

mit 0.19 g Natrium umgesetzt. Nach 10 Min. zersetzte man die Lösung mit Ammoniumchlorid. Man erhielt ein Rohprodukt vom Schmp. 70–105°. Da es auf Grund seiner gelben Halochromie in konz. Schwefelsäure noch unveränderte Thioglykolsäure enthielt, wurde das feingepulverte Präparat in Äther mit verd. Ammoniak-Lösung unter Zugabe von Eisstückchen durchgeschüttelt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis der ammoniakalische Auszug beim Ansäuern keine Trübung mehr zeigte. Die äther. Lösung wurde nun mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und auf optische Aktivität hin geprüft. Es konnte keine Drehung festgestellt werden. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieb ein farbloser Rückstand, der Brom in Chloroform entfärbte und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 137–145° schmolz.

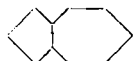
Der beim Ansäuern der ammoniakalischen Auszüge abgeschiedene Niederschlag zeigte in äther. Lösung ebenfalls keine optische Aktivität.

66. Wilhelm Treibs und Hans-Joachim Klinkhammer: Über das 1.2;4.5-Dibenz-suberon-(3)*).

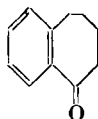
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 27. Februar 1950.)

Durch cyclisierende Kondensation der Dibenzyl-*o*-carbonsäure wurde das tricyclische 1.2;4.5-Dibenz-suberon-(3) dargestellt. Einige Abwandlungen des Ketons sowie einige Reaktionen des bicyclischen 1.2-Benz-suberon-(3) werden beschrieben.

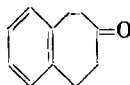
Als Folge der zahlreichen Arbeiten über Azulene und Azulenbildner sind in den letzten Jahren verschiedene kondensierte Systeme mit Siebenringen dargestellt und beschrieben worden. Außer dem Bicyclo-[0.3.5]-decan (I), der Muttersubstanz der Azulengruppe, und seinen Derivaten wurde bisher das



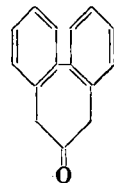
I.



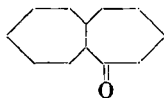
II.



III.



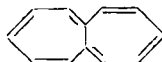
IV.



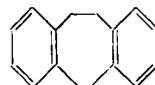
V.



VI.



VII.



VIII.

1.2-Benz-suberon-(3) (II) durch F. Kipping und A. Hunter¹⁾, das 1.2-Benz-suberon-(5) (III) durch B. Kubota und T. Isemura²⁾ und das tricyclische 1.2;3.4-Dibenz-suberon-(6) (IV) durch J. Kenner und E. G. Turner³⁾ aufgebaut. Schließlich gelang vor kurzem G. Büchi und O. Jeger⁴⁾ die Synthese

*) Hans-Joachim Klinkhammer, Diplomarbeit Leipzig 1950.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **79**, 602 [1901]. ²⁾ C. **1931** II, 704.

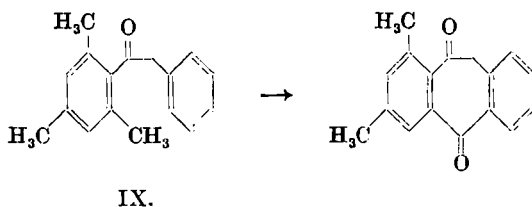
³⁾ Journ. chem. Soc. London **99**, 2101 [1911]; Monatsh. Chem. **34**, 193.

⁴⁾ Helv. chim. Acta **32**, 538 [1949].

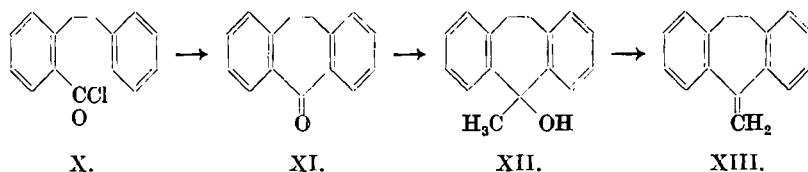
des Bicyclo-[0.5.5]-dodecanons-(1) (V), eines Ringhomologen des Dekalins, mit zwei Siebenringen. Dagegen sind die theoretisch interessanten Ringhomologen des Naphthalins, das Pentalen (VI) und Heptalen (VII) noch unbekannt⁵⁾.

Auch das tricyclische Ringsystem des 1.2;4.5-Dibenz-suberans (VIII) ist noch nicht in der Literatur beschrieben. Wir teilen im folgenden die Synthese des 1.2;4.5-Dibenz-suberons-(3) (XI) und seine Reduktion zum Kohlenwasserstoff VIII mit.

Der Versuch der Cyclisierung des 1.3.5-Trimethyl-desoxybenzoins (IX) durch Destillation über Bleiglätte nach dem Vorgehen von A. Behr und W. A. van Dorp⁶⁾ mißlang.



Dagegen führte die Cyclisierung des leicht zugänglichen Dibenzyl-*o*-carbon-säurechlorides (X) mittels Aluminiumchlorids zum Erfolg.



Die Ausgangssäure wurde nach S. Gabriel und A. Michael⁷⁾ aus Desoxybenzoins-*o*-carbonsäure oder Benzalphthalid durch Jodwasserstoff-Reduktion gewonnen. Versuche, den Jodwasserstoff durch bequemere und billigere Reduktionsverfahren (Katalytische Hydrierung, Reduktion nach Clemmensen) zu ersetzen, waren erfolglos. Im folgenden sind die Konstanten des Suberons, Benzsuberons und Dibenzsuberons vergleichsweise wiedergegeben:

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}
Suberon:	180°/760 Torr	0.9500	1.4604
Benzsuberon (II):	142°/9 Torr	1.0837	1.5653
Dibenzsuberon (XI):	203–204°/7 Torr	1.1635	1.6324

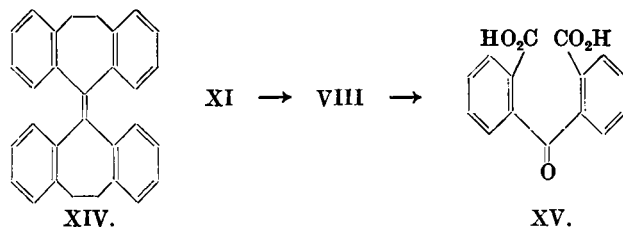
Die Ketogruppe des Dibenzsuberons (XI) reagierte weder mit Hydroxylamin noch mit Hydrazin oder Semicarbazid. Dagegen ließ sie sich glatt mit Grignard-Reagens zum tertiären Alkohol XII umsetzen. In Übereinstimmung mit diesen Versuchsergebnissen ist am Stuart-Modell wohl für die Oxy- und Alkylgruppe Platz, nicht aber für doppelt gebundenen Stickstoff. Das schön kristallisierte tertiäre 3-Methyl-1.2;4.5-dibenz-suberol-(3) (XII) spaltete

⁵⁾ D. P. Craig u. A. Maccoll, C. (Akademie-Verl.) 1948 II, 1168.

⁶⁾ B. 6, 715 [1873].

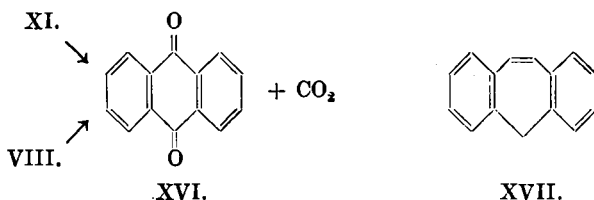
⁷⁾ B. 11, 1007 [1878], 18, 3470 [1885].

außerordentlich leicht Wasser ab zum 3-Methylen-dibenzsuberan (XIII) mit semicyclischer Doppelbindung, aus dem das Keton durch Ozonbehandlung zurückgewonnen wurde. Bei der Reduktion des Dibenzsuberons (XI) nach Clemmensen entstand statt des erwarteten Dibenzsuberans (VIII) das hochschmelzende dimere Bis-[1.2;4.5-dibenz-suberen-(3)] (XIV). Das Keton XI verhält sich also genau so wie das Benzophenon⁸⁾ bei der gleichen Behandlung. Ebenso wenig wie das im letztgenannten Falle entstehende Tetraphenyläthylen addiert das Dimere XIV Brom.



Die Konstitution des Dibenzsuberons (XI) konnte durch oxydative Aufspaltung mittels Chromsäure oder Permanganats aufgeklärt werden, wobei interessanterweise nebenbei stets Anthrachinon erhalten wurde. Der Beweis, daß dieses Chinon nicht von einer verunreinigenden Verbindung mit Anthracencharakter herrührte, wurde auf folgende Weise erbracht:

Das Dibenzsuberon (XI) läßt sich ebenso wie das Benzophenon durch Natrium und Alkohol glatt zum gut krystallisierenden Dibenzsuberan (VIII) reduzieren. Als dieser reine Kohlenwasserstoff mit Chromsäure oxydiert wurde, erhielten wir neben der Ketodicarbonsäure XV ebenfalls wieder Anthrachinon. Da die Ketodicarbonsäure durch Chromsäurebehandlung nicht angegriffen, sondern danach als Dilacton⁹⁾ vollständig zurückgewonnen wurde, so muß das Anthrachinon (XVI) in beiden Fällen durch oxydative Abspaltung einer cyclischen Methylengruppe entstanden sein.



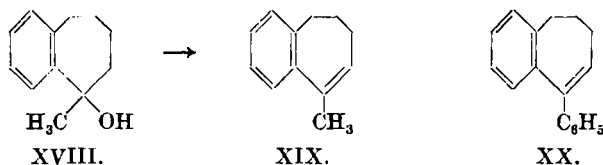
Beim Erhitzen des Ketons XI mit Selen wurde unter Selenwasserstoffentwicklung eine gelblich krystallisierende Verbindung vom Schmp. 230⁰ erhalten, die bei der Oxydation ausschließlich Anthrachinon lieferte. Statt der beabsichtigten Dehydrierung zum 1.2;4.5-Dibenz-suberen-(6) (XVII) trat also Umlagerung in ein Anthracen-Derivat ein, ganz ähnlich wie L. Ruzicka¹⁰⁾ bei der Selendehydrierung von Cycloheptan und -octan Toluol und Xylol erhielt.

⁸⁾ A. 430, 113 [1922].

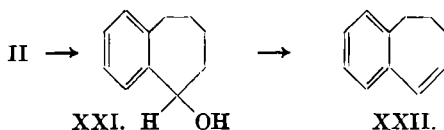
⁹⁾ A. 242, 246 [1887].

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta 19, 424 [1936].

Zum Vergleich wurden einige bisher unbekannte Abwandlungen des 1.2-Benz-suberons-(3) (II) durchgeführt, über die kurz berichtet werden soll. Das Keton II ließ sich durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid in den entsprechenden Alkohol, das 3-Methyl-1.2-benz-suberol-(3) (XVIII) überführen, das sehr leicht, sogar bei der Destillation i. Vak., Wasser abspaltet zum 3-Methyl-1.2-benz-suberen-(3) (XIX). Bei der analogen Behandlung des Ketons II mit Phenylmagnesiumbromid war der entstehende tertiäre Alkohol so unbeständig, daß wir auch unter den mildesten Bedingungen nur das Dehydratationsprodukt, das 3-Phenyl-1.2-benz-suberen-(3) (XX) fassen konnten.



Reduktion des Benzsuberons II mit Natrium und Alkohol führte zum unbekanntem *sek.* 1.2-Benz-suberol-(3) (XXI), das durch warme, verdünnte Schwefelsäure fast augenblicklich in 1.2-Benz-suberen-(3) (XXII) übergeführt wurde. Diese Darstellungsart von Benzsuberen ist bedeutend einfacher als die Gewinnung des Kohlenwasserstoffs nach F. Kipping¹¹⁾.



Der aromatische Sechsering übt demnach in all diesen Fällen einen stark lockernden Einfluß auf die benachbarten sekundären und tertiären Oxygruppen aus.

Wir werden demnächst über weitere Synthesen kondensierter Siebenringssysteme berichten.

Der eine von uns (H.-J. Klinkhammer) dankt der Firma Schimmel, Miltitz, für die materielle und geldliche Unterstützung, die ihm die Anfertigung seiner Diplomarbeit ermöglichte.

Beschreibung der Versuche.

1.2;4.5-Dibenz-suberon-(3) (XI): Dibenzyl-*o*-carbonsäure wurde mit überschüss. Thionylchlorid $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt und das Säurechlorid destilliert (Ausb. 65%, Sdp., 185–187°). 1 Tl. Säurechlorid in etwa 80 Vol.-Tln. Schwefelkohlenstoff tropfte man unter Schütteln in eine Mischung von 80 Tln. Schwefelkohlenstoff und 2.5 Tln. Aluminiumchlorid. Man ließ über Nacht stehen, verjagte den Schwefelkohlenstoff, zersetzte den Rückstand mit Eis, ätherte aus, wusch mit Natronlauge und Wasser und destillierte; Ausb. quantitativ. Sdp., 203–204°, d_{20} 1.1635, n_D^{20} 1.6324.

$C_{15}H_{12}O$ (208.2) Ber. C 86.46 H 5.81 Gef. C 85.51 H 5.86.

3-Methyl-1.2;4.5-dibenz-suberol-(3) (XII): Zu einer Grignard-Lösung aus 5 g Methyljodid und 0.8 g Magnesium-Spänen tropfte man 5 g 1.2; 4.5-Dibenz-suberon-(3) (XI), in 30 ccm Äther gelöst, und erhitzte dann kurze Zeit. Nach dem Zersetzen mit Eis

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 79, 602 [1901].

und Behandeln mit Ammoniumchlorid wurde wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand wurde aus Methanol umkrystallisiert; Ausb. 4 g vom Schmp. 142–143°.

$C_{16}H_{16}O$ (224.2) Ber. C 85.64 H 7.19 Gef. C 85.3 H 7.06.

3-Methylen-1.2;4.5-dibenz-suberan (XIII): 4 g des Alkohols XII wurden in 100 ccm 20-proz. Methanol + Schwefelsäure gelöst. Beim schwachen Erwärmen fiel ein Öl aus, das beim Abkühlen erstarrte und aus Methanol umkrystallisiert wurde; Ausb. 3 g vom Schmp. 67–68°.

$C_{16}H_{14}$ (206.2) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 92.84 H 6.71.

Bis-[1.2;4.5-dibenz-suberen-(3)] (XIV): 3 g Keton XI wurden mit 100 g amalgamiertem Zink und 150 ccm konz. Salzsäure 6 Stdn. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals ausgeäthert. Die bei der Aufarbeitung hinterbliebenen Krystalle wurden aus Benzol umkrystallisiert; Ausb. 1 g vom Schmp. 255–256°.

$C_{30}H_{24}$ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.20 H 6.31.

1.2;4.5-Dibenz-suberan (VIII): 5 g Keton XI wurden in 100 g siedendem absol. Alkohol mit 5 g Natrium reduziert. Es wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert usw. Der Ätherrückstand wurde aus Methanol umkrystallisiert; Ausb. 4 g vom Schmp. 78–79°.

$C_{15}H_{14}$ (194.2) Ber. C 92.73 H 7.27 Gef. C 92.60 H 7.42.

Oxydation des Ketons XI zur Benzophenon-dicarbonssäure-(2.2') (XV): Man gab zu 2 g Keton XI in 50 ccm Eisessig 4 g Chromsäure in 25 ccm Eisessig und erwärmte 1 Stde. auf dem Wasserbad. Dann wurde mit 400 ccm Wasser verdünnt und der Niederschlag abgesaugt. Durch Lösen in Alkali wurde das Dilacton der Säure vom mitentstandenen Anthrachinon (XVI) getrennt; Ausb. 1 g. Durch Sublimieren der Säure i. Vak. wurde ihr Dilacton gewonnen; Schmp. der Säure 180–185°, Misch-Schmp. 180–185°.

$C_{16}H_{10}O_5$ (270.2) Ber. C 66.67 H 3.73 Gef. C 66.30 H 3.65.

Schmp. des Dilactons 210°, Misch-Schmp. 210°.

$C_{18}H_8O_4$ (252.2) Ber. C 71.44 H 3.18 Gef. C 70.96 H 3.12.

3-Methyl-1.2-benz-suberol-(3) (XVIII): Zu einer Grignard-Lösung aus Methylbromid (bereitet aus 75 g Methanol, 4 g Natriumbromid, 135 g Schwefelsäure und 35 g Wasser) und 5 g Magnesium-Spänen wurden 10 g 1.2-Benz-suberon-(3) (II), in 20 ccm Äther gelöst, getropft und kurze Zeit erwärmt, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Der Kolbeninhalt wurde wie üblich aufgearbeitet; Ausb. 8 g. Sdp., 134–135°, d_{20} 1.0706, n_D^{20} 1.5552.

$C_{12}H_{16}O$ (176.2) Ber. C 81.80 H 9.11 Gef. C 82.64 H 8.97.

3-Methyl-1.2-benz-suberen-(3) (XIX): 6 g des Alkohols XVIII wurden mit 2 g Borsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf 160° erhitzt und destilliert. Das Destillat wurde mit Äther aufgenommen und nochmals rektifiziert; Ausb. 4 g. Sdp., 94°, d_{20} 0.9800, n_D^{20} 1.5613.

$C_{12}H_{14}$ (158.2) Ber. C 91.10 H 8.90 Gef. C 91.50 H 8.82.

3-Phenyl-1.2-benz-suberen-(3) (XX): Zu einer Grignard-Lösung aus 30 g Phenylbromid und 4.8 g Magnesium-Spänen ließ man 10 g 1.2-Benz-suberon-(3) (II) in 20 ccm Äther gelöst tropfen. Nach kurzem Erwärmen wurde der Kolbeninhalt aufgearbeitet und i. Vak. destilliert. Die Fraktion 174–177°/8 Torr wurde gesondert aufgefangen und nach Erstarren aus Methanol umkrystallisiert; Ausb. 4 g. Schmp. 40°, d_{20} 1.0645, n_D^{20} 1.6232 (unterkühlte Schmelze).

$C_{17}H_{16}$ (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.62 H 7.22.

2.3-Benz-suberol-(1) (XXI): 10 g Benzsuberon II wurden in 200 g absol. siedendem Alkohol mit 12 g Natrium reduziert. Das Reaktionsprodukt wurde mit 400 g Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde aus Benzin umkrystallisiert; Ausb. 8 g vom Schmp. 100–101°.

$C_{11}H_{14}O$ (162.2) Ber. C 81.48 H 8.70 Gef. C 81.22 H 8.69.

2.3-Benz-suberen-(1) (XXII): 4 g des dargestellten Benzsuberols XXI wurden mit 25 ccm 20-proz. Methanol + Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Es fiel ein Öl aus, das ausgeäthert und destilliert wurde; Ausb. 3 g. Sdp., 237–238°, d_{20} 0.9994, n_D^{20} 1.5468.

$C_{11}H_{12}$ (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 91.21 H 8.29.