va—c anfallen.

In diesem Zusammenhang drängt sich die Frage auf, ob die Umwandlung der Ketone IIIa—c ihre Ursache in den dort vorliegenden sterischen Verhältnissen¹⁵⁾ hat oder ob unter den willkürlich gewählten Versuchsbedingungen auch andere Diarylketone isomerisiert oder gespalten werden. Daher ließ man Polyphosphorsäure auf

¹³⁾ G. A. OLAH, W. S. TOLGYESI, S. J. KUHN, M. E. MOFFATT, I. J. BASTIEN und E. B. BAKER, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1328 [1963].

¹⁴⁾ J. org. Chemistry **28**, 1912 [1963].

¹⁵⁾ G. NAVILLE, H. STRAUSS und E. HEILBRONNER, *Helv. chim. Acta* **43**, 1221 [1960].

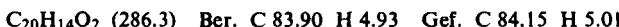
Benzophenon und *2-Phenyl-benzophenon*¹⁶⁾ einwirken, wobei man aus ersterem lediglich Ausgangsprodukt isolierte, aus letzterem jedoch, das als Modellsubstanz zum Vergleich mit *Tribenzocycloheptatrienon* besonders geeignet erschien, als Hauptprodukt keine *Phenylbenzophenone*, sondern lediglich hochschmelzende Substanzen — vermutlich durch intermolekulare Reaktionen — entstanden.

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. G. WITTIG danken wir für sein stetes Interesse und für die großzügige Förderung. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe sehr verbunden.

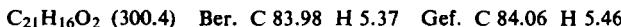
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung der Addukte *Ib* —

a) *3''·6''-Epoxy-3''·methyl-3''·6''-dihydro-tribenzocycloheptatrienon (Ib)*: 31.0 g (109 mMol) *4-Brom-2,3;6,7-dibenzocycloheptatrienon* und 24.6 g (110 mMol) festes, ca. 50-proz. *Kalium-tert.-butanolat*¹⁷⁾ wurden in 200 ccm absol. Äther und 45 ccm absol. *2-Methyl-furan*¹⁸⁾ unter Zugabe von Glasscherben suspendiert. Nach 16stdg. Röhren wurde hydrolysiert und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung hinterließ nach dem Trocknen 27.2 g rohes *Ib* vom Schmp. 163—165° (87% d. Th.), das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CCl_4 in hellgelben Kristallen erhalten wurde; Schmp. 170—171°¹⁹⁾; Ausb. 16.5 g (53% d. Th.).

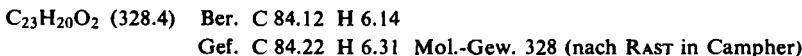


b) *3''·6''-Epoxy-3''·6''-dimethyl-3''·6''-dihydro-tribenzocycloheptatrienon (Ic)*: Durch analoge Umsetzung von 40 mMol *Bromketon*, 10.0 g (45 mMol) *Base* mit 40 ccm absol. *2,5-Dimethyl-furan*¹⁸⁾ in 150 ccm Äther konnte man 5.5 g gelbes *Ic* vom Schmp. 195—197° (aus Essigester/Äthanol) gewinnen; Ausb. 46% d. Th.



Vor dem Eindampfen der Ätherlösung wurde dabei von der ebenfalls entstandenen dimeren Verbindung filtriert¹¹⁾.

c) *3''·6''-Epoxy-3''·4''·5''·6''-tetramethyl-3''·6''-dihydro-tribenzocycloheptatrienon (Id)*: 5 mMol. *Bromketon*, 1.3 g (6 mMol) *Base* und 10 ccm *Tetramethylfuran* in 50 ccm Äther ergaben 0.49 g (30% d. Th.) *Id*, Schmp. 261—262° (aus Benzol/Cyclohexan).



2. Hydrierung und anschließende Dehydratisierung von *Ia* — c

*Ia*¹¹⁾ und *Ib, c* wurden in 5 mMol-Portionen mit trockenem *Wasserstoff* und etwa 100 mg Palladium/Tierkohle in Essigester hydriert, wobei innerhalb von 5 Min. ein Mol.-Äquiv. aufgenommen wurde. Nach Filtration vom Katalysator wurde das Solvens abgezogen und der aus den hydrierten Addukten *IIa*—*c* bestehende Rückstand 2 Stdn. mit *Polyphosphorsäure* bei ca. 150° gerührt, wobei für 7 g *II* etwa 100 ccm Phosphorsäure und 125 g Phosphorpentooxyd verwendet wurden. Das Reaktionsgemisch goß man auf Eis, extrahierte die organischen Anteile mit Chloroform und filtrierte anschließend eine Tetrachlorkohlenstoff-Lösung des Rück-

¹⁶⁾ W. SCHLENK und E. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. **464**, 34 [1928].

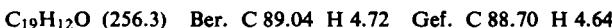
¹⁷⁾ Alle Versuche mit Kalium-tert.-butanolat wurden unter Stickstoff ausgeführt.

¹⁸⁾ Die Furan-Derivate wurden zunächst über festem Kaliumhydroxyd vorgetrocknet und waren nach mehrmaliger Destillation über Natrium (50 cm hohe Kolonne) gaschromatographisch rein.

¹⁹⁾ Die Schmelzpunkte sind, soweit nicht anders angegeben, korrigiert.

standes über neutrales Aluminiumoxyd (Merck). CCl_4 und $\text{CCl}_4/\text{Benzol}$ 1:1 eluierten die farblosen Ketone *IIIa*–*c*, die meist nach einmaligem Umkristallisieren rein waren.

a) *Tribenzocycloheptatrienon* (*IIIa*): Schmp. 176.5–177.5° (Lit.⁴: 178–179°), aus Tetrachlorkohlenstoff; Ausb. 70–80% d. Th., bez. auf *Ia*.



Konstitutionsbeweis: 1 mMol *IIIa* in 15 ccm absol. Äther versetzte man mit 2 mMol einer äther. *Phenyllithium*-Lösung. Nach einer Stde. wurde hydrolysiert und der Rückstand der Ätherphase aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 85% *I-Hydroxy-1-phenyl-tribenzocycloheptatrien*, Schmp. 198–199° (Mischprobe mit einem Vergleichspräparat⁶).

b) *3'-Methyl-tribenzocycloheptatrienon* (*IIIb*): Schmp. 155–157°, aus Tetrachlorkohlenstoff oder Essigester/Äthanol; Ausb. 45%, bez. auf *Ib*.



IR-Spektrum (KBr): $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1675, nichtebene Deformationsschwingungen des 1,2,3-trisubstituierten Phenylkerns um 800/cm.

Bei einem Ansatz mit 60 mMol *Ib* konnten aus den Mutterlaugen von *IIIb* 35 mg (0.2% d. Th.) reines *3-Methyl-4-phenyl-fluoren* (*Vb*) gewonnen werden, aus Essigester/Äthanol Schmp. 190–192°.



Gef. C 89.11 H 5.08 Mol.-Gew. 275.7, 278.0 (osmometr.²⁰) in Aceton)

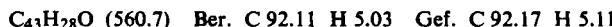
IR-Spektrum (KBr): $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1710, charakteristische nichtebene Deformationsschwingungen bei 695–705 (Monosubstitution) und 840/cm (1,2,3,4-Tetrasubstitution). UV-Spektrum (in 95-proz. Äthanol): λ_{max} 260.5, 300, 375 (Sch) m μ ($\log \epsilon$ 4.69, 3.50, 2.48).

c) *3'',6''-Dimethyl-tribenzocycloheptatrienon* (*IIIc*): Schmp. 247–249°, aus Chloroform/Cyclohexan; Ausb. 50%, bez. auf *Ic*.



IR-Spektrum (KBr): $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei 1690, nichtebene Deformationsschwingungen des 1,2,3,4-tetrasubstituierten Phenylkerns bei 823/cm.

3'',4'',5'',6''-Tetraphenyl-tribenzocycloheptatrienon (*IV*): Jeweils 5 mMol *4-Brom-2,3;6,7-dibenzo-cycloheptatrien* und *Tetracyclon* wurden mit 2.2 g (10 mMol) ca. 50-proz., festem *Kalium-tert.-butanolat* in 100 ccm absol. Äther 24 Stdn. gerührt. Nach der Hydrolyse filtrierte man das unlösliche *IV* ab und wusch einige Male mit Äther nach. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol oder Toluol war das Keton farblos und schmolz bei 360–363° (unkorr., 375–378° korrig.); Ausb. 840 mg (30% d. Th.).



3. Umlagerung der Tribenzocycloheptatrienone *IIIa*–*c*

a) *4-Phenyl-fluoren* (*Va*) aus *Tribenzocycloheptatrienon* (*IIIa*): 1.0 g (3.9 mMol) *IIIa* wurde in *Polyphosphorsäure* (aus 30 ccm Phosphorsäure und 35 g Phosphorpentoxyd) unter Röhren 9 Stdn. auf 190–200° erwärmt. Das Gemisch goß man auf Eis, extrahierte die organischen Anteile mit Chloroform und sublimierte den Rückstand nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. Ausb. 600 mg (60%) *Va*, Schmp. 114–115° (Lit.⁴: 116–117°). Aus der Mutterlauge konnten weitere 160 mg (16%) *Va* vom Schmp. 108–110° gewonnen werden. Die Absorptionsmaxima im UV-Bereich entsprachen den von M. STILES⁴ angegebenen Daten.

²⁰ Mit dem Modell 301 A der Firma MECHROLAB INC., Mountain View, Calif., USA.

b) *3-Methyl-4-phenyl-fluorenon (Vb)* aus *3''-Methyl-tribenzocycloheptatrienon (IIIb)*: 1.0 g (3.7 mMol) *IIIb* wurde wie unter a) 6 Stdn. mit *Polyphosphorsäure* behandelt. Der Rückstand der Chloroform-Lösung wurde mit Tierkohle aus Essigester/Äthanol umkristallisiert, wobei 502 mg (50%) *Vb* vom Schmp. 190–192° anfielen. Misch-Schmp. mit dem unter 2b) beschriebenen Präparat ohne Depression.

c) *1,3-Dimethyl-4-phenyl-fluorenon (Vc)* und *2-Hydroxy-3',6'-dimethyl-o-terphenyl (VI)* aus *3'',6''-Dimethyl-tribenzocycloheptatrienon (IIIc)*: 2.1 g (7.4 mMol) *IIIc* erwärmte man 9.5 Stdn. mit *Polyphosphorsäure* (aus 60 ccm Phosphorsäure und 70 g Phosphorpentoxid) auf 200°. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Rückstand der Chloroform-Phase an neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert. Benzol/Chloroform eluierte goldgelbes *Vc*, aus Essigester/Äthanol Schmp. 162–164°; Ausb. 924 mg (44%).

$C_{21}H_{16}O$ (284.4) Ber. C 88.70 H 5.67

Gef. C 88.61 H 5.81 Mol.-Gew. 286.6, 294.4 (osmometr.²⁰⁾ in Aceton)

UV-Spektrum (in 95-proz. Äthanol): λ_{max} 263, 406 m μ (log ϵ 4.85, 3.03). IR-Spektrum (KBr): C=O-Valenzschwingung bei 1700, charakteristische nictebene Deformationsschwingungen um 700 (Monosubstitution) und 895/cm (Pentasubstitution); *Vc* absorbiert zwischen 780 und 880/cm nicht merklich. NMR-Spektrum s. S. 1332.

In den Mutterlaugen von *Vc* befand sich noch unumgesetztes *IIIc*, das auch bei vorzeitigem Abbrechen des Ansatzes erhalten wurde. Beim weiteren Eluieren der Säule mit Chloroform wurde zunächst stark verunreinigtes *VI* erhalten, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff farblos war, Schmp. 207–209°; Ausb. 32 mg (1.6%).

$C_{20}H_{18}O$ (274.4) Ber. C 87.56 H 6.61 Gef. C 87.60 H 6.45

UV-Spektrum (in 95-proz. Äthanol): λ_{max} 235, 294 m μ (log ϵ 4.74, 3.19). IR-Spektrum (KBr): Hydroxylbande um 3580, charakteristische nictebene Deformationsschwingungen bei 685 (Monosubstitution) und 813/cm (1.2.3.4-Tetrasubstitution). NMR-Spektrum s. S. 1332.

4. Umsetzung anderer Diarylketone mit Polyphosphorsäure

a) *Benzophenon*: 20 g *Benzophenon* erhitzte man unter Röhren mit 150 ccm *Phosphorsäure* und 180 g *Phosphorpentoxid* 9 Stdn. auf 200°. Die organische Phase enthielt nach der Hydrolyse 19 g rohes Ausgangsketon, das nach der Reinigung bei 46–48° schmolz (75% Reinausb.).

b) *2-Phenyl-benzophenon*: Nach 8 stdg. Erhitzen von *2-Phenyl-benzophenon* mit *Polyphosphorsäure* konnten lediglich hochschmelzende Produkte (Schmp. >250°) isoliert werden.