

rot. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. wurde eine tiefrote Kristallmasse abgesaugt; aus Methanol violette Kristalle vom Schmp. $161-162^\circ$.

$C_{12}H_{18}N_2O_4$ (254.3) Ber. C 56.68 H 7.14 N 11.02 Gef. C 56.82 H 7.16 N 11.08

Das gleiche Produkt erhielt man, wenn man Methyl- $[\beta$ -hydroxy-äthyl]-amin in Aceton auf 2-[Methyl- $(\beta$ -hydroxy-äthyl)-amino]-benzochinon-(1.4) (Ib) einwirken ließ. Der Mischschmp. war ohne Depression.

WILHELM TREIBS und PETER GROSSMANN¹⁾

Über Cycloheptanon, II²⁾

Zur Chlorierung des Cycloheptanons

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 18. August 1958)

Bei der zweifachen Chlorierung des Cycloheptanons entstehen *cis-trans*-Isomere. Für Δ^2 -Cycloheptanon und $\Delta^{2,6}$ -Cycloheptadienon werden neue Darstellungsweisen beschrieben.

Die in der Literatur beschriebenen Darstellungsweisen von Δ^2 -Cycloheptanon sind unbefriedigend. Die Synthesen aus Tropinon-Derivaten von A. LADENBURG³⁾ und von R. WILLSTÄTTER⁴⁾ eignen sich wenig für die präparative Gewinnung. Von den Umsetzungen der α -Halogencycloheptanone mit organischen Basen konnte die ältere Vorschrift von A. KÖTZ und Mitarbb.⁵⁾ mittels Anilins weder von E. A. BRAUDE und E. A. EVANS⁶⁾ noch von uns reproduziert werden. Auch die Dehydrohalogenierung mit Kollidin⁶⁾ gibt nur geringe Ausbeute.

Für die Gewinnung größerer Mengen von Δ^2 -Cycloheptanon (IV) und $\Delta^{2,6}$ -Cycloheptadienon (IX) eignet sich recht gut die Reaktionsfolge, die H. W. WANZLICK und Mitarbb.⁷⁾ für die Darstellung von Δ^2 -Cyclopentenon und Δ^2 -Cyclohexenon angegeben haben.

Das 2-Chlor-cycloheptanon (I) stellten wir entweder nach A. FAVORSKI und W. BOSHOWSKI⁸⁾ durch Chlorierung von Cycloheptanon in wäßriger Suspension in Gegenwart von $CaCO_3$ oder besser nach G. HESSE und Mitarbb.⁹⁾ durch Chlorierung von Cycloheptanon in Methanol her.

¹⁾ P. GROSSMANN, Dissertat. Leipzig 1958 (Teil I).

²⁾ I. Mittel.: W. TREIBS und P. GROSSMANN, Chem. Ber. **90**, 103 [1957].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. **217**, 138 [1883].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **317**, 250 [1901]; Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1544 [1898].

⁵⁾ A. KÖTZ, K. BLENDERMANN, F. MÄHNERT und R. ROSENBUSCH, Liebigs Ann. Chem. **400**, 72 [1913].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] **1954**, 607.

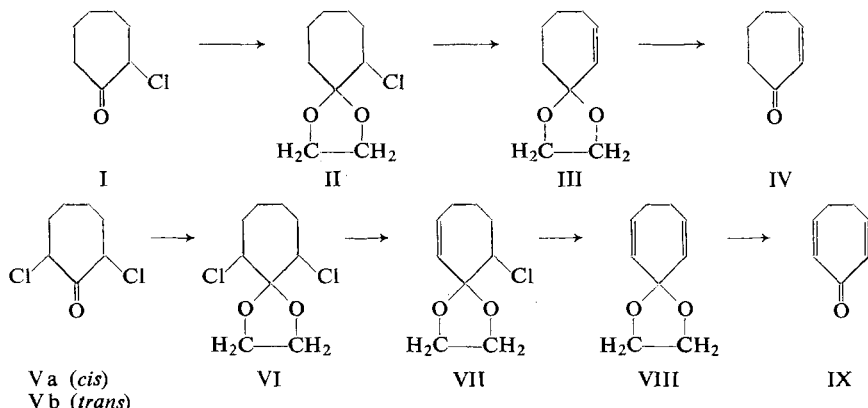
⁷⁾ H. W. WANZLICK, G. GOLLMER und H. MILZ, Chem. Ber. **88**, 73 [1955].

⁸⁾ J. russ. physik.-chem. Ges. **50**, 584 [1923].

⁹⁾ G. HESSE und G. KREHBIEL, Liebigs Ann. Chem. **592**, 137; **593**, 42 [1955]; G. HESSE und F. URBANEK, ebenda **604**, 47 [1957].

Da bei der Reinigung von I durch Destillation häufig Verharzung stattfindet, wurde das Rohprodukt mit Glykol und *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator nach E. J. SALMI¹⁰⁾ in das Äthylenketal II übergeführt. Wir fanden, daß Natrium-*p*-toluolsulfonat als Katalysator die Reaktionszeit wesentlich verkürzt.

II muß vor der Dehydrochlorierung zu III mit KOH und Diglykol bei 200° zuerst sehr sorgfältig destilliert werden, da ein Gehalt an 2.7-Dichlor-cycloheptanon zu starker Zersetzung führt und die Ausbeute dieser Stufe von 83 % d. Th. auf 20 % d. Th. senkt. Aus dem Δ^2 -Cycloheptanon-äthylenketal (III) wird durch Verseifung mit wäßriger Oxalsäure IV erhalten, dessen Eigenschaften gut mit den Angaben von R. WILLSTÄTTER⁴⁾ sowie E. A. BRAUDE und E. A. EVANS⁶⁾ übereinstimmen. Es wird nach diesem Verfahren in 58-proz. Ausbeute über alle 4 Stufen erhalten.



Das für die Darstellung von $\Delta^{2,6}$ -Cycloheptadienon (IX) benötigte 2.7-Dichlor-cycloheptanon (V) fällt nach A. FAVORSKI und Mitarb.⁸⁾ bei der Chlorierung von Cycloheptanon nur als Nebenprodukt vom Schmp. 55–56° an, nach G. HESSE und Mitarb.⁹⁾ durch Chlorierung in Methanol dagegen als Hauptprodukt vom Schmp. 58–59°. Es erwies sich als Gemisch zweier Isomeren von den Schmelzpunkten 75° (Va) und 62.5° (Vb), die durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther getrennt wurden; sie ließen sich nicht ketalisieren. Wie dem Versuchsteil zu entnehmen ist, unterscheiden sie sich in ihren Eigenschaften charakteristisch und bilden zwei verschiedene 2.4-Dinitro-phenylhydrazone, von denen dasjenige von Vb trotz zweifacher chromatographischer Reinigung nicht völlig analysenrein erhalten werden konnte.

Das IR-Spektrum*) von Va zeigt Aufspaltung der CO-Bande in zwei gleichstarke Banden bei 1712 und 1749/cm, dasjenige von Vb nur eine Bande im Carbonylgebiet bei 1739/cm.

In HBr-haltigem Eisessig stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen Va und Vb ein. Durch Erhitzen mit HBr in Benzol entsteht in ungeklärter Reaktion aus beiden Isomeren Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)¹¹⁾.

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1803 [1938].

¹¹⁾ K. v. AUWERS und F. KRÖLLPFEIFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1396 [1915].

*) Die IR-Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekül-Spektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Butterworths Scientific Publications, London, W. C. 2, veröffentlicht werden.

Wahrscheinlich ist Va das *cis*-, Vb das *trans*-Isomere, da *cis*-2.6-Dibrom-cyclohexanon ebenfalls zwei Carbonylbanden und *trans*-2.6-Dibrom-cyclohexanon nur eine Carbonylbande im IR-Spektrum zeigen¹²⁾, jedoch sind die beiden Carbonylbanden bei Va von gleicher Intensität, während bei *cis*-2.6-Dibrom-cyclohexanon die Bande bei 1750/cm intensiv und die Bande bei 1712/cm schwach ist. Die Aufspaltung der CO-Bande wird hier durch den Gehalt an zwei isomeren *cis*-2.6-Dibrom-cyclohexanon hervorgehoben, wobei in einem Isomeren die C-Halogen-Bindung und die CO-Bindung in einer Ebene, im anderen in verschiedenen Ebenen liegen¹²⁾.

Der Analogieschluß von 2.6-Dibrom-cyclohexanon auf das 2.7-Dichlor-cycloheptanon dürfte berechtigt sein, da für zwei Halogen-cyclopentanone, -cyclohexanone und -cycloheptanone gleiche stereochemische Verhältnisse gefunden wurden¹³⁾.

Ein 2.7-Dichlor-cycloheptanon-äthylenketal (VI) erhielten wir, als wir die rohen Chlorierungsprodukte der Ketalisierung unterwarfen, neben dem unveränderten Gemisch von Va und Vb. Daneben fielen noch wechselnde Mengen einer Fraktion vom gleichen Siedepunkt der 2.7-Dichlor-cycloheptanone Va und Vb an, die weder kristallisierte noch mit *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator ketalisierbar war und wahrscheinlich aus weiteren isomeren Dichlorcycloheptanon besteht, da sie bei der Ketalisierung mit HBr als Katalysator neben 16% von VI, ebenso wie Va und Vb bei der gleichen Behandlung große Mengen Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) lieferte.

Bisher gelang es nicht, VI mit organischen Säuren oder Mineralsäuren zu verseifen; jedoch wurde in phosphorsaurer Lösung ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 177–178° erhalten.

Durch Dehydrohalogenierung des sehr sorgfältig gereinigten VI wurde dann über das 2-Chlor- Δ^6 -cycloheptanon-äthylenketal (VII) das $\Delta^{2,6}$ -Cycloheptadienon-äthylenketal (VIII) in 59-proz. Ausbeute erhalten.

Das freie 2-Chlor- Δ^6 -cycloheptanon konnte bisher durch Verseifung von VII infolge Verharzung nicht gewonnen werden, wohl aber das entspr. 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 70–75°).

Das Äthylenketal VIII ließ sich mit wäßriger Oxalsäure in 49-proz. Ausbeute zum $\Delta^{2,6}$ -Cycloheptadienon (IX) verseifen, das in seinen Eigenschaften mit den Angaben von A. EICHENGRÜN und A. EINHORN¹⁴⁾, von R. WILLSTÄTTER¹⁵⁾ sowie von G. BÜCHI und Mitarbb.¹⁶⁾ übereinstimmt.

Das IR-Spektrum*) von IX zeigt im Carbonylgebiet eine intensive Bande bei 1723/cm mit vier Schultern bei 1708, 1690, 1680 und 1660/cm. Im ungespannten Ring müßte die Bande für die Valenzschwingung der zweifach konjugierten CO-Gruppe bei ca. 1670/cm liegen, die Verschiebung nach 1723/cm dürfte durch starke Ringspannung bewirkt sein, was auch durch die Verschiebung der C=C_{konj.}-Valenzschwingung von ca. 1620 nach 1595/cm bestätigt wird. R. C. LORD und R. W. WALKER¹⁷⁾ fanden eine derartige Verschiebung der C=C-Valenzschwingung in gespannten Ringen.

12) E. J. COREY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3297 [1953].

13) E. J. COREY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2301 [1953].

14) Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2870 [1890]. 15) Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 402 [1896].

16) G. BÜCHI, N. C. YANG, S. L. EMERMANN und J. MEINWALD, Chem. and Ind. **1953**, 1063.

17) J. Amer. chem. Soc. **76**, 2518 [1954].

*) Siehe Anm. auf S. 268.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Sämtliche Schmelzpunkte im Aluminiumblock unkorrr.)

2-Chlor-cycloheptanon-äthylenketal (II)

112 g (1 Mol) *Cycloheptanon* werden in 360 ccm reinem absol. Methanol bei 25–30° unter Rühren durch Einleiten von genau 70 g *Chlor* chloriert. Das Reaktionsprodukt wird in 1.5l Wasser gegossen, das Chlorcycloheptanon im Scheidetrichter abgetrennt und die wäbr. Phase einmal mit Benzol extrahiert. Öl und Extrakt werden vereinigt, 62 g *Glykol* (1 Mol), 200 mg *Na-p-Toluolsulfonat* und einige Siedesteine zugesetzt und 2–3 Stdn., bis am Wasserabscheider kein Wasser mehr übergeht, unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird einmal mit 5-proz. Natronlauge gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird sorgfältig i. Vak. an einer wirksamen Kolonne destilliert. Der Vorlauf besteht aus 33 g *Cycloheptanon-äthylenketal* (Sdp._{1,3} 51°, n_D^{20} 1.4716).

Oximitration: nach einleitender Hydrolyse 104 % d. Th. Keton.

Die Hauptfraktion von 61–65°/0.3 Torr liefert nach Redestillation (113 g; 75 % d. Th.) *II* (Sdp._{0,4} 70°; d_{20}^{20} 1.198; n_D^{20} 1.4951) und ist noch durch geringe Mengen 2.7-Dichlor-cycloheptanon verunreinigt, aber bei n_D^{20} 1.4951 genügend rein zur weiteren Verarbeitung. Die höher siedenden Bestandteile des Destillates enthalten noch 2.7-Dichlor-cycloheptanone und 2.7-Dichlor-cycloheptanonketal.

Δ²-Cycloheptenon-äthylenketal (III): In einem 500-ccm-Zweihalskolben werden 63 g KOH in 130 ccm heißem *Diglykol* gelöst, 2 Spatelspitzen Ammoniumchlorid zugesetzt und rasch ein Tropftrichter und ein mit einem Kapillarrohr versehener Kühler aufgesetzt. Im Metallbad wird auf 200° erhitzt. Innerhalb von 2 Min. werden 75 g *II* zugesetzt. Nach 2stdg. Erhitzen auf 200° wird etwas abgekühlt und nach Zusatz von Wasser sofort mit Wasserdampf destilliert, bis kein Öl mehr übergeht. Letzteres wird abgetrennt und die wäbr. Phase dreimal ausgeäthert. Öl und Ätherauszug werden vereinigt und mit K₂CO₃ getrocknet. Vakuumdestillation des Ätherrückstandes liefert 42 g (83 % d. Th.) *III*. Farblose Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch. Sdp.₁₃ 91.5°; d_{20}^{20} 1.055; n_D^{20} 1.4845.

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.28 H 9.21

Aus der höher siedenden Fraktion werden 11 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Δ²-Cycloheptenon (IV): 10 g *III* werden mit 1.1 g 0.1-proz. Oxalsäure im Spitzkölbchen unter Rückfluß und gelegentlichem Hin- und Herschwenken langsam mit der Sparflamme erwärmt. Sobald die Wassertropfen untersinken, wird so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis die Emulsion schlagartig homogen wird. Nach raschem Abkühlen wird Wasser (3 ccm) zugesetzt, das Keton in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet, der Äther abgesaugt und der Rückstand i. Vak. destilliert (6.5 g; 93 % d. Th.) *IV*. Sdp._{0,6} 37.5°; d_{20}^{20} 1.007; n_D^{20} 1.4903.

Oximitration: 97 % d. Th. Keton.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon durch Erwärmen einer Lösung von *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* in Phosphorsäure mit der äquivalenten Menge *IV* in Alkohol. Nach 5maligem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 141° (Lit.⁶): 122°, korrr.).

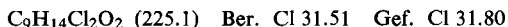
C₁₃H₁₄N₄O₄ (290.3) Ber. N 19.30 Gef. N 19.46

Höherchlorierung

a) *Durch Chlorierung nach Favorski*: In 112 g (1 Mol) *Cycloheptanon*, mit 20 g CaCl₂·6H₂O und 100 g CaCO₃ in 300 ccm Wasser suspendiert, wird unter intensivem Rühren *Chlor* eingeleitet und die Temperatur durch Regelung des Chlorstromes auf 60° gehalten. Ist das

CaCO₃ fast restlos in Lösung gegangen und die Lösung von überschüss. Chlor grün gefärbt, so wird der Chlor-Überschuß durch wenige Tropfen Hydrogensulfidlösung beseitigt. Man filtriert, wäscht mit Wasser und Benzol und extrahiert das Filtrat mit Benzol. Diesen Auszug kocht man mit 62 g (1 Mol) *Glykol* und 100 mg Na-*p*-Toluolsulfonat unter Rückfluß so lange am Wasserabscheider, bis kein Wasser mehr übergeht. Nach Abkühlen wird je einmal mit 5-proz. NaOH und Wasser gewaschen und das Benzol i. Vak. abdestilliert. Vakuumdestillation liefert nach Abtrennen eines Vorlaufes von Cycloheptanon-äthylenketal 98 g (52 % d. Th.) *2-Chlor-cycloheptanon-äthylenketal* (II) vom Sdp._{0,4} 70°.

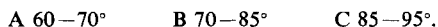
Aus den höher siedenden Anteilen können durch Redestillation 30 g *2,7-Dichlor-cycloheptanon-äthylenketal* (VI) (13 % d. Th.) gewonnen werden. Farblose viskose Flüssigkeit. Sdp._{0,3} 91°; d_{20}^{20} 1.339; n_D^{20} 1.5130.



2,4-Dinitro-phenylhydrazon aus alkoholischer Lösung mit phosphorsaurem *2,4-Dinitrophenylhydrazin*. Gelbe Kristalle vom Schmp. 177–178°.



b) *Durch Chlorierung nach Hesse*: 112 g *Cycloheptanon* werden in 360 ccm Methanol unter kräftigem Rühren solange bei 25–30° chloriert, bis Grünfärbung durch überschüssiges Chlor eintritt (während der Chlorierung tritt Trübung auf). Der Chlor-Überschuß wird durch wenige Tropfen Hydrogensulfidlauge beseitigt und das Reaktionsprodukt in 2l Wasser gegossen. Das Öl wird abgetrennt, die wäßrige Phase einmal mit Benzol extrahiert, Extrakt mit Öl vereinigt und einmal mit Wasser gewaschen. Dann wird wie im vorigen Versuch ketalisiert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt muß mit einer sehr guten Kolonne sorgfältig destilliert werden. Bei 0.3 Torr werden 3 Fraktionen erhalten:



Fraktion A liefert *2-Chlor-cycloheptanon-äthylenketal* (II) vom Sdp._{0,4} 70° in 2–16-proz. Ausbeute.

Fraktion C ergibt nach Redestillation *2,7-Dichlor-cycloheptanon-äthylenketal* (VI) vom Sdp._{0,3} 91° in stark schwankenden Ausbeuten (10–36 % d. Th.).

2,7-Dichlor-cycloheptanone vom Schmp. 75° (Va) und 62.5° (Vb): Bei der Redestillation der bei der Chlorierung nach HESSE und anschließender Acetalisierung erhaltenen Frakt. B erstarren die zuerst übergehenden Anteile oft zu einem Kristallbrei, aus dem Nadeln vom Schmp. 56–58° abgesaugt werden können. Die höher siedenden Anteile werden häufig im Kühler fest und bestehen aus Kristallen vom Schmp. 73°. Können auf diese Art keine kristallinen Fraktionen erhalten werden, so wird die gesamte Frakt. B in Äther aufgenommen und in einer Methanol/Trockeneismischung auf –80° gekühlt. Die ausfallenden Kristalle werden auf einer mit Trockeneis gekühlten Fritte abgesaugt; sie bestehen aus einem Gemisch der beiden krist. Dichlor-cycloheptanone. Die Ausbeuten liegen im Mittel bei 50 % d. Th., bez. auf eingesetztes Cycloheptanon, schwanken jedoch von 10–70 % d. Th. Das verbleibende ölige Produkt wird der isomerisierenden Ketalisierung unterworfen.

Zur Trennung von Va und Vb wird das Gemisch einmal aus wenig Petroläther vom Sdp. 80–90° umkristallisiert. Dieses Rohprodukt wird in der nötigen Menge kalten Petroläthers vom Sdp. 35–40° gelöst und bei Zimmertemperatur stengelassen, bis durch Eindunsten des Lösungsmittels ein Teil kristallin ausgefallen ist. Die Lösung wird von den Kristallen vorsichtig abgegossen, und diese werden mit wenig Petroläther abgespült. Das Spülmittel wird mit der Mutterlauge vereinigt. Schließlich werden noch die an der Glaswand hochgekrochenen Kristalle bei schräg gehaltenem Glas sorgfältig entfernt und ebenfalls der Mutterlauge zugesetzt und darin gelöst. Durch weiteres Eindunsten wird auf diese Weise in ca. 10 Fraktionen

zerlegt. Die zuerst ausgefallenen Fraktionen bestehen aus farblosen, klaren Stäbchen oder ebensolchen quarzähnlichen Kristallen vom Schmp. 73–75°. Die letzten bilden nadel-förmige oder weidenblattartige, oft recht verwachsene, trübe Kristalle vom Schmp. 60–62°. In den mittleren Fraktionen liegen beide Kristallarten nebeneinander vor. Diese sind durch Auslesen auf dunklem Papier mit der Pinzette gut in klare und trübe Kristalle zu trennen. Die niedrig schmelzende Fraktion wird aus Petroläther oder Cyclohexan umkristallisiert, Schmp. 62.5° (Vb). Die höher schmelzende liefert aus Äthanol Kristalle vom Schmp. 75° (Va).

Vb ist in Petroläther leicht, in Äthanol sehr leicht löslich, Va löst sich in beiden Mitteln schwerer. Va kristallisiert aus Äthanol in verwachsenen, sechseckigen Platten, aus Petroläther in klaren, dünnen Säulen oder Nadeln oder in derben hochglänzenden, quarzähnlichen Kristallen; Vb kommt aus Petroläther in den oben beschriebenen Formen.

$C_7H_{10}Cl_2O$ (181.1) Ber. C 46.45 H 5.57 Cl 39.18 Gef. (Va) C 46.94 H 5.57 Cl 38.90
Gef. (Vb) C 45.98 H 5.65

Die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone wurden wie diejenigen von IV hergestellt. Das Dinitro-phenylhydrazon von Vb konnte erst kristallin erhalten werden, als man den Abdampfrückstand der zweimal über Silikagel filtrierten Benzollösung mit Alkohol versetzte. Beide kristallisierten aus Alkohol in gelben Blättchen, Va Schmp. 149–150°, Vb Schmp. 119 bis 122°.

$C_{13}H_{14}Cl_2N_4O_4$ (361.2) Ber. N 15.51 Gef. N (Va) 15.58 (Vb) 16.16

2,7-Dichlor-cycloheptanon-äthylenketal (VI) durch isomerisierende Ketalisierung mit HBr: 71 g des nichtkristallisierenden Teils der 2,7-Dichlor-cycloheptanon-Fraktion des vorigen Versuches werden in 500 ccm Benzol mit 25 g Glykol unter gelegentlichem Einleiten von wenig trockenem HBr am Wasserabscheider gekocht, bis kein Wasser mehr übergeht. Nach Abkühlen wird mit 11 2n NaOH unter guter Kühlung neutralisiert, die alkalische Lösung mit Äther extrahiert, die Benzollösung und der Ätherauszug vereinigt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der Lösungsmittelrückstand, i. Vak. destilliert, liefert 14 g (16 % d. Th.) VI.

Nach Ansäuern der alkalischen Waschflüssigkeit kann durch Extraktion mit Äther und Destillieren des Rückstandes eine größere Menge Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) gewonnen werden, die im Eisschrank zu farblosen Kristallen erstarrt und nach 6 maligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 36° schmilzt (Lit.¹¹⁾; 39°).

2-Chlor- Δ^6 -cycloheptanon-äthylenketal (VII) und Δ^2 -6-Cycloheptadienon-äthylenketal (VIII): In einem 500-ccm-Zweihalskolben werden 100 g KOH in 200 ccm heißem Diglykol gelöst, im Metallbad auf 175° erhitzt und eine Spatelspitze NH_4Cl zugesetzt. Nach sofortigem Aufsetzen eines mit Kapillarrohr versehenen Kühlers und eines Tropftrichters läßt man innerhalb von 2 Min. 60 g VI zutropfen. Der Ansatz wird 20 Min. unter gelegentlichem Hin- und Herschwenken des Kolbens auf 175° gehalten, der Kolben aus dem Metallbad herausgenommen, 100 ccm Wasser zur Kühlung zugesetzt, mit Wasserdampf destilliert und ca. 2l Destillat aufgefangen, das 6 mal mit je 200 ccm Äther ausgezogen wird. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Na_2SO_4 getrocknet. Der Ätherrückstand wird durch Destillation bei 1 Torr in drei Fraktionen

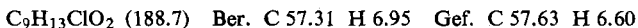
D 56–68° E 68–93° F über 93°

getrennt.

Frakt. F besteht aus 39.5 g Ausgangsmaterial. Frakt. D ergibt, redestilliert, 3.5 g (25 % d. Th.) VIII; farblose Flüssigkeit von terpeninartigem Geruch vom Sdp._{0.75} 49.5°; d_{20}^{20} 1.088; n_D^{20} 1.5115.

$C_9H_{12}O_2$ (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 70.90 H 8.13

Redestillation der Frakt. E liefert 6 g (34 % d. Th.) VII; farblose Flüssigkeit von terpeninartigem Geruch, die sich rasch hellgelb färbt; Sdp._{0.9} 81.5°; d_{20}^{20} 1.198; n_D^{20} 1.5091.



2,4-Dinitro-phenylhydrazon, dargestellt wie dasjenige von IV, bildet aus Alkohol rote Kristalle vom Schmp. 70–75°.

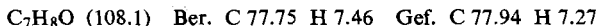


VII kann durch erneute Umsetzung mit KOH in 27-proz. Ausbeute in VIII übergeführt werden.

Soll ausschließlich VIII erhalten werden, so werden die Fraktionen E und F erneut mit KOH umgesetzt und destilliert. Nach nochmaliger Umsetzung der oberhalb von 68°/1 Torr siedenden Anteile können so insgesamt 59 % d. Th. VIII gewonnen werden.

Δ^2 -6-Cycloheptadienon (IX): 10 g VIII werden mit 10 ccm 0.2-proz. wäßriger Oxalsäure unter Rühren 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, nach Abkühlen ausgeäthert, die Ätherlösung mit 10 ccm Wasser gewaschen und der Äther nach Trocknen mit Na_2SO_4 verdampft. Durch Vakuumdestillation des Rückstandes werden 3.5 g (49 % d. Th.) IX als farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp._{4.5} 44° erhalten. d_{20}^{20} 1.022; n_D^{20} 1.5119.

IX löst sich in HCl, gibt mit H_2SO_4 braunrote Halochromie, reduziert Permanganatlösung, Tollens Reagenz und Fehlingsche Lösung. Mit fuchsinschwefliger Säure reagiert IX im Gegensatz zur Angabe von EICHENGRÜN und EINHORN¹⁴⁾ nicht.



Oximitration: 99 % d. Th. Keton.

WILHELM TREIBS und PETER GROSSMANN

Über Cycloheptanon, III¹⁾

Zur Isomerisation von Diaryliden-cycloheptenonen zu Troponen²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 18. August 1958)

Durch Kondensation von Δ^2 -Cycloheptanon mit aromatischen Aldehyden wurden 2,7-Diaryliden- Δ^3 -cycloheptenone erhalten, von denen einige zu 2,7-Bis-[aryl-methyl]-troponen isomerisiert werden konnten.

Analog zur Bildung von 2,5-Dibenzal- Δ^3 -cyclopentenon aus Δ^2 -Cyclopentenon und Benzaldehyd³⁾ sind 2,7-Diaryliden- Δ^3 -cycloheptenone aus Δ^2 -Cycloheptanon (I) oder dessen Äthylenketal durch saure Kondensation erhältlich. Nach der von N. J. LEONARD und J. W. BERRY⁴⁾ beschriebenen Methode zur Isomerisation von 3,7-

1) II. Mitteil.: W. TREIBS und P. GROSSMANN, Chem. Ber. **92**, 267 [1959], vorstehend.

2) Dissertat. P. GROSSMANN, Leipzig 1958, Teil II.

3) H. W. WANZLICK, G. GOLLMER und H. MILZ, Chem. Ber. **88**, 73 [1955].

4) J. Amer. chem. Soc. **75**, 4989 [1953].