

Von den untersuchten Kationen konnten noch folgende Mengen nachgewiesen werden:

Li<sup>+</sup> 10γ, Na<sup>+</sup> 50γ, K<sup>+</sup> 50γ; Ba<sup>2+</sup> 15γ, Mg<sup>2+</sup> 15γ, Ca<sup>2+</sup> 25γ, Sr<sup>2+</sup> 50γ, Ba<sup>2+</sup> 50γ.

SUMMARY.

An electrochromatographic method for separation and identification of alkali and alkaline earth metals is described. Anions as Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> can be identified in the same step.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

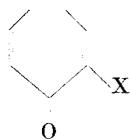
## 95. Untersuchungen in der Benztropylium-Reihe.

### III.<sup>1)</sup> 2,7-Polymethylen-4,5-benztropone

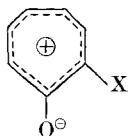
von Else Kloster-Jensen<sup>2)</sup>, N. Tarköy, A. Eschenmoser und E. Heilbronner.

(9. III. 56.)

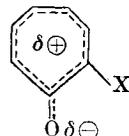
Für das Tropon (Cycloheptatrienon) (I) sowie für Substitutionsprodukte desselben (z. B. das Tropolon (II)) sind unter anderen von *W. v. E. Doering & F. L. Detert*<sup>3)</sup>, *H. J. Dauben & H. J. Ringold*<sup>4)</sup> und von *T. Nozoe*<sup>5)</sup> Formulierungen vorgeschlagen worden [(Ia ↔ Ib); (IIa ↔ IIb) bzw. Ic; IIc], die für das chemische und physiko-chemische Verhalten dieser Verbindungen repräsentativer sind als die klassischen Strukturformeln Ia und IIa allein.



Ia X = H  
IIa X = OH



Ib X = H  
IIb X = OH



Ic X = H  
IIc X = OH

Dabei sind es im wesentlichen drei, für das Troponsystem typische Charakteristika, die durch die Formelschemata (Ia ↔ Ib) bzw. Ic zum Ausdruck gebracht werden sollen:

A) Die relativ zur theoretisch für ein hypothetisches Cycloheptatrienon Ia zu erwartende, beträchtliche Delokalisierungsenergie und

<sup>1)</sup> I. Teil: *W. H. Schaeppi, R. W. Schmid, E. Heilbronner & A. Eschenmoser*, *Helv.* **38**, 1874 (1955); II. Teil: *H. H. Rennhard, E. Heilbronner & A. Eschenmoser*, *Chemistry & Ind.* **1955**, 415.

<sup>2)</sup> Die vorliegende Arbeit ist ein Teil der Dissertation von *Else Kloster-Jensen*, ETH., Zürich 1956 (im Druck).

<sup>3)</sup> *W. v. E. Doering & F. L. Detert*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 876 (1951).

<sup>4)</sup> *H. J. Dauben jr. & H. J. Ringold*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 876 (1951).

<sup>5)</sup> *T. Nozoe*, *Nature* **167**, 1055 (1951).

die dadurch bedingten aromatischen Eigenschaften des Tropons und seiner Derivate<sup>6)</sup>.

B) Die hohe Polarität der Molekel in ihrem Grundzustand<sup>7)</sup>.

C) Die relativ hohe Basizität der Molekel<sup>8)</sup>.

Ihre gemeinsame elektronentheoretische Erklärung finden die unter A), B) und C) angegebenen Charakteristika im Zusammenwirken der hohen Elektronegativität des Carbonyl-Sauerstoffs mit der Tendenz der sieben ringförmig angeordneten  $2p_z$ -AO's des Cycloheptatrienons zur Ausbildung eines eine abgeschlossene Schale darstellenden  $\pi$ -Elektronen-Sextetts. In diesem Sinne sind das Tropon I und das Tropolon II als Oxyde des Tropylium-Kations III aufzufassen<sup>8)</sup>, was durch die zitierten Formulierungen (Ia  $\longleftrightarrow$  Ib) (II a  $\longleftrightarrow$  II b), I c und II c zum Ausdruck gebracht wird.



III

Ausserdem wird implizite angenommen, dass die Gewichte  $g_{Ib}$  und  $g_{IIb}$  der als Sammelstruktur zu bezeichnenden Formeln Ib und II b von ähnlicher Grössenordnung sind wie die Gewichte  $g_{Ia}$  und  $g_{IIa}$  der klassischen Grenzformeln Ia und II a.

In diesem Zusammenhang schien es von Interesse, zu untersuchen, ob in den Benzhomologen von I, nämlich im 2,3-Benztropon (IV), im 3,4-Benztropon (V) und im 4,5-Benztropon (VI), durch den Benzolring bedingte Effekte auftreten, die Rückschlüsse auf die Struktur der Grundsysteme III und I erlauben würden<sup>9)</sup>. Diese Verbindungen wären in Analogie zur obigen Betrachtungsweise Abkömmlinge des Benzotropylium-Kations (VII)<sup>1)</sup>, die dann entsprechend als IV a  $\longleftrightarrow$  IV b  $\longleftrightarrow$  IV c, Va  $\longleftrightarrow$  Vb und als VI a  $\longleftrightarrow$  VI b  $\longleftrightarrow$  VI c zu formulieren wären.

Dabei ist vor allem das die chemischen und physiko-chemischen Eigenschaften determinierende Verhältnis der Gewichte  $g_{IVa}$ ,  $g_{IVb}$ ,

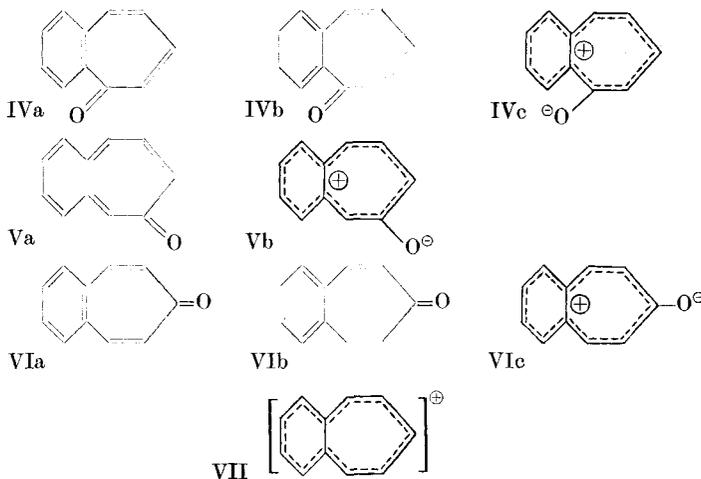
<sup>6)</sup> Delokalisierungsenergie des Tropolons: 29 kcal/Mol. (*G. R. Nicholson*, zitiert in: *J. W. Cook, A. R. Gibb, R. A. Raphael & A. R. Somerville*, *J. chem. Soc.* **1951**, 503); 36 kcal/Mol. (*W. N. Hubbard, C. Katz, G. B. Guthrie & G. Waddington*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4456 (1952)).

<sup>7)</sup> Dipolmoment des Tropons: 4,17 D (*Y. Kurita, S. Seto, T. Nozoe & M. Kubo*, *Bull. Soc. Chim. Japan* **26**, 272 (1953); *T. Nozoe, T. Mukai, K. Takase, I. Murata & K. Matsumoto*, *Proc. Japan Acad. Sci.* **29**, 452 (1953)); 4,30 D (*A. Di Giacomo & C. P. Smyth*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4411 (1952)). Parallel zur hohen Polarität des Tropons geht auch der niedrige Doppelbindungscharakter seiner Carbonyl-Gruppe, der die tiefe Schwingungsfrequenz  $\tilde{\nu}_{CO} = 1638 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1582 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. weiter unten) entspricht<sup>8)</sup>. Vgl. Carbonyl-Schwingungsfrequenz im Cycloheptanon  $\tilde{\nu}_{CO} = 1699 \text{ cm}^{-1}$ , *G. P. Scott & D. S. Tarbell*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 240 (1950).

<sup>8)</sup> *W. v. E. Doering & L. H. Knox*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3203 (1954).

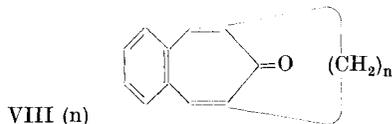
<sup>9)</sup> Vgl. z. B. *G. L. Buchanan*, *Chemistry & Ind.* **1952**, 855.

$g_{IVc}$ ;  $g_{Va}$ ,  $g_{Vb}$ , und  $g_{VIa}$ ,  $g_{VIb}$ ,  $g_{VIc}$  der Grenzformeln und Sammelstrukturen von Interesse. So besteht beispielsweise für das 4,5-Benzotropone *a priori* die Möglichkeit, dass es durch Ausbildung eines stabilen  $\pi$ -Elektronensextetts am Benzolkern ( $g_{VIa} \approx g_{VIb} \gg g_{VIc}$ ) zu einem hohen Doppelbindungscharakter (Lokalisierung) der  $\pi$ -Bindungen zwischen den Stellungen 2 und 3 bzw. 6 und 7 und damit zu einem entsprechenden Verlust an Aromatizität und der dadurch bedingten tropenoiden Eigenschaften des Siebenrings kommt<sup>10</sup>.



Es wurde deshalb versucht, experimentelle Daten zu sammeln, die geeignet sind, Hinweise auf die relative Beteiligung der Grenzstrukturen IVa, IVb, IVc einerseits, Va und Vb andererseits sowie der Grenzstrukturen VIa, VIb und VIc an der Mesomerie der betreffenden Verbindungen zu geben.

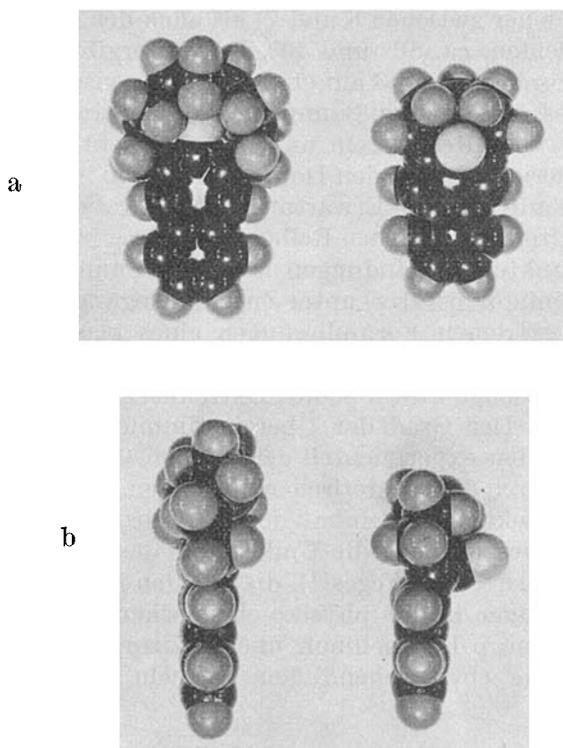
Zu diesem Zweck wurde unter anderem in Anlehnung an die grundlegenden Arbeiten von V. Prelog und Mitarbeitern<sup>11</sup>) die Abhängigkeit der physiko-chemischen Eigenschaften der leicht zugänglichen 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropone in Funktion der durch die Überbrückung der Stellungen 2 und 7 mittels Polymethylenketten variabler Gliederzahlen (vgl. Formel VIII (n)) hervorgerufenen Deformation der Molekel untersucht.



<sup>10</sup>) Vgl. z. B. die starke Lokalisierung der Doppelbindung in Stellung 9, 10 beim Phenanthren.

<sup>11</sup>) R. Heck & V. Prelog, *Helv.* **38**, 1541 (1955), 67. Mitteilung zur Kenntnis des Kohlenstoffringes sowie alle vorangehenden Arbeiten, insbesondere: V. Prelog, *J. chem. Soc.* **1950**, 420.

Das Ausmass und die Art der durch die Überbrückung zu erwartenden Verformung des mesomeren Systems lässt sich anhand von *Stuart-Hirschfelder-Modellen* qualitativ abschätzen<sup>12)</sup>. Im folgenden (Fig. 1) ist jeweils die Aufsicht (a) und Seitenansicht (b) des 2,7-Nonamethylen-4,5-benztropon (links) und des 2,7-Pentamethylen-4,5-benztropon-Molekelmodells (rechts) abgebildet.



2,7-Nonamethylen- 2,7-Pentamethylen-  
4,5-benztropon 4,5-benztropon

Fig. 1.

Für die erstere Molekel ergibt sich bei einer ausgeprägten O-innen-Konstellation des Carbonylsauerstoffs<sup>11)</sup> die Möglichkeit der Erhaltung der Koplanarität sämtlicher am  $\pi$ -Elektronensystem beteiligten Kohlenstoffzentren. Beim 2,7-Pentamethylen-4,5-benztropon hingegen lässt sich ein im klassischen Sinne spannungsfreies Modell nur bei deutlicher Verbiegung des Siebenringes erreichen, wie vor allem aus

<sup>12)</sup> Die so aus den Modellbetrachtungen sich ergebenden Folgerungen sind hier ausser mit den üblichen Fehlern (willkürliche Fixierung der *van der Waals*-Radien, Atomabstände und Valenzwinkel) auch noch mit jenen behaftet, die sich aus der ungenauen Kenntnis der Geometrie des Benztropon-Systems ergeben.

der Seitenansicht b ersichtlich ist. Diese Verbiegung forciert die Carbonylgruppe in eine auf der Benzolring-Ebene angenähert senkrecht stehende Richtung, die im Falle des 2,7-Tetramethylen-4,5-benzotropions VIII(4) (für welches sich ein *Stuart-Hirschfelder*-Modell gerade nicht mehr konstruieren lässt) noch ausgeprägter sein dürfte. Der Verdrehungswinkel der  $2p_z$ -AO's 1 und 2, bzw. 3 und 4 gegeneinander beträgt unter der Annahme, dass sowohl die Doppelbindung zwischen 2 und 3 (analog jener zwischen 6 und 7) als auch der Benzolring keine Deformation erleiden, ca.  $80^\circ$  und  $40^\circ$ . Daraus ergibt sich ein Abfall des Overlaps zwischen 2 und 3 auf etwa  $1/30$  und zwischen 4 und 5 auf etwa  $1/4$ , so dass eine fast vollkommene konjugative Trennung der Carbonylgruppe vom Restsystem und eine beträchtliche Einschränkung der Mesomerie zwischen den Doppelbindungen in 2,3 und 6,7 mit dem Benzolkern auftritt. Die Erwartungswerte für die physiko-chemischen Eigenschaften einer solchen Reihe von in ihrer Mesomerie zunehmend eingeschränkten Verbindungen lassen sich nun qualitativ (und zum Teil auch semiquantitativ) unter Zugrundelegung der zur Diskussion stehenden extremen Formulierungen eines klassischen Modells ( $g_{VIa} \approx g_{VIb} \gg g_{VIc}$ ) und eines extrem polarisierten Modells ( $g_{VIc} \gg g_{VIa}, g_{VIb}$ ) oder einer zwischen diesen beiden Extremen stehenden Formulierung voraussagen. Der Grad der Übereinstimmung zwischen diesen Voraussagen und den experimentell gefundenen Grössen ergibt dann im Rahmen der durch die theoretischen Methoden gesteckten Grenzen ein Bild für den Elektronen-Feinbau des 4,5-Benzotropion-Systems. Es bedeutet dies im wesentlichen die Umkehrung des von *V. Prelog* und Mitarbeitern beschrittenen Weges<sup>11)</sup>, die aus den in ihrem Fall genau deutbaren Änderungen in den physiko-chemischen Eigenschaften der mesomeren Systeme p-Benzochinon und p-Nitrophenol, die bei der meta-Überbrückung entsprechend den Formeln auftreten, auf das



energetische Verhalten der Polymethylen-Ringe Schlüsse zogen. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Arbeiten von *R. Huisgen* und Mitarbeitern<sup>13)</sup> sowie auf die Arbeit von *C. F. H. Allen & J. A. VanAllan*<sup>14)</sup> verwiesen.

#### Zusammenstellung der Resultate.

Die in Tab. I, Kolonne 1, gemeinsam mit dem 4,5-Benzotropion (VI) und dem 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropion (XI) zusammengestellten 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropone VIII(n) ( $n = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13$ ) wurden entsprechend dem folgenden Formelschema nach der von

<sup>13)</sup> *R. Huisgen & W. Rapp*, Chem. Ber. **85**, 826 (1952) und nachfolgende Arbeiten.

<sup>14)</sup> *C. F. H. Allen & J. A. VanAllan*, J. organ. Chemistry **18**, 882 (1953).

**Tabella I.**

	① Verbindung	② Smp.	③ IR.-Wellenzahlen gemessen in					
			Nujol		Chloroform <sup>17)</sup>		Kaliumbromid	
			<sup>16)</sup> $\tilde{\nu}_{\text{CO}} (?)$	<sup>16)</sup> $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}} (?)$	<sup>16)</sup> $\tilde{\nu}_{\text{CO}} (?)$	<sup>16)</sup> $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}} (?)$	<sup>16)</sup> $\tilde{\nu}_{\text{CO}} (?)$	<sup>16)</sup> $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}} (?)$
VI	4,5-Benzotropon . . . . .	71,5—72,5	1590	1624	1590	1633		
XI	2,7-Dimethyl-4,5-benzotropon . . . . .	86,5—87,0	1596	(1616)	1591	(1625)		
VIII (4)	2,7-Tetramethylen-4,5-benzotropon . . . . .	168,5—169,5	1724	(1617)	1727	(1623)	1717	1615
VIII (5)	2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropon . . . . .	133,0—133,5	1679	(1618)	1685	(1624)	1678	1622
VIII (6)	2,7-Hexamethylen-4,5-benzotropon . . . . .	97,8—98,8	1651	(1622)	1656	(1611)	1647	1625
VIII (7)	2,7-Heptamethylen-4,5-benzotropon . . . . .	110,5—111,5	1609	1623	1634		1623	1610
VIII (8)	2,7-Octamethylen-4,5-benzotropon . . . . .	126,0—127,5	1604	1616	<sup>18)</sup>	<sup>18)</sup>	<sup>18)</sup>	<sup>18)</sup>
VIII (9)	2,7-Nonamethylen-4,5-benzotropon . . . . .	116,5—117,0	1611	1623	1608	(1625)	1605	1620
VIII (12)	2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotropon . . . . .	65,0—66,0	1590	(1615)	1593	(1615)	1590	1615
VIII (13)	2,7-Tridecamethylen-4,5-benzotropon . . . . .	64,5—65,0	1602	(1619)	1598	(1625)	1605	1622

<sup>16)</sup> Alle Werte sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Fettgedruckte Zahlen beziehen sich auf starke Banden, Zahlen in Klammern auf schwache Banden.

<sup>17)</sup> Vgl. Dissertation R. Schmid, ETH., Zürich 1955.

<sup>18)</sup> Konnte wegen Materialmangel nicht bestimmt werden (vgl. Exp. Teil).

*J. Thiele*<sup>15)</sup> für 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropen angegebenen Methode, durch alkalische Kondensation von Phtalaldehyd mit den entsprechenden  $(n+3)$ -gliedrigen Cyclanonen IX $(n+3)$  erhalten, die uns von Herrn Prof. *V. Prelog* in grosszügiger Weise zur Verfügung gestellt worden waren, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen wollen. Dabei bildete sich für  $n = 7, 9, 12$  und  $13$  das entsprechende 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropen direkt, wäh-

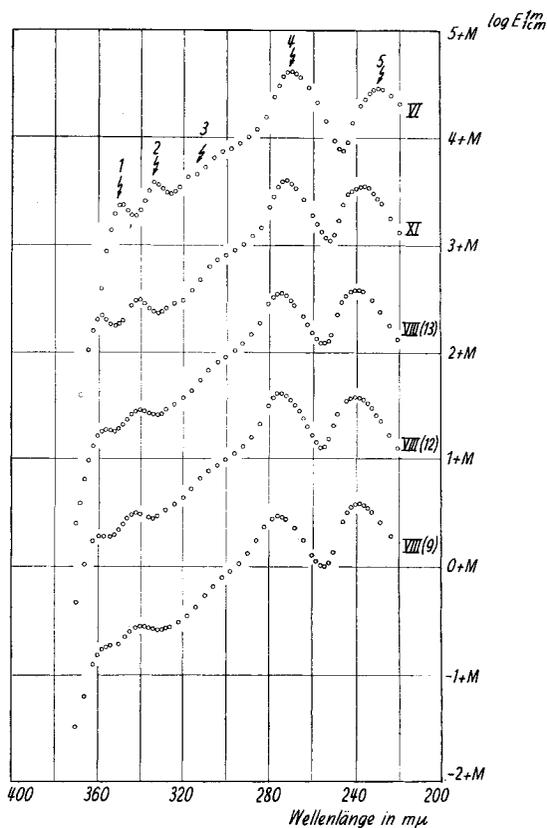


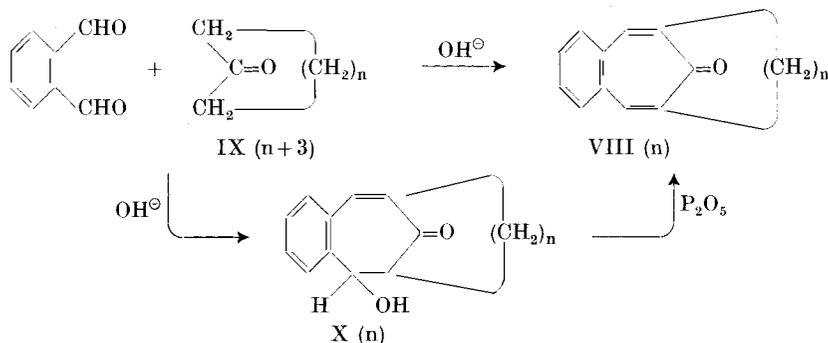
Fig. 2.

Absorptionsspektren von 4,5-Benzotropen (VI), 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropen (XI) und den 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropen VIII (13), VIII (12), VIII (9) in Feinsprit (die angegebenen Spektren sind gegeneinander, entsprechend dem Parameter M, um je eine Einheit in  $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$  verschoben).

Spektrum: VI	Parameter: M = 0
XI	M = 1
VIII (13)	M = 2
VIII (12)	M = 3
VIII (9)	M = 4

<sup>15)</sup> *J. Thiele & E. Weitz*, Liebigs Ann. Chem. **377**, 1 (1910).

rend für  $n = 4, 5, 6$  und  $8$  sich zuerst ein Hydroxyketon der Formel X ( $n$ ) bildete, das dann bei der Behandlung mit Phosphorpentoxyd unter Wasserabspaltung in das gewünschte 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropion überging.



Die Zuordnung der Formel VIII (4) zum so erhaltenen Kondensationsprodukt  $C_{15}H_{14}O$  von Phtalaldehyd mit Cycloheptanon XI (7) stützt sich im wesentlichen auf die Tatsache, dass sich die physiko-chemischen Eigenschaften dieser Verbindung folgerichtig aus den Daten der Verbindungen VIII ( $n$ ) mit  $n > 4$  extrapolieren lassen.

**Tabelle II.**

Ultraviolett-Absorptionsspektren.

Wellenlängen in  $m\mu$ . Werte in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen.

Lösungsmittel: Feinsprit.

Ver- bindung	①		②		③		④		⑤	
	$\lambda_{max}$	$\log E_{1cm}^{1m}$								
VI	349	3,38	334	3,58	(317) (304)	(3,64) (3,85)	270	4,62	230	4,58
XI	358	3,35	340	3,50	(323) (302)	(3,46) (3,89)	272	4,61	236	4,55
VIII (4)			?	?			?	?	226	4,64
VIII (5)			(320)	(3,10)			278	3,86	228	4,62
VIII (6)			(330)	(3,28)			280	4,12	232	4,63
VIII (7)	(350)	(3,27)	336	3,41	(300)	(3,87)	278	4,28	236	4,58
VIII (8)	(354)	(3,21)	340	3,39	(300)	(3,85)	274	4,34	236	4,54
VIII (9)	(354)	(3,28)	339	3,45	(303)	(3,88)	276	4,47	238	4,58
VIII (12)	358	3,28	342	3,40	(326) (303)	(3,61) (4,10)	276	4,50	239	4,57
VIII (13)	356	3,29	340	3,47	(325) (304)	(3,50) (3,89)	274	4,56	238	4,59

Von den physiko-chemischen Eigenschaften sollen in der vorliegenden Arbeit vor allem die Absorptionsspektren im ultravioletten

Spektralbereich (220  $m\mu$  bis 400  $m\mu$ ) besprochen werden. In Fig. 2 und 3 sind die an Feinspritzlösungen aufgenommenen Absorptionsspektren sämtlicher in Tab. I aufgeführten Verbindungen dargestellt. Die charakteristischen Grössen  $\lambda_{\max}$  und  $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$  finden sich in Tab. II.

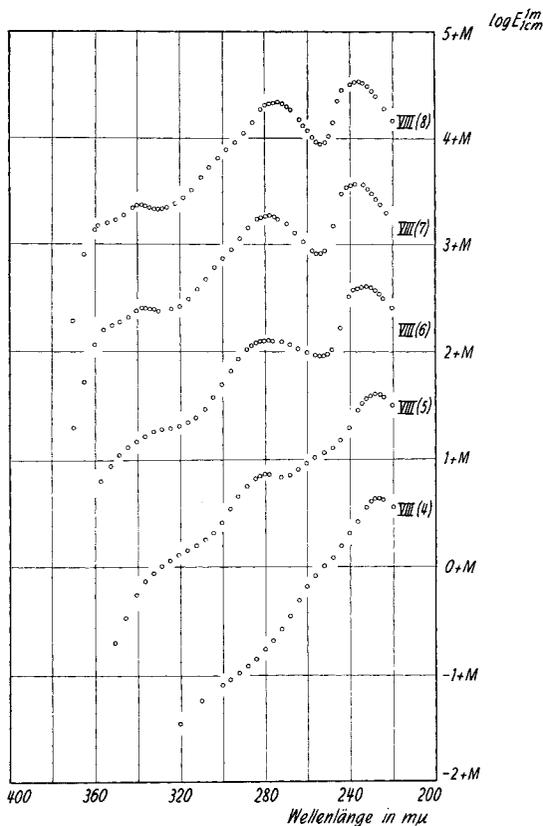


Fig. 3.

Absorptionsspektren der 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropone VIII (8), VIII (7), VIII (6), VIII (5) und VIII (4) in Feinsprit (die angegebenen Spektren sind gegeneinander, entsprechend dem Parameter M, um je eine Einheit in  $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$  verschoben).

Spektrum: VIII (8)	Parameter: M = 0
VIII (7)	M = 1
VIII (6)	M = 2
VIII (5)	M = 3
VIII (4)	M = 4

Ausserdem wurden von VI, XI, VIII (5) und VIII (13) Absorptionsspektren in den Lösungsmitteln Cyclohexan, Ameisensäure (96-proz.) und in wässriger Schwefelsäure (60-proz.) aufgenommen. Die ent-

Tabelle III.

Ultraviolett-Absorptionsspektren.  
Wellenlängen in  $m\mu$ . Werte in Klammern beziehen sich auf Schulterstellen.

Ver- bindung	Lösungsmittel	①		②		③		④		⑤		Fig.
		$\lambda_{\max}$	$\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$									
VI	Cyclohexan	342	3,10	326	3,37	(312)	(3,52)	264	4,52	234	4,53	3
	Feinsprit	349	3,38	334	3,58	(317)	(3,64)	270	4,62	230	4,47	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60-proz.	(357)	(3,81)	346	3,84			284	4,80	228	4,29	
XI	Cyclohexan	352	3,14	336	3,38			270	4,54	240	4,61	4
	Feinsprit	358	3,35	340	3,50	(323)	(3,46)	272	4,61	236	4,55	
	Benzol	352	3,21	336	3,43			288	4,86	240	4,33	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60-proz.	(363)	(3,71)	354	3,74			286	4,74			
	Ameisensäure 96-proz.	362	3,69	352	3,69							
VIII (13)	Cyclohexan	(350)	(3,07)	336	3,33			272	4,51	242	4,62	5
	Feinsprit	356	3,29	340	3,47	(325)	(3,50)	274	4,56	238	4,59	
	Ameisensäure 96-proz.	362	3,46	346	3,54	(329)	(3,44)	280	4,57			
VIII (5)	Cyclohexan	(310– 320)	(2,85– 3,00)	(270– 274)	(3,95)	(250– 255)	(4,10– 4,15)			230	4,65	6
	Feinsprit	(315– 325)	(3,05– 3,15)					278	3,86	228	4,62	
	Ameisensäure 96-proz.	(320– 325)	(3,26– 3,28)					284	3,86			
X (5)	Feinsprit							277	3,64	232	4,10	6

sprechenden Daten sind in den Fig. 4, 5, 6 und 7 und in der Tab. III vereinigt<sup>19)</sup>.

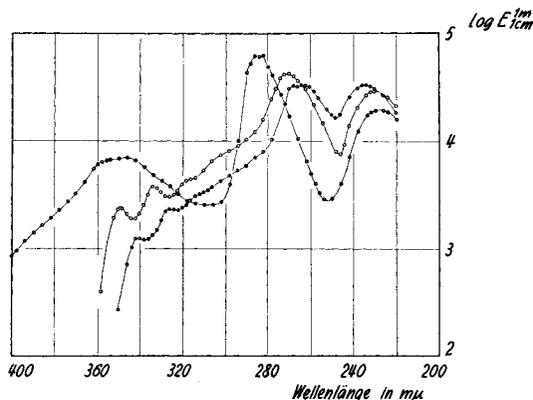


Fig. 4.

Absorptionsspektren von 4,5-Benzotropin VI in Cyclohexan (○—○—○), Feinsprit (○—○—○) 60-proz. Schwefelsäure (○—○—○).

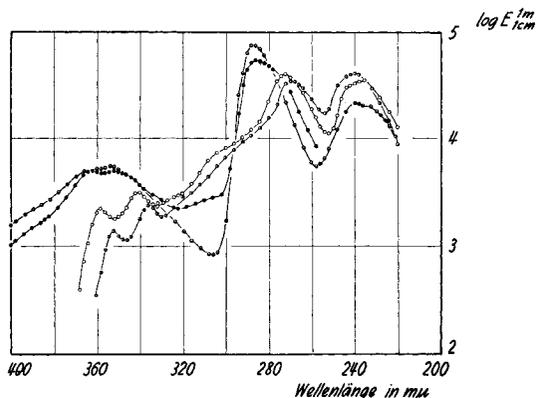


Fig. 5.

Absorptionsspektren des 2,7-Dimethyl-4,5-benzotrons (XI) in Cyclohexan (○—○—○), Feinsprit (○—○—○), 96-proz. Ameisensäure (●—●—●), 60-proz. Schwefelsäure (○—○—○).

Neben den Infrarot-Spektren, die mit einem *Perkin-Elmer*-Double-Beam-Spektrophotometer, Modell PE-21 in KBr aufgenommen wurden, wurde der Bereich von  $1550\text{ cm}^{-1}$  bis  $1750\text{ cm}^{-1}$  ausserdem in den Lösungsmitteln Nujol und Chloroform auf einem *Perkin-Elmer* Single-Beam Spektrophotometer ausgemessen. Die für die Verbin-

<sup>19)</sup> Die UV.-Absorptionsspektren wurden auf einem *Beckman*-DU-Spektrophotometer bestimmt. Alle Spektren wurden im Doppel ausgeführt. Die Wellenlängen sind durchwegs in  $m\mu$ , die Intensitäten in Einheiten von  $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} = \log D - \log C - \log L$  angegeben ( $D$  = optische Dichte =  $\log J_0/J$ ,  $C$  = Konz. in Mol/l,  $L$  = Schichtdicke in cm). Die Fehler in den Wellenlängen  $\lambda_{\text{max}}$  betragen  $\pm 1/2 m\mu$  und in  $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} \pm 0.05$  Einheiten.

dungen der Tab. I in diesem Bereich beobachteten Banden und ihre versuchsweise Zuordnung sind in der gleichen Tabelle unter Ziffer 3 vereinigt.

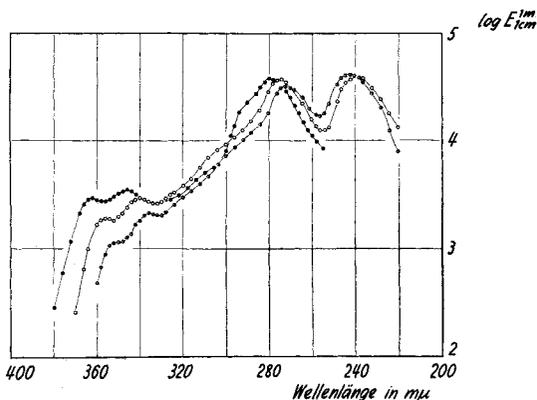


Fig. 6.

Absorptionsspektren des 2,7-Tridecamethylen-4,5-benzotropons VIII (13) in Cyclohexan (○—○—○), Feinsprit (○—○—○), 96-proz. Ameisensäure (●—●—●).

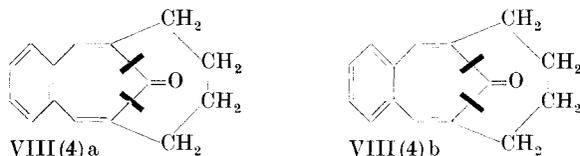
### Diskussion der Resultate.

UV.-Spektren. Aus Fig. 2 und Tab. II ist ersichtlich, dass sich, wie ein Vergleich von VI und XI zeigt, Alkylsubstitution in den Stellungen 2 und 7 des 4,5-Benzotropons bathochrom auf die langwelligste Absorptionsbande (Maxima ① und ②) auswirkt. Da bei Verbindungen, die als Substitutionsprodukte nicht alternierender Systeme (hier des Benzotropylium-Kations VII) aufzufassen sind, diese durch Alkylsubstitution hervorgerufene bathochrome Verschiebung nur für ganz bestimmte Stellungen in der Molekel – und nicht wie bei Derivaten alternierender Aromaten für alle Stellungen – auftritt, ist es angebracht, darauf hinzuweisen, dass die hier beobachtete bathochrome, durch Alkylsubstitution in den Stellen 2 und 7 hervorgebrachte Verschiebung von ca. 8 m $\mu$  den theoretischen Voraussagen entspricht. Ersatz der beiden Methylgruppen in XI durch eine n-gliedrige Polymethylen-Kette ergibt für hohe n solange keinen zusätzlichen Effekt, als die Koplanarität des Benzotropylium-Systems durch die Überbrückung der Stellen 2 und 7 nicht gestört wird. Einzig eine unwesentliche Glättung der Maxima kann mit abnehmendem n beobachtet werden (n = 13 bis 8).

Für n  $\leq$  7 nimmt die Intensität der Maxima ①, ② und ④ stark ab ( $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$  von 3,3 auf ca. 2 für Maxima ① und ②,  $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$  von 4,6 auf ca. 3,5 für Maximum ④), während das kurzwellige Maximum ③ im wesentlichen unverändert erhalten bleibt und eine minime hypsochrome Verschiebung erleidet.

Qualitativ ist das spektroskopische Verhalten in Funktion des Parameters  $n$  in guter Übereinstimmung mit der Annahme, dass Sammelstrukturen vom Typus VIc wesentlich am Grundzustand und am ersten angeregten Zustand beteiligt sind, da gerade das ihnen zuzuordnende Gewicht auf Verbiegungen des Benzotropylium-Systems besonders empfindlich reagiert. (Auf eine eingehendere Diskussion, insbesondere der Polarisationsrichtung der den einzelnen Banden zuzuordnenden Übergänge soll in einer späteren Arbeit zurückgekommen werden.)

Für die Verbindung VIII (4) steht zu erwarten, dass sie im wesentlichen das Absorptionsspektrum eines Benz-cycloheptatrienon-Systems aufweist, dessen Carbonylgruppe, entsprechend der Formulierung VIII (4)a  $\longleftrightarrow$  VIII (4)b, vom Rest des Systems konjugativ abgetrennt ist<sup>20)</sup> und bei dem die Konjugation der Doppelbindungen in Stellung 2,3 und 6,7 mit dem Benzolkern ebenfalls, soweit sich dies am Molekelmodell beurteilen lässt, teilweise eingeschränkt ist. Mit dieser Erwartung steht das Spektrum VIII (4) der Fig. 3 nicht im Widerspruch.



Einen weiteren Hinweis auf den Beitrag der polaren Sammelstruktur VIc zur Formulierung des 4,5-Benztropons gewinnt man durch die Betrachtung der Lösungsmittelabhängigkeit des UV.-Spektrums der Verbindungen VI, XI, VIII (13) und VIII (5).

Wie Fig. 4 und 5 sowie Tab. III zeigen, tritt beim Übergang vom Lösungsmittel Cyclohexan zum Lösungsmittel Feinsprit eine beträchtliche Intensivierung der Absorption im Gebiete 260  $m\mu$  bis 360  $m\mu$  um einen Faktor 1,5 (entsprechend  $\Delta \log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} \approx 0,2$ ) sowie eine bathochrome Verschiebung der Maxima ①, ② und ④ um ca. 7  $m\mu$  auf. Diese Veränderung ist wohl vor allem auf die erhöhte Dielektrizitätskonstante des Mediums (DK(Cyclohexan)  $\approx 2$ , DK(Feinsprit)  $\approx 26$ ) und der damit verbundenen Vergrößerung der Gewichte  $g_{\text{VIc}}$  der nun energetisch günstigeren Sammelstruktur VIc sowohl für die Beschreibung des Grundzustandes als auch der angeregten Zustände zurückzuführen<sup>21)</sup>. Den gleichen Effekt beim Übergang von Cyclohexan zu

<sup>20)</sup> Die kurzen, auf den Bindungen 1,2 und 1,7 der Formeln VIII(4)a und VIII(4)b senkrecht stehenden Striche sollen Konjugationsbarrieren symbolisieren. Vgl. *W. v. E. Doering & L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5683 (1952).

<sup>21)</sup> Eine detailliertere Diskussion der Absorptionsspektren soll an anderer Stelle erfolgen, da auf dem hier verwendeten qualitativen Niveau, abgesehen von den energetischen Verhältnissen, insbesondere die Symmetriebedingungen der spektralen Übergänge nicht berücksichtigt werden können.

Feinsprit zeigen XI (siehe Fig. 5), VIII (13) (siehe Fig. 6) und VIII (5) (siehe Fig. 7).

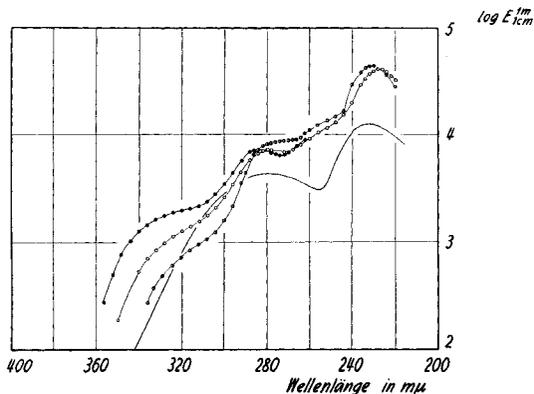
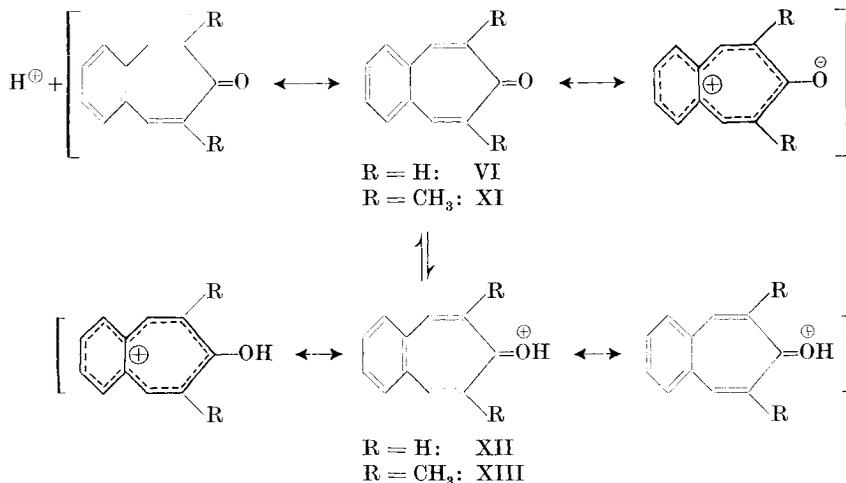


Fig. 7.

Absorptionsspektren des 2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropons VIII (5) in Cyclohexan (○—○—○), Feinsprit (○—○—○), 96-proz. Ameisensäure (●—●—●) und des Hydroxy-ketons X (5) in Feinsprit (——).

Die Spektren der Verbindungen VI und XI in stark sauren Medien (Schwefelsäure 60-proz., Ameisensäure 96-proz.) sind sehr gut mit der plausiblen Annahme vereinbar, dass in ihnen Addition eines Protons entsprechend  $VI + H^{\oplus} \rightleftharpoons XII$  bzw.  $XI + H^{\oplus} \rightleftharpoons XIII$  unter Ausbildung eines 5-Hydroxy-benzotropylium-Kations (XII) bzw. eines 4,6-Dimethyl-5-hydroxy-benzotropylium-Kations (XIII) eintritt, deren UV.-Absorptionsspektren in Fig. 4 und 5 angegeben sind.



Diese Spektren unterscheiden sich deutlich von jenen der Benzotrone, aus denen sich die konjugaten Säuren XII und XIII gebildet

haben, und weisen gegenüber dem Absorptionsspektrum der Grundverbindung VII<sup>1</sup>) jene Verschiebungen auf, die sich aus theoretischen Gründen für sie erwarten lassen. Die nur geringfügigen Veränderungen, die die UV.-Spektren von XII und XIII erleiden, wenn man das Lösungsmittel 96-proz. Ameisensäure (DK  $\approx$  58) durch 60-proz. Schwefelsäure (DK  $\approx$  85) ersetzt, ist durch den ausgesprochen aromatischen Charakter der Hydroxy-benzotropylium-Kationen XII und XIII bedingt.

Es ist nun von speziellem Interesse, dass VIII (13) nicht in die XII bzw. XIII entsprechende konjugate Säure übergeht, wenn man es in 96-proz. Ameisensäure löst (in 60-proz. Schwefelsäure ist VIII (13) nicht löslich), obschon es als dialkylsubstituiertes VI basischer als dieses sein sollte. Es lässt sich einzig die gegenüber dem UV.-Spektrum in Feinsprit (DK  $\approx$  26) durch die weiterhin erhöhte Dielektrizitätskonstante (DK(96-proz. Ameisensäure)  $\approx$  58) bedingte Intensitätszunahme der langwelligsten Bande um einen weiteren Faktor 1,5 beobachten. Eine mögliche Erklärung dieser relativ zu VI verringerten Basizität von VIII (13) kann in der sterischen Hinderung der Solvation der zu VIII (13) konjugaten Säure liegen, indem sich diese Hinderung vor allem auf den Beitrag jener mesomeren Grenzstrukturen auswirkt, die am Beispiel der konjugaten Säuren XII und XIII als XIIb, XIIc, XIIIb und XIIIc bezeichnet wurden.

Das Ausbleiben des Überganges der Verbindung VIII (5) in die zu ihr konjugaten Säure (vgl. Fig. 7) ist durch die starke Verwerfung der Molekel und die damit verbundene Unmöglichkeit zur Ausbildung eines Hydroxy-benzotropylium-Kations genügender Stabilität bedingt.

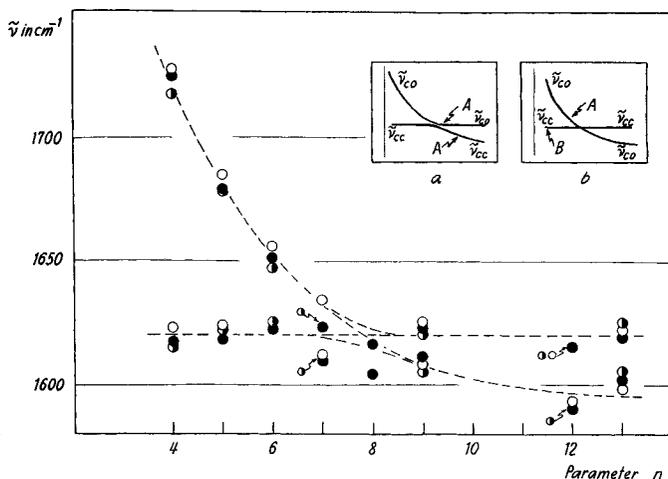


Fig. 8.

Schwingungsfrequenzen im infraroten Spektralbereich. Aufgenommen in Nujol ●, Chloroform ○ und in Kaliumbromid ○. Messpunkte, die durch andere verdeckt sind, wurden durch kleine, geschwungene Pfeile markiert.

I.R.-Spektren. Die in der Tab. I zusammengefassten Wellenzahlen der prominenten Banden im Gebiet zwischen  $1730\text{ cm}^{-1}$  und  $1580\text{ cm}^{-1}$  sind in der Fig. 8 als Funktion des Parameters  $n$  der Formeln VIII (n) dargestellt.

Im betreffenden Gebiet lassen sich jeweils zwei Banden beobachten, von denen die eine, intensivere mit wachsendem  $n$  sich kontinuierlich von  $\tilde{\nu} \approx 1720\text{ cm}^{-1}$  bis  $\tilde{\nu} \approx 1595\text{ cm}^{-1}$  verschiebt, während die andere, weniger intensive Bande bei ungefähr  $\tilde{\nu} = 1620\text{ cm}^{-1}$  stationär bleibt. Die beiden Banden in der Gegend von  $1595\text{ cm}^{-1}$  und  $1620\text{ cm}^{-1}$  finden sich auch bei VI, XI und auch bei I wieder<sup>3)22)</sup>.

Die Zuordnung der höherfrequenten Bande der Verbindungen VIII (n) mit  $n = 4, 5, 6$  und  $7$  zur Streckschwingung der Carbonylgruppe ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ) ist eindeutig. Ihre Frequenz nimmt mit wachsendem  $n$  ab, was sich zwanglos durch das wachsende Gewicht der Sammelstruktur VIc und der damit verknüpften Abnahme des Doppelbindungs-Charakters der Carbonylgruppe erklären lässt. Die niedrigerfrequente Schwingung bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  ist der Streckschwingung der aromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ( $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$ ) zuzuordnen.

Während, wie betont, diese Zuordnung für die Fälle  $n = 4, 5, 6$  und  $7$  eindeutig ist, besteht für die Beurteilung der Zugehörigkeit der beiden starken Banden zu den betreffenden Schwingungen für  $n \geq 8$  eine gewisse Schwierigkeit.

Der Symmetrietypus A der Carbonylschwingung ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ) ist durch die Lage der Carbonylgruppe auf der zweizähligen Achse, bzw. der Symmetrieebene der 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropone (deren *Stuart-Hirschfelder*-Modelle die höchstmögliche Symmetrie  $C_2$  für  $n$  gerade und  $C_s$  für  $n$  ungerade aufweisen) gegeben. Der Symmetrietypus der  $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$ -Schwingung ist hingegen nicht eindeutig festlegbar, so dass die folgenden beiden Fälle zu unterscheiden sind:

Gehört  $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$  gleich wie  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  zum Symmetrietypus A, so kommt es zwischen den beiden Frequenzen zu einer in Fig. 8a schematisch dargestellten Resonanzabstossung. Diese hat zur Folge, dass man in VIII (12) und VIII (13) und damit auch in VI, XI und I stets die höherfrequente Bande als  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  und die niedrigerfrequente als  $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$  bezeichnen kann. Dass dabei im Gebiet der Resonanzabstossung ( $n = 8, 9, 10$ ) ein Intensitätswechsel zwischen den beiden Banden zustande kommt, kann nicht als Argument gegen eine solche Zuordnung gelten, da bei Resonanzabstossung sogar inaktive Schwingungen durch aktive Schwingungen des gleichen Symmetrietypus aktiviert werden können<sup>23)</sup>.

Gehört hingegen  $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$  zum Symmetrietypus B, so kreuzen sich die beiden Frequenzkurven entsprechend dem Schema der Fig. 8b, in

<sup>22)</sup> Vgl. Dissertation *H. H. Rennhard*, ETH., Zürich 1955.

<sup>23)</sup> Vgl. dazu *H. Primas & Hs. H. Günthard*, Helv. **38**, 1254 (1955).

welchem Falle dann für grosse  $n$ -Werte die niedrigerfrequente Schwingung als  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  und die höherfrequente als  $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$  zu bezeichnen ist. Damit sind dann auch  $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$  und  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$  der Verbindungen VI, XI und I respektive der höheren und der niedrigeren Frequenz zuzuordnen.

Ein eindeutiger Entscheid zwischen diesen beiden Möglichkeiten lässt sich anhand des vorliegenden experimentellen Materials nicht fällen, doch können die folgenden Bemerkungen angeführt werden, die auf eine eventuelle Zugehörigkeit der Schwingung  $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$  zum Symmetriotypus B hinweisen:

a) Die bei der Resonanzabstossung zwischen zwei zum gleichen Symmetriotypus gehörenden Schwingungen üblicherweise auftretende Erhöhung der Gesamtintensität der beiden Banden auf etwa das Vierfache bleibt, soweit das aus den gemessenen Spektren geschlossen werden kann, aus.

b) Vergleicht man die Sequenz der für I, VI, IV und XI im Bereich von  $1580 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1720 \text{ cm}^{-1}$  beobachtbaren Frequenzen der starken Banden mit jener Sequenz, die man aus den berechneten Bindungsordnungen<sup>24)</sup> der Carbonylgruppe voraussagen kann, so ergibt sich, dass einzig die niedrigere der beiden Frequenzen den erwarteten Gang zeigt.

Verbindung	Nr.	Frequenzen in $\text{cm}^{-1}$		Carbonylgruppe Bindungsordnung
Tropon <sup>3)</sup> . . . . .	I	1638	1582	0,522 <sup>25)</sup>
4,5-Benzotropion . . . . .	VI	1633	1590	0,548
2,7-Dimethyl-4,5-benzotropion . . . . .	XI	1625	1591	(0,548— $\delta$ ) <sup>26)</sup>
2,3-Benzotropion <sup>22)</sup> . . . . .	IV	1644	1610	0,562

c) Die von *W. v. E. Doering & L. H. Knox*<sup>8)</sup> für das Tropylium-Kation beobachtete  $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$  Schwingung weist den Wert  $1632 \text{ cm}^{-1}$  auf in guter Übereinstimmung mit dem höheren der beiden hier zur Diskussion stehenden Werten. Messungen an festen Salzen von VII ergaben für  $\tilde{\nu}_{\text{CC}}$   $1613 \text{ cm}^{-1}$  <sup>22)</sup>.

Eine Zuordnung der sehr tiefen Frequenzen bei  $1590 \text{ cm}^{-1}$  zur  $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Schwingung ist in Anbetracht der anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften des 4,5-Benzotropions und seiner Derivate mit der vorgeschlagenen Formulierung VIa  $\longleftrightarrow$  VIb  $\longleftrightarrow$  VIc vereinbar und entspräche einem Beitrag der Sammelstruktur VIc von etwa 8%.

<sup>24)</sup> Über die Berechnung dieser Grössen soll später berichtet werden. Die ihnen zugrunde liegenden Parameter entsprechen jenen für Tropon<sup>23)</sup>.

<sup>25)</sup> *R. D. Brown*, *J. chem. Soc.* **1951**, 2670.

<sup>26)</sup> Die Bindungsordnung der Carbonylgruppe von XI ist entsprechend der Stabilisierung der Sammelstruktur VIc von VI durch die beiden Methylgruppen in Stellung 2 und 7 um einen kleinen, nicht näher spezifizierten Betrag  $\delta$  kleiner anzusetzen.

Auf eine Diskussion der hier kurz besprochenen spektroskopischen Eigenschaften soll im Zusammenhang mit polarographischen, thermochemischen und Dipol-Messungen an 2,7-Polymethylen-4,5-benzotroponen in weiteren Arbeiten zurückgekommen werden.

### Experimenteller Teil<sup>27)</sup>.

Die Darstellung der 2,7-Polymethylen-4,5-benzotrone erfolgte nach der Methode von *J. Thiele & E. Weitz*<sup>25)</sup> durch Kondensation der entsprechenden Cyclanone mit o-Phthalaldehyd<sup>28)</sup> in Gegenwart von Natriumhydroxyd. Im folgenden wird eine allgemeine Beschreibung der dabei befolgten Arbeitsweise gegeben.

Eine äthanolische Lösung von äquimolaren Mengen Cyclanon und o-Phthalaldehyd (je nach der zugänglichen Menge ca. 1–10 Millimol Keton in 10–35 cm<sup>3</sup> Äthanol) wurde mit einer gesättigten Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol versetzt (0,2 cm<sup>3</sup> pro 10 cm<sup>3</sup> der äthanolischen Lösung) und das Reaktionsgemisch 1 ½ Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluss gelinde erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung allmählich rotbraun. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum versetzte man den Rückstand mit wenig Wasser und extrahierte die neutralen Reaktionsprodukte mit Äther. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das gelb- bis rotgefärbte, vielfach nicht kristallisierte Rohprodukt an der 30fachen Menge Aluminiumoxyd (Aktivität II, neutral, wo nichts anderes erwähnt) chromatographisch aufgetrennt. Bei den Umsetzungen mit Cyclodecanon, Cyclododecanon, Cyclopentadecanon und Cyclohexadecanon liessen sich auf diese Weise die entsprechenden Polymethylen-benzotrone durch Eluierung mit Petroläther oder Petroläther-Benzolgemischen direkt isolieren. Sie wurden durch Umkristallisieren bis zur Konstanz des Smp. weiter gereinigt und anschliessend im Hochvakuum 5 bis 7 Tage über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur getrocknet.

Bei den Umsetzungen mit Cycloheptanon, Cyclooctanon, Cyclononanon und Cycloundecanon konnten auf diese Weise die entsprechenden Benzotrone nicht erhalten werden, da in diesen Fällen die Kondensation offenbar nur bis zur Aldolstufe verlief. Die Isolierung der entsprechenden Hydroxyketone, bzw. deren Überführung in die Benzotrone durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd ist unten von Fall zu Fall beschrieben.

Alle in diesen Arbeiten dargestellten 2,7-Polymethylen-4,5-benzotrone sind farblose, bei Zimmertemperatur unverändert haltbare, kristallisierte Verbindungen. Die Ausbeuten betragen im allgemeinen 40–80% bzw. 35–50% in jenen Fällen, wo eine Nachbehandlung mit Phosphorpentoxyd notwendig war. Kondensationsversuche unter Verwendung eines Überschusses von o-Phthalaldehyd ergaben keine höheren Ausbeuten.

2,7-Tridecamethylen-4,5-benzotron (VIII(13)): 253 mg Cyclohexadecanon ergaben bei der Chromatographie des Reaktionsproduktes 272 mg mit Petroläther eluierbare Kristallfraktionen, welche nach viermaligem Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser bei 61–62° schmolzen.

$C_{24}H_{32}O$  Ber. C 85,66 H 9,59% Gef. C 85,52 H 9,63%

2,7-Dodecamethylen-4,5-benzotron (VIII(12)): 2,24 g Cyclopentadecanon (Exalton) ergaben nach chromatographischer Auftrennung des Reaktionsproduktes 1,70 g Kristalle vom Smp. 61–62,5°. Die Verbindung wurde durch nochmaliges Chromatographieren und viermaliges Umkristallisieren aus Methanol weiter gereinigt (Smp. 65–66°).

$C_{23}H_{30}O$  Ber. C 85,66 H 9,38% Gef. C 85,45 H 9,28%

2,7-Nonamethylen-4,5-benzotron (VIII(9)): 387 mg Cyclododecanon ergaben 470 mg Reaktionsprodukt vom Smp. 103° bis 113° (eluirt mit Petroläther und Petroläther-Benzolgemisch 4:1). Die Reinigung erfolgte durch Kristallisation aus Äther-Petroläther, dreimalige Umkristallisation aus Methanol-Wasser und anschliessende Sublimation bei 0,005 mm/100° (Smp. 116,5–117°).

$C_{20}H_{24}O$  Ber. C 85,67 H 8,63% Gef. C 85,70 H 8,67%

<sup>27)</sup> Die Smp. sind korrigiert und im offenen Röhrchen bestimmt.

<sup>28)</sup> *J. Thiele & O. Günther*, Liebigs Ann. Chem. **347**, 107 (1906).

2,7-Octamethylen-4,5-benzotropon (VIII(8)): Die Umsetzung mit 90 mg<sup>29)</sup> Cycloundecanon ergab 63 mg eines braungefärbten und teilweise kristallinen, mit Benzol-Äthergemisch (1:1) eluierbaren Reaktionsprodukts. Nach Behandlung mit Aktivkohle und viermaliger Umkristallisation aus Äther-Petroläther wurden farblose Kristalle vom Smp. 160—161° erhalten. Das Ergebnis der Verbrennungsanalyse (Gef. C 79,31 H 8,79%) deutete auf das Vorliegen eines Hydroxyketons C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> hin. Die Kristalle wurden deshalb zusammen mit den unreineren Fraktionen aus den Mutterlaugen (total 35 mg) in 3 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst, die Lösung mit ca. 50 mg Phosphorpentoxyd versetzt und 3 Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Hierauf wurde die gefärbte Lösung im Vakuum eingengt, das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und in üblicher Weise das Alkalilösliche abgetrennt. Bei der Chromatographie des Neutralteiles liessen sich mit Petroläther 20 mg eines Produktes isolieren, das nach Behandlung mit Aktivkohle, Kristallisation aus Methanol-Wasser und zweimaliger Umkristallisation aus Äther-Ligroin farblose Kristalle vom Smp. 126—127,5° lieferte. Die physikalischen Eigenschaften dieses Produktes (UV.- und IR.-Spektrum, Redoxpotential<sup>30)</sup>) stehen mit der Annahme in bestem Einklang, dass es sich in ihm um das 2,7-Octamethylen-4,5-Benzotropon handelt. Für eine Verbrennungsanalyse reichte die zur Verfügung stehende Substanzmenge nicht aus.

2,7-Heptamethylen-4,5-benzotropon (VIII(7)): 1,07 g Cyclodecanon ergaben 940 mg eines bei 104—108° schmelzenden Reaktionsproduktes (eluiert mit Petroläthergemischen (1:1)). Nach viermaliger Umkristallisation aus Äther-Petroläther und Sublimation bei 0,005 mm/90° schmolz die Verbindung bei 110—111°.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O Ber. C 85,67 H 7,99% Gef. C 85,40 H 7,92%

2,7-Hexamethylen-4,5-benzotropon (VIII(6)): Aus dem Reaktionsprodukt der Umsetzung mit Cyclononanon liess sich keine einheitliche Verbindung isolieren. Das aus einem Ansatz von 271 mg Cyclononanon erhaltene Rohprodukt (385 mg) wurde deshalb direkt der Behandlung mit Phosphorpentoxyd unterworfen (300 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in 7 cm<sup>3</sup> Benzol; Durchführung wie oben) und der dabei erhaltene Neutralteil chromatographisch aufgetrennt. Aus den Petroläther-Fractionen wurden farblose Kristalle erhalten, welche nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser bei 98—99° schmolzen (126 mg). Zur Analyse sublimierte man eine Probe bei 0,005 mm/60° (Smp. 99—99,5°). Sublimation von grösseren Mengen führte zu teilweiser Zersetzung.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 85,67 H 7,61% Gef. C 85,48 H 7,68%

2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropon (VIII(5)): Aus dem rohen Reaktionsprodukt der Umsetzung mit 1,26 g Cyclooctanon konnten direkt 980 mg einer leicht kristallisierenden Verbindung erhalten werden, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol einen Smp. von 168—169° zeigte. Nach der chromatographischen Auftrennung des öligen Anteils des rohen Reaktionsproduktes lieferten die Essigesterfraktionen nach Behandlung mit Aktivkohle und viermaliger Umkristallisation weitere 175 mg der gleichen Verbindung. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Methanol umkristallisiert (Smp. 170—170,5°).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 79,30 H 7,49% Gef. C 79,23 H 7,50%

UV.-Spektrum: siehe Tab. III und Fig. 7. IR.-Spektrum:  $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3550 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1672 \text{ cm}^{-1}$ .

Dem Ergebnis der Verbrennungsanalyse und den spektralen Eigenschaften nach zu schliessen, liegt in dieser Verbindung ein Ketoalkohol der Struktur X(5) vor.

Zur Überführung in das 2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropon wurden z. B. 350 mg Ketoalkohol nach der oben beschriebenen Methode mit 400 mg Phosphorpentoxyd in 7 cm<sup>3</sup> Benzol behandelt; das gelblich gefärbte kristalline Reaktionsprodukt (275 mg; Smp. 130° nach Kristallisation aus Äther-Petroläther) wurde durch Behandlung mit Aktivkohle gereinigt und fünfmal aus Äthanol-Wasser umkristallisiert (Smp. 133—133,5°).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O Ber. C 85,68 H 7,19% Gef. C 85,43 H 7,31%

<sup>29)</sup> Es standen leider keine weiteren Mengen dieses Ketons zur Verfügung.

<sup>30)</sup> Vgl. theoretischer Teil sowie eine der folgenden Abhandlungen dieser Reihe.

Ein Ozonisierungsansatz (400 mg X(5) in 10 cm<sup>3</sup> Essigester bei 0°) lieferte ein Gemisch alkalilöslicher Oxydationsprodukte, aus welchem Phtalsäure und Pimelinsäure durch fraktionierte Kristallisation aus Äther<sup>31)</sup> isoliert werden konnten.

Kondensation von o-Phtalaldehyd mit Cycloheptanon (2,7-Tetramethylen-4,5-benzotropion (VIII(4) ?). 2,01 g Cycloheptanon wurden in der üblichen Weise mit o-Phtalaldehyd kondensiert und das dabei erhaltene, ölige Reaktionsprodukt<sup>32)</sup> (1,63 g) direkt nach der oben beschriebenen Art mit 1,2 g Phosphorpentoxyd in 20 cm<sup>3</sup> Benzol behandelt. Bei der chromatographischen Auftrennung des Reaktionsgemisches an Aluminiumoxyd (Aktivität I, neutral) konnten mit Benzol-Petroläthergemisch (3:2) 123 mg eines teilweise kristallisierten Produktes eluiert werden, aus welchem nach Filtration über Aktivkohle 93 mg einer kristallinen Verbindung erhalten wurden, die nach viermaligem Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser bei 168,5–169,5° schmolz.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,69 H 6,62%

Dieses Ergebnis erwies sich im wesentlichen als reproduzierbar; so z. B. wurden bei einem analog durchgeführten Ansatz, ausgehend von 5 g Cycloheptanon, 115 mg der gleichen Verbindung vom Smp. 169–169,5° isoliert. Eine Probe davon lieferte die folgenden Verbrennungswerte:

Gef. C 85,61 H 6,87%

Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung (vgl. theoretischer Teil) ordnen sich folgerichtig in die Reihe der übrigen Polymethylen-benzotropone ein; es dürfte deshalb das 2,7-Tetramethylen-4,5-benzotropion vorliegen.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn W. Manser, die Aufnahme der Infrarot-Spektren unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hs. H. Günthard ausgeführt.

Den folgenden Institutionen sind wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu grosstem Dank verpflichtet: dem *Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd* in Oslo für die Gewährung eines Auslands-Stipendiums an *Else Kloster-Jensen*, dem *Batelle Memorial Institute, International Division* in Genf für die Gewährung eines *Batelle-Stipendiums* an *A. Eschenmoser* und der *Rockefeller Foundation* in New York (*E. Heilbronner*.)

Herrn Prof. Dr. V. Prelog sind wir für die Überlassung von Cyclanon-Präparaten und für zahlreiche Anregungen zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. Hs. H. Günthard danken wir für seine Hilfe bei der Diskussion der Infrarot-Spektren.

#### SUMMARY.

The preparation and the spectroscopic properties of 2,7-polymethylene-4,5-benzotropones are described. The trends in these properties with decreasing number of methylene groups in the polymethylene ring are due to the steric inhibition of the benzotropylum resonance.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>31)</sup> Phtalsäure ist in Äther schwerer löslich.

<sup>32)</sup> Dieses Gemisch liess sich nicht in kristalline Komponenten auftrennen.