Tetrahedron, 1966, Vol. 22, pp. 1809 to 1819. Pergamon Press Ltd. Printed in Northern Ireland

ÜBER DIE CYCLOADDITION VON DIPHENYLKETEN AN TROPON

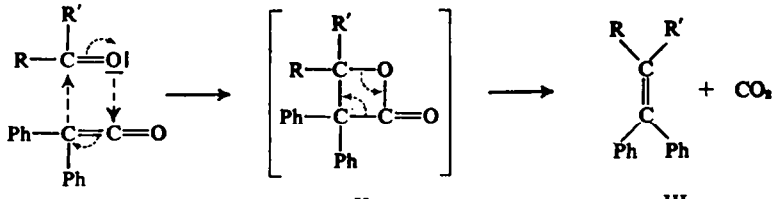
CH. JUTZ, I. ROMMEL,[1] I. LENGYEL[2] und J. FEENEY
Organ.-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München
Varian Associates, Walton-on-Thames, Surrey

(*Received* 15 *December* 1965)

Abstract—While 4,5-benztropone reacts with diphenylketen (I) at the carbonyl group and cleavage of CO_2 to form 8,8-diphenyl-3,4-benzheptafulvene (IV), I on addition to the polarized 2,3-bond of tropone forms a cyclobutanone derivative (IV), the structure of which has been confirmed by NMR spectroscopy. Upon heating in quinoline to 150°, VI changes irreversibly to an isomer (VII).

Zusammenfassung—Während 4,5-Benztropon mit Diphenylketen (I) durch Reaktion an der Carbonylgruppe unter CO_2-Abspaltung zu 8,8-Diphenyl-3,4-benzheptafulven (VI) führt, wird I an die polarisierte 2,3-Bindung des Tropons unter Bildung eines Cyclobutanon-Derivates (VI) addiert, dessen Struktur durch NMR-Spektrenanalyse belegt wurde. Beim Erhitzen auf 150° in Chinolin wandelt sich VI irreversibel in ein Isomer VII um.

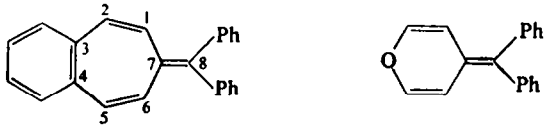
IN MEHREREN Arbeiten über Ketene hat Staudinger[3–5] die Reaktion ungesättigter und aromatischer Aldehyde und Ketone mit Diphenylketen (I) untersucht und gefunden, dass sich I an die C=O Doppelbindung des Ketons unter Bildung eines nichtfassbaren ß-Lactons (II) addiert, unter Kohlendioxid-Abspaltung dann ein 1,1-Diphenylsubstituiertes Äthylen entsteht: (Formelschema 1)



I II III

Ganz analog verhalten sich auch 4,5-Benztropon und γ-Pyron, wenn sie mit I auf über 100° erhitzt werden; und als Reaktionsprodukte lassen sich, 8,8-Diphenyl-3,4-benzheptafulven (IV) bzw. 4-Benzhydryliden-4H-pyran (V)[4] isolieren.

Ph = C_6H_5



[1] Diplomarbeit I. Rommel, Technische Hochschule München, Februar 1963.
[2] U.S. Public Health Postdoctoral Fellow, 1964–65; gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Massachusetts Institut of Technology, Cambridge, Mass.
[3] H. Staudinger, *Liebigs Ann.* **356**, 51 (1907).
[4] H. Standinger und N. Kon, *Liebigs Ann.* **384**, 38 (1911).
[5] H. Staudinger *Die Ketene*. Ferd. Encke-Verlag, Stuttgart (1912).

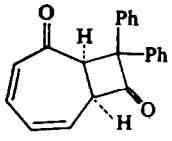
Dieses den Ketonen analoge Reaktionsverhalten von 4,5-Benztropon und γ-Pyron ist bemerkenswert, weil beide Verbindungen wegen ihrer Elektronenverteilung als Derivate quasiaromatischer bzw. heteroaromatischer Systeme sonst viele typische Carbonylreaktionen vermissen lassen. Das verwandte, unsubstituierte Tropon, das mit γ-Pyron isoelektronisch ist, erschien uns deshalb auch hinsichtlich der erhofften Möglichkeit einer einfachen Synthese des 8,8-Diphenylheptafulvens in seinem Verhalten gegenüber I von besonderem Interesse.

Äquimolare Mengen Tropon und I vereinigen sich in Hexan- oder Benzollösung unter Selbsterwärmung und Verschwinden der typischen Farbe von I sehr rasch. 8,8-Diphenyl-heptafulven wird dabei auch nicht spurenweise gebildet, ebenso kein Kohlendioxid freigesetzt. Aus der Reaktionslösung isolierten wir beim Einengen quantitativ ein praktisch farbloses, kristallines Addukt (VI) der Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O_2$ vom Schmp. 108–109°.

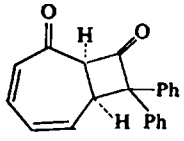
Setzt man in der von Staudinger angegebenen Weise[5] Tropon mit Diphenylketen–Chinolin Addukt durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° um, wobei auch hier keinerlei Kohlendioxid-Entwicklung beobachtet wird, so kann aus dem dunkel gefärbten Reaktionsansatz nach mehrmaligem Chromatographieren mit Benzol an einer Silikagel-Säule eine zu VI isomere Verbindung VII, $C_{21}H_{16}O_2$ vom Schmp. 158·5–159·5° in mässiger Ausbeute gewonnen werden. Aus einem entsprechenden Ansatz, aber kürzerer Erhitzungsdauer und Temperaturen unter 150° isolierten wir beide Verbindungen VI und VII nebeneinander. Testversuche zeigten schliesslich, dass VI durch alleiniges Erhitzen auf 160° (unter N_2-At,osphäre) nicht, in Gegenwart von Chinolin jedoch langsam irreversibel zu VII umgelagert wird.

Ohne eine intermediäre Umlagerung lassen sich für das System Tropon–Diphenylketen formal folgende 1:1 Addukte ableiten:

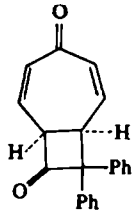
(a) 1,2-Addition unter Ausbildung eines Cyclobutanon-Ringes



A

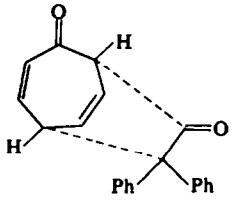


B

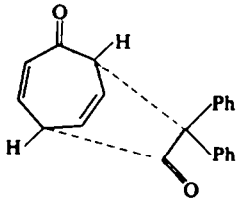


C

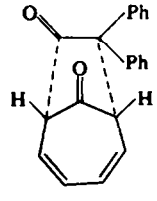
(b) 1,4- bzw. 1,6-Addition des Diels-Alder Typs



D



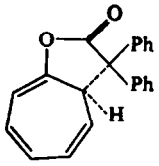
E



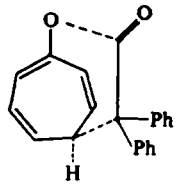
F

[6] J. Meinwald, S. L. Emerman, N. C. Yang und G. Büchi, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 4401 (1955).

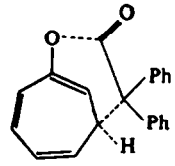
(c) unter Einbeziehung der Carbonylgruppe



G



H



I

Im bandenreichen IR-Spektrum der Verbindung VI findet man zwei charakteristische, verschiedene Carbonylschwingungen bei 1655/cm und 1799/cm, die entsprechend zwei verschiedenen Ketocarbonylen zugeordnet werden müssen. Mögliche Lactonstrukturen für VI (G, H und I) sind also auszuschliessen. VI zeigt eine UV-Absorption mit λ_{max} 290 mμ, die für das Vorliegen einer konjugierten Dienon-Struktur, wie im Cycloheptadien-(2,4)-on mit λ_{max} 291 mμ[6] charakteristisch ist. In Übereinstimmung damit kann auch $\nu_{C=O}$ 1655/cm im IR-Spektrum dem ungesättigten Ketocarbonyl zugeordnet werden. Das Cycloheptadien-(2,4)-on—Skelett liegt nur in den Adduktstrukturen A und B vor, und die hochfrequente IR-Schwingung $\nu_{C=O}$ 1799/cm muss dementsprechend als diejenige des Cyclobutanoncarbonyls angesprochen werden.

Versuche, die Carbonylfunktionen in VI durch chemishe Reaktionen nachzuweisen blieben erfolglos. Entweder trat dabei vollständige Verharzung ein oder es wurde VI unverändert zurückerhalten.

Bei der Hydrierung an Platin nahm VI 2,5 Mole Wasserstoff auf. Aus dem Hydrieransatz konnten, allerdings unter großem Substanzverlust, zwei Verbindungen, ein Tetrahydroprodukt $C_{21}H_{20}O_2$ vom Schmp. 135–136° und ein Hexahydroprodukt $C_{21}H_{22}O_2$ vom Schmp. 92–93° isoliert werden. Die Absättigung der beiden Doppelbindungen des Siebenringes in VI zum Tetrahydroprodukt wird durch dessen IR-Spektrum belegt, dessen beide Carbonylbanden mit $\nu_{C=O}$ 1695/cm dem gesättigten Siebenringcarbonyl und mit $\nu_{C=O}$ 1792/cm wiederum dem Vierringcarbonyl entsprechen. Eine weitere Wasserstoffaufnahme zum Hexahydroprodukt kann nur unter Hydrogenolyse einer der C—C Vierringbindungen erfolgt sein. Ob dabei vorzugsweise die bicyclische Bindung unter Bildung eines Cyclononadions bzw. dessen Folgeprodukt durch erneuten Ringschluss (wie wir annehmen) oder eine der anderen Cyclobutanbindungen zu einem Siebenring-Derivat aufgespalten wurde, konnten wir, der geringen und auch nicht sehr reinen Menge des Hexahydrokörpers wegen nicht nachprüfen.

Die offene Frage, ob der Verbindung VI die Struktur A bzw. B zukommt, konnte jedenfalls mit chemischen Methoden nicht entschieden werden. Mechanistische Überlegungen lassen die Struktur A wahrscheinlicher erscheinen. Im Tropon besitzen die Positionen 2 bzw. 7 die geringste Elektronendichte und die 2-3 bzw. 6-7 Bindung den höchsten π-Bindungsgrad nach HMO-Berechnungen des Heptsfulvens.[7]

Der nucleophile Angriff am Tropon erfolgt in Übereinstimmung damit in der 2 bzw. 7- Stellung z.B. beim Umsatz mit metallorganischen Verbindungen und nicht

[7] E. D. Bergmann, E. Fischer, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, D. Lavie, M. Mayot, A. Pullman und B. Pullman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **18**, 684 (1951).

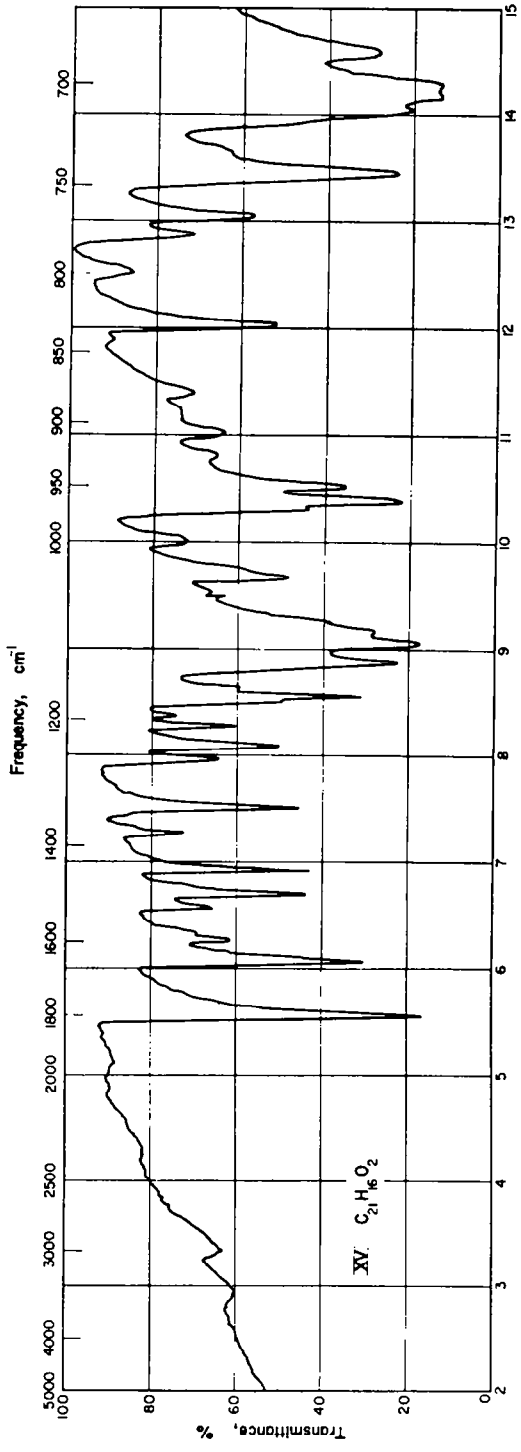
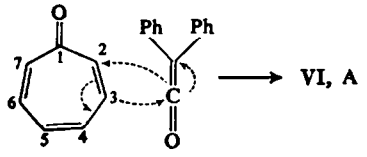


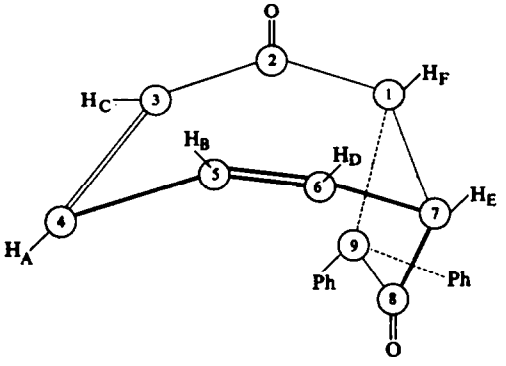
ABB. 1. IR-Spektrum des Adduktes VI, $C_{31}H_{16}O_8$ (KBr-Pressling)

am Carbonyl-C-Atom,[8] wobei 2-substituierte Cycloheptadien-(3.5)-one gebildet werden. Das, der Carbonylgruppe benachbarte α-C-Atom im Keten, speziell Diphenylketen, weist schwach nucleophile Eigenschaften auf. Hier wird z.B. bei der Addition von Wasser ein Proton gebunden. Demnach sollte auch die Addition von I an die stark polarisierte Doppelbindung 2-3 des Tropons nach dem Formelschema 2 zur Struktur A für VI führen.

Formelschema 2



→ VI, A



Konformation von VI

Chemische Verschiebungen in ppm		Kopplungskonstanten in Hz	
H_F	3·51	J_{BF}	2·3
H_E	4·44	J_{DF}	0·8
H_D	5·89	J_{DE}	5·0
H_C	5·94	J_{BE}	~0·0
H_B	6·28	J_{BF}	~1·0
H_A	6·48	J_{BD}	3·0
H_{Phenyl}	7·24	J_{AB}	5·3
		J_{AC}	3·0

Schliesslich konnte an Hand eines 100 MHz NMR-Spektrums der Verbindung VI in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerem Standard gezeigt werden, dass sich die gefundenen Signale der Protonen nur unter Annahme der Struktur A und obiger Konformation für VI vernünftig deuten lassen. (Abb. 2)

Im Spektrum, Abb. 2, finden sich alle 16 Protonen, verteilt auf fünf Gruppen komplexer Signale wieder, deren Zuordnung wir in folgender Weise vorschlagen:

H_{Phenyl}: Für das Multiplett bei 7·24 ppm sind die zehn Phenylprotonen verantwortlich.

H_F: Das entsprechende, zweifache Dublett ist bei 3·51 ppm zentriert, was einem tertiären Brückenkopf-Proton in Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe vernünftig entspricht. Das homoallyische H_F koppelt mit dem benachbarten, allylischen und *cis*-ständigen H_E mit der kleinen Kopplung J_{EF} 2·3 Hz und dem olefinischen H_D (J_{DF} 0·8 Hz). Zum Beleg wurden folgende Entkoppelungs-Experimente ausgeführt (Abb. 3, 4 und 5):

(1) Einstrahlung der Phenylprotonen-Resonanzfrequenz verschärft den H_F-Signalkomplex etwas und weist damit auf eine sehr kleine Fernkopplung mit den aromatischen Protonen hin (Abb. 5).

[8] T. Nozoe, T. Mukai und T. Tezuka, *Bull. Soc. Chem. Japan* **34**, 619 (1961).

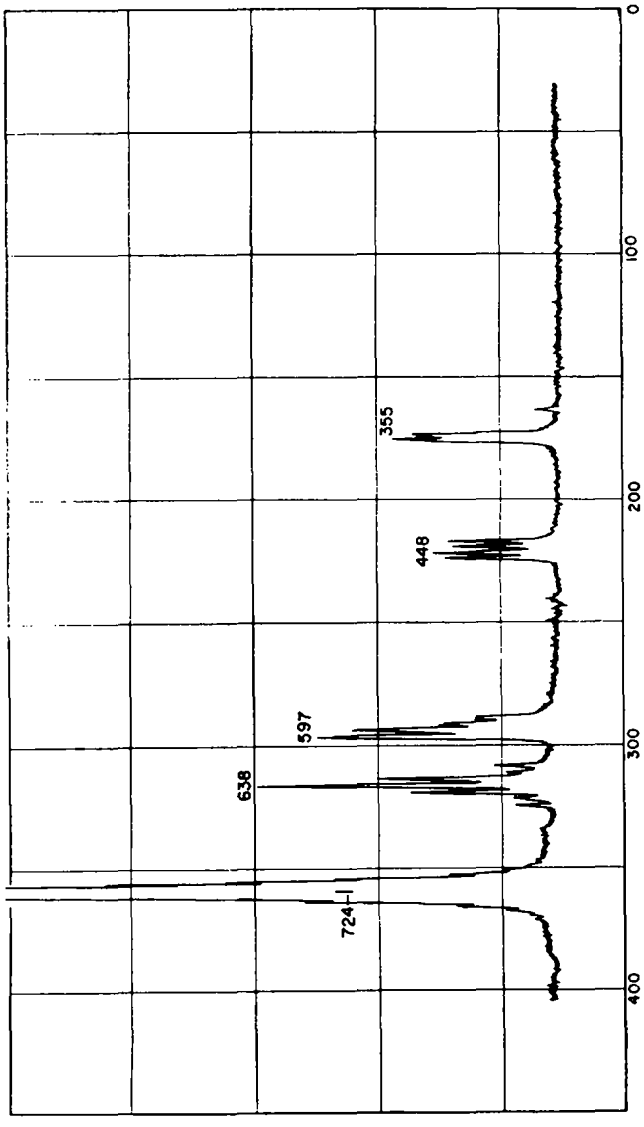


ABB. 2. 100 MHz NMR-Spektrum des Adduktes VI, $C_{31}H_{16}O_2$ (in CCl_4).

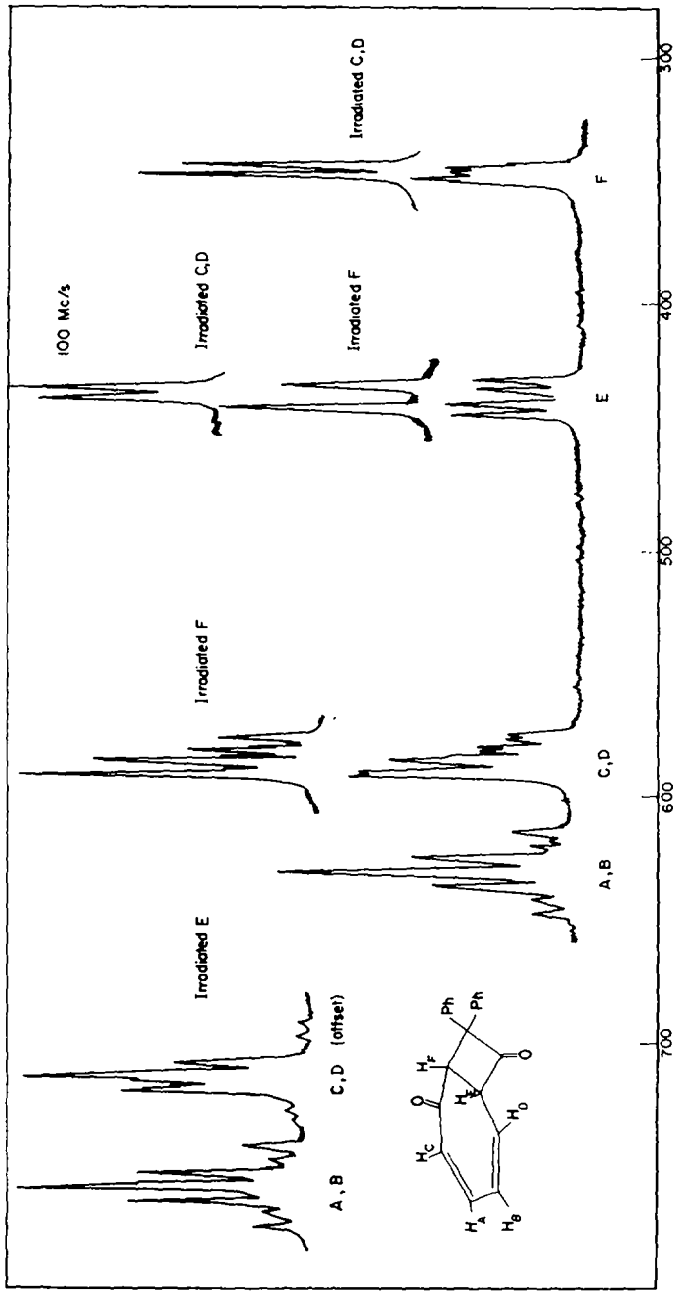


Abb. 3. 100 MHz-Spektrum des Adduktes VI, $C_{31}H_{18}O_2$ Doppelresonanz-Versuche.

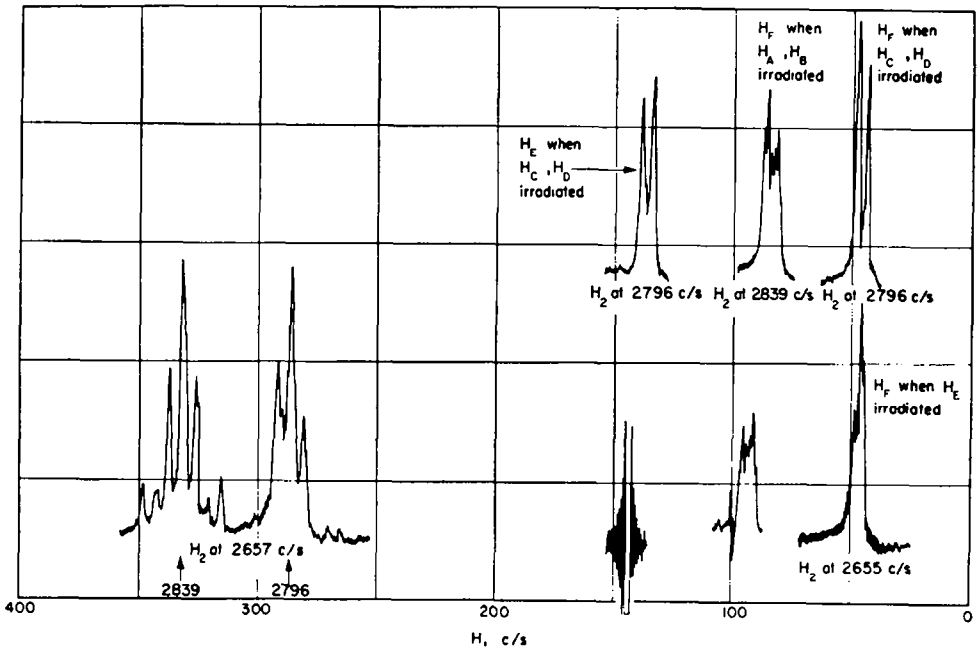

H_F when H_A, H_B irradiated
H_F when H_C, H_D irradiated
H_E when H_C, H_D irradiated
H_2 at 2796 c/s
H_2 at 2839 c/s
H_2 at 2796 c/s
H_F when H_E irradiated
H_2 at 2657 c/s
2839
2796
H_2 at 2655 c/s
400
300
200
100
0
H, c/s

ABB. 4.

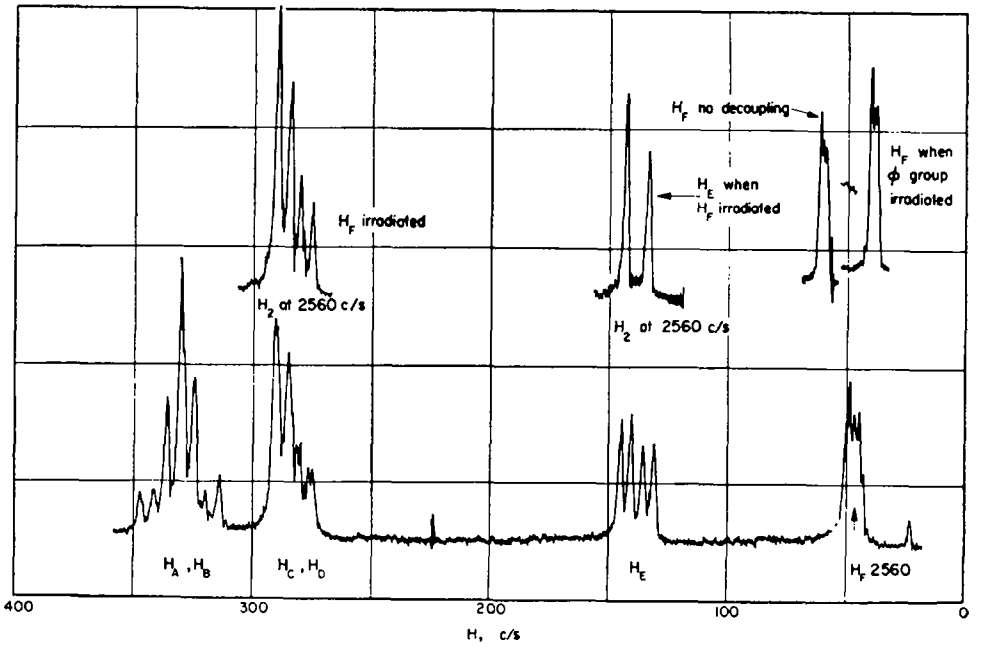

H_F no decoupling
H_F when ϕ group irradiated
H_E when H_F irradiated
H_F irradiated
H_2 at 2560 c/s
H_2 at 2560 c/s
H_A, H_B
H_C, H_D
H_E
H_F 2560
400
300
200
100
0
H, c/s

ABB. 5.

(2) Ein Dublett der Kopplung J_{EF} 2·3 Hz resultiert bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz H_C, H_D; die restliche Feinstruktur lässt auf eine zusätzliche Homoallyl-Kopplung H_F—H_B von J_{BF} ca. 1·0 Hz schliessen, da diese sich in den Signalen von H_B wiederfindet.

(3) Die Kopplung H_E—H_F verschwindet bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz H_E.

(4) Das Signal bleibt bei Einstrahlung der Resonanzfrequenczen H_A, H_B weitgehend unverändert.

H_E: Das ausgeprägte Doppeldublett des allylischen H_E findet sich bei 4·44 ppm zentriert und entspricht den Kopplungen H_E—H_F und H_E—H_D (J_{ED} 5·0 Hz). Entsprechend resultiert das Dublett der Kopplung H_E—H_D bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz H_F, das Dublett der Kopplung H_E—H_F bei Einstrahlung der Resonanzfrequenzen H_C, H_D. Eine Allylkopplung H_B—H_E wird nicht beobachtet und lässt nur den Schluss zu, dass die Konformation des Siebenringes in VI einen Winkel von ca. 0° zwischen der Ebene der 5-6 Doppelbindung und der C—H_E Bindung bedingt.[9]

H_D: Das Komplexe Multiplett von H_D, teilweise überlagert von H_C—Signalen, ist bei 5·89 ppm zentriert.

Die Analyse dieser Gruppe wird aber durch Einstrahlen der H_E-Resonanzfrequenz sehr erleichtert, da dann die Kopplung H_D—H_E entfällt. Man beobachtet nun zwei Dubletts der Kopplungen H_D—H_E und H_B—H_D (J_{BD} 3·0 Hz). Entsprechend verschwindet die Kopplung H_D—H_E, wenn die Resonanzfrequenz H_E eingestrahlt wird.

H_C: Die linke Hälfte des komplexen Multipletts enthält bei 5·94 ppm zentriert das Dublett für H_C mit der Kopplung H_A—H_C mit J_{AC} 3·0 Hz, die mit derjengen von H_B—H_D praktisch identisch ist.

H_A, H_B: Dieses Multiplett mit sieben, anstelle der erwarteten acht Linien—zwei Signale überlagern sich—zeigt das zu erwartende Intensitätsverhältnis und ist für H_B bei 6·28 ppm und für H_A bei 6·48 ppm zentriert. Die zugehörigen Kopplungen, H_A—H_B mit 5·3 Hz, H_A—H_C mit J_{AC} 3·0 Hz können direkt gemessen werden. Die homoallylische Kopplung H_B—H_F mit ca. 1·0 Hz wird in diesem Signalkomplex ebenfalls wiedergefunden.

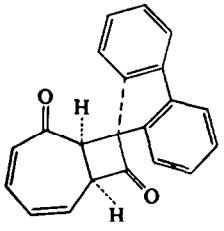
Das höherschmelzende Isomere VII zeigt ebenfalls ein reich strukturiertes IR-Spektrum mit einer sehr intensiven Bande ν 1799/cm im Carbonylbereich, weiterhin ebenfalls im UV ein Absorptionsmaximum bei 290 mμ. An Platin nimmt VII maximal 2 Mole Wasserstoff zu einem Tetrahydroprodukt $C_{21}H_{20}O_2$ vom Schmp. 96–98° auf, enthält also, anscheinend ebenso wie VI, nur zwei hydrierbare Doppelbindungen. Damit kommt auch für VII keine der Lactonstrukturen G, H und I in Frage, die alle drei Doppelbindungen enthalten.

Ein hochauflösendes NMR-Spektrum mit Anwendung der Einstrahltechnik wurde von VII bisher nicht angefertigt. Im 60 MHz NMR-Spektrum von VII mit TMS als internem Standard in Tetrachlorkohlenstoff findet man drei komplexe Multipletts mit folgenden Flächenintensitäten bezogen auf ein Gesamtflächenintegral von 16 Protonen: Bei 7·30 ppm die zehn Phenylprotonen, im Bereich zwischen 5·20 bis 6·90 ppm die vier Vinylprotonen und um ca. 2·68 ppm zwei aliphatische

[9] D. J. Collins, J. J. Hobbs und S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **16**, 1030 (1963); N. S. Bhacca und D. H. Williams, *Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*. Holden-Day (1964).

Protonen. Eine Struktur für VII, die mit den Daten des IR-, UV- und NMR-Spektrums in Einklang steht kann noch nicht gegeben werden. Die Massenspektren von VI und VII (mit einem Atlas CH 4 aufgenommen) zeigen sehr zahlreiche, gemeinsame Fragmente. Am intersivsten ist bei beiden Verbindungen der Molekularpeak mit 300 *m/e*, es folgen *m/e* 272 (verlust von CO), *m/e* 194, 195 (Diphenylketen) und *m/e* 166, 167 (Diphenylmethyl).

Wie Diphenylketen ergibt auch Diphenylenketen mit Tropon ein Cycloaddukt bei Raumtemperatur (VIII) $C_{21}H_{14}O_2$ von Schmp. 145–146°. Die grosse Ähnlichkeit des IR-Spektrums mit demjenigen von VI, zwei intensive Carbonylbanden bei 1669 und 1805/cm, weist auf den gleichen Bau hin, sodass VIII folgende Struktur besitzen dürfte:



EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Umsetzungen wurden unter Reinstickstoff vorgenommen.

8,8-*Diphenyl*-3,4-*benzheptafulven* (IV) Nach den Literaturangaben[4] wurden 1·0 g 4,5-Benztropon[10] und 1·6 g Diphenylketen-Chinolin[5] umgesetzt und aufgearbeitet. Die Reaktion setzte sofort unter Aufschäumen beim Schmelzen der Keten-Chinolin-Verbindung (Schmp. 121°) ein. Wir erhielten 1·35 g (69% d.Th.) lange, leuchtend orangegelbe Nadeln (Äthanol) vom Schmp. 121–122° (Staudinger[4]: 92°; die dort angegebene Luftempfindlichkeit konnten wir nicht feststellen) (Gef: C, 94·33; H, 5·91. $C_{24}H_{16}$ (306·4) Ber: C, 94·08; H, 5·92%). IR-Spektr.(KBr): 3021, 1634, 1592, 1563, 1486, 1443, 1348, 1189, 1156, 1073, 1027, 1001, 991, 981, 971, 951, 929, 905, 883, 870, 811, 799, 768, 760, 708, 696, 675, 664/cm.

4-*Benzhydryliden*-4H-*pyran* (V)—2·5 g γ-Pyron[11] und 6·5 g Diphenylketen-Chinolin lieferten nach Umsetzung[4] und Destillation, Sdp.$_{15}$ 118–119°, ein erstarrendes gelbes Öl, nach Kristallisation aus Äthanol 1·86 g (29% d.Th.) blassgelbe Kriställchen vom Schmp. 87° (Lit.[4] 86°). (Gef: C, 87·70; H, 5·91. $C_{18}H_{14}O$ (246·3), Ber: C, 87·78; H, 5·73%). IR-Spektr.(KBr): 3021, 1667, 1597, 1580, 1490, 1443, 1389, 1271, 1260, 1212, 1181, 1156, 1076, 1039, 1032, 1009, 928, 910, 891, 873, 798, 763, 702, 690/cm.

Tropon-Diphenylketen-Addukt (VI)—2·1 g Tropon[12] wurden mit 3·9 g Diphenylketen in 5 ccm Benzol vereinigt. Nach 1 stdg. Rühren wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der schwach gefärbte Rückstand aus Äthanol umkristallisiert: 5·9 g (98·5% d.Th.) farbloser Kristalle vom Schmp. 108–109°. (Gef: C, 83·95; H, 5·44; $C_{31}H_{16}O_3$ (300·4) Ber: C, 83·98; H, 5·37%.) IR-Spektr. (KBr): 2994, 1799, 1655, 1595, 1578, 1492, 1442, 1374, 1332, 1255, 1236, 1208, 1195, 1166, 1127, 1104, 1034, 999, 962, 949, 924, 907, 877, 832, 777, 766, 743, 705, 700, 685, 660/cm.
UV-Spektr. (Äthanol): λ_{max} 290 mμ, ε 2200.

Hydrierung von Addukt VI—1·5 g VI nahmen in Essigester-Lösung in Gegenwart vorhydrierten Adams-Katalysator innerhalb von 2·5 Stdn. bei 21° 321 ccm Wasserstoff (2·5 Moläquivalente) auf. Nach Filtrieren und Einengen hinterblieb eine farblose, halbfeste Masse, die in sied. Methanol aufgenommen wurde. Beim Abkühlen kristallisierten feine Nadeln, die nach mehrmaligem

[10] J. Thiele und J. Schneider, *Liebigs Ann.* **369**, 287 (1909).

[11a] Chelidonsäure: *Organic Syntheses* Vol 17; p. 40 (1937); daraus

[b] γ-Pyron: R. Willstätter und Pummerer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 3745 (1904).

[12] A. P. Ter Borg, R. van Helden, A. F. Bickel, W. Renold und A. S. Dreiding *Helv. Chim. Acta* **43**, 457 (1960).

Umkristallisieren den Schmp. 135–136° zeigten. (Gef: C, 82·97; H, 6·96, $C_{21}H_{20}O_2$ (304·4) Ber: C, 82·86, H, 6·62%.) IR-Spektr.(KBr): 2916, 2841, 1792, 1770, 1695, 1538, 1493, 1445, 1370, 1342, 1316, 1266, 1228, 1179, 1168, 1130, 1104, 1087, 1051, 1036, 1001, 963, 942, 922, 859, 833, 822, 784, 757, 725, 705, 694, 661/cm.

Beim Einengen der vereinigten, methanolischen Mutterlaugen obiger Tetrahydroverbindung schieden sich Kristalle ab, die nach vielfachem Umkristallisieren aus sehr wenig Methanol bei 92–93° schmolzen. (Gef: C, 82·17; H, 7·28. $C_{21}H_{22}O_2$ (306·4) Ber: C, 82·32; H, 7·24%.) IR-Spektr. (KBr): 2933, 2857, 1760, 1698, 1600, 1582, 1495, 1447, 1368, 1353, 1325, 1268, 1233, 1211, 1188, 1176, 1153, 1131, 1117, 1081, 1066, 1053, 1025, 952, 928, 888, 862, 847, 832, 787, 759, 753, 704, 699, 660, 650/cm.

Umsetzung von Tropon mit Diphenylketen-Chinolin

(a) 2·8 g Tropon und 6·5 g Diphenylketen-Chinolin wurden 3 Stdn. auf 150–160° erhitzt, die dunkelbraune Masse in Äther aufgenommen, von ungelöstem Harz abfiltriert und die Ätherlösung mit verd. Salzsäure, Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Der kristalline Rückstand nach Verdampfen des Äthers wurde, in wenig Benzol gelöst an Silikagel chromatographiert. Aus den Benzol-Eluaten erhielt man 2·7 g (34% d.Th.) Rohprodukt, nach wiederholter Kristallisation aus Äthanol Kristalldrusen vom Schmp. 158·5–159·5°. (Gef. C, 83·96; H, 5·48. $C_{21}H_{16}O_2$ (300·4) Ber: C, 83·98; H, 5·37%.) IR-Spektr.(KBr): 3039, 1799, 1751, 1623, 1610, 1600, 1493, 1447, 1433, 1408, 1393, 1300, 1262, 1226, 1196, 1188, 1167, 1160, 1129, 1080, 1047, 1033, 1001, 982, 962, 948, 910, 890, 814, 779, 758, 749, 722, 694, 665, 653/cm. UV-Spektr. (Äthanol): λ_{max} 290 mμ; ε 3500.

(b) 2·1 g Tropon und 4·9 g Diphenylketen-Chinolin wurden 2 Stdn. auf 125°, 1 Stdn. auf 145° erhitzt und, wie unter (a) aufgearbeitet. Auf eine chromatographische Reinigung konnte verzichtet werden. Das Rohkristallisat zeigte einen breiten Schmelzbereich von 93° bis 140°. Die Trennung in VI und VII gelang mit Hexan, in dem vorwiegend nur VI löslich ist. Die erhaltenen Produkte erwiesen sich in allen Eigenschaften (Schmelzpunkte, IR-Spektren) mit VI bzw. VII als identisch. Gesamtausbeute 5·2 g (87% d.Th.).

Unwandlung von Verbindung VI *in* VII

(c) Verbindung VI (100 mg) 2 Stdn. auf 160° erhitzt, ergaben eine braune Schmelze, die nach Zusatz von Äthanol kristallin erstarrte. Eine Probe in Benzol ergab am Dünnschichtchromatogramm auf Silikagel (nach Besprühen mit Fluoresceinlösung unter der UV-Lampe) nur einen, mit mitgelaufenem VI identischen Fleck. Aus Äthanol kristallisiert, Schmp. 108°.

Verbindung VI (100 mg) unter gleichen Bedingungen mit einigen Tropfen Chinolin erhitzt, zeigte im Dünnschichtchromatogramm zwei Flecken. Durch Kristallisation konnten VI und VII aus der Schmelze isoliert werden.

Hydrierung von Addukt VII. In Essigester gelöst nahmen 0·60 g VII in Gegenwart vorhydrierten Adams-Katalysator innerhalb von 6 Stdn. 80 ccm Wasserstoff, entsprechend knapp 2 Moläquivalenten auf. Aus der filtrierten Essigesterlösung erhielten wir eine bräunliche, halbfeste Masse, die durch Behandlung mit einigen ccm Methanol kristallin wurde. Nach mehrmaligem, verlustreichen Umkristallisieren aus sehr wenig Methanol konnten einige mg farbloser Nadeln von Schmp. 96–98° isoliert werden (noch unrein). (Gef: C, 82·65; H, 6·22. $C_{21}H_{20}O_2$, (304·4) Ber: C, 82·86; H, 6·62%.) IR-Spektr.(KBr): 3021, 2994, 2890, 2890, 2817, 1776, 1761, 1661, 1587, 1484, 1437, 1357, 1297, 1237, 1166, 1122, 1111, 1060, 1042, 1027, 997, 972, 950, 839, 762, 744, 717, 705, 696, 692, 675/cm.

Tropon-Diphenylenketen-Addukt VIII. Zu einer frisch bereiteten Lösung von 3·9 g Diphenylenketen in Äther–Ligroin wurden unter Rühren 2·1 g Tropon in Äther getropft. Unter Aufsieden fiel ein kristallines Produkt aus. Das Lösungsmittelgemisch wurde unter vermindertem Druck verdampft, der braune Rückstand in Benzol aufgenommen, filtriert und das Filtrat eingeengt. Wir erhielten eine hellgelbe, kristalline Substanz beim Behandeln des schmierigen Rückstandes mit Äthanol. Aus Äthanol 3·8 g (63% d.Th.) fast farblose, kristalline Verbindung, vom Schmp. 145–146° die sich im Dünnschichtchromatogramm an Silikagel als einheitlich erwies. (Gef. C, 84·28; H, 4·65. $C_{21}H_{14}O_2$ (298·3) Ber: C, 84·54; H, 4·65%.) IR-Spektr.(KBr): 3030, 1805, 1669, 1634, 1575, 1479, 1451, 1389, 1351, 1304, 1263, 1237, 1175, 1143, 1087, 1056, 1035, 1000, 984, 942, 929, 910, 886, 865, 854, 807, 759, 742, 728, 709, 686, 666/cm.

Der Deutchen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung, Fräulein Anna Heinrich für die sorgfältigen Aufnahmen am 100 MHz Instrument der Varian Associates.