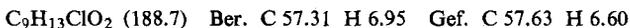


Redestillation der Frakt. E liefert 6 g (34 % d. Th.) VII; farblose Flüssigkeit von terpeninartigem Geruch, die sich rasch hellgelb färbt; Sdp._{0.9} 81.5°; d_{20}^{20} 1.198; n_D^{20} 1.5091.



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

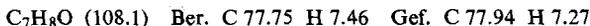


VII kann durch erneute Umsetzung mit KOH in 27-proz. Ausbeute in VIII übergeführt werden.

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-

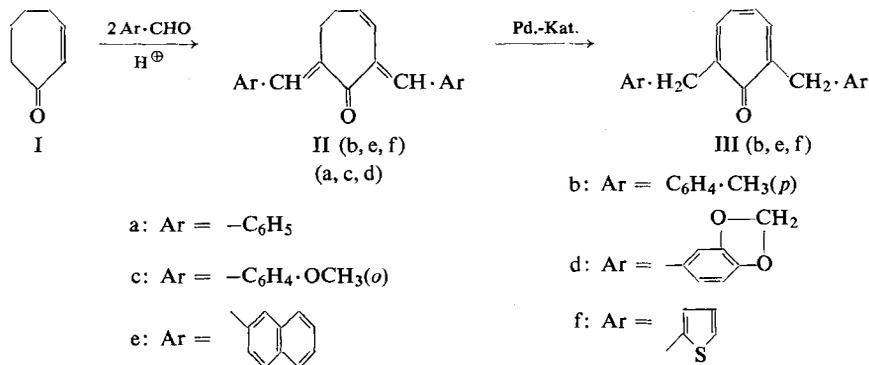
¹⁾ II. Mitteil.: W. TREIBS und P. GROSSMANN, Chem. Ber. **92**, 267 [1959], vorstehend.

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].

Dibenzal-cycloheptandionen-(1.2) mit Pd-Tierkohle in Triglykol zu 3.7-Dibenzyl-tropolonen wurden die 2.7-Diarylidene- Δ^3 -cycloheptenone zu 2.7-Bis-[aryl-methyl]-troponen isomerisiert.



Nachdem I und dessen Äthylenketal leicht zugänglich waren¹⁾, wurde das letztere mit den entsprechenden Aldehyden zu II a–f kondensiert.

Sämtliche Verbindungen sind intensiv gelb und geben mit konz. Schwefelsäure braunrote Halochromie. Mit Hydroxylamin reagieren sie bei Raumtemperatur nicht.

Die UV-Spektren (Tab. 1) zeigen 2 oder 3 wenig ausgeprägte Maxima bei ca. 320 m μ , log ϵ ca. 4.30; 270 m μ , log ϵ ca. 4.25; und 240 m μ , log ϵ ca. 4.20.

Tab. 1. UV- und IR-Spektren der dargestellten Diarylidene-cycloheptenone

	UV						IR (cm ⁻¹)						
	Max. 1. m μ	log ϵ	Max. 2. m μ	log ϵ	Max. 3. m μ	log ϵ	CO-Val.		Aromaten				
IIa	306	4.36	275	4.28	240	4.20	1660	1600	1575	1485	1180	1050	
IIb	319	4.32	278	4.32	234	4.28	1667	1606	1575	1510			
IIc	316	4.17	270	4.21			1645	1600		1487	1162	1112	1020
II d	350	4.44	262	4.39			1660	1590	1572	1505	1180	1108	1040**)
IIe	328	4.44	268	4.54			1670	1608	1595			820	750
II f	349	4.45	285	4.14*)			1658	1603	1565				

*) Wendepunkt.

***) Doppelbande 1040 und 1052/cm.

Die Spektren von II a, b, c und f in KBr.

Die Spektren von II d und e in KCl.

In den IR-Spektren⁵⁾ liegt die $\text{C}=\text{O}_{\text{konj.}}$ -Valenzschwingung bei 1645–1672/cm. Eine Reihe von Aromatenbanden sind in Tab. I angegeben.

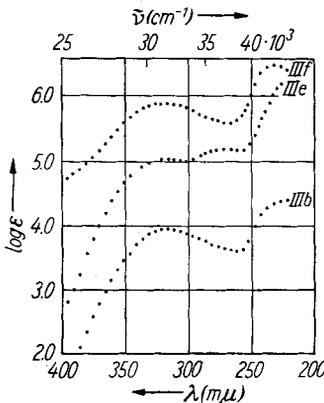
Die Isomerisation der Dibenzalverbindungen des Typs II zu Troponen des Typs III gelingt mit HBr in Eisessig nicht. Vielmehr werden dabei 3 Moll. HBr addiert. Aus IIa entsteht ein farbloses Produkt vom Schmp. 203.5°, welches 2.7-Bis-[α -brom-benzyl]-3-(oder 4-)brom-cycloheptanon sein dürfte. E. J. COREY und Mitarbb.⁶⁾ fanden für

⁵⁾ Die IR-Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekül-Spektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Butterworths Scientific Publications, London, W. C. 2, veröffentlicht werden.

⁶⁾ E. J. COREY, T. H. TOPIE und A. W. WOZNIAC, J. Amer. chem. Soc. 77, 5416 [1955].

2.6-Dibenzyliden-cyclohexanon die gleiche Reaktionsweise. Die Bande der CO-Valenzschwingung im IR-Spektrum des Additionsproduktes liegt bei 1711/cm (in KBr).

Die Isomerisierung gelang jedoch mit Pd-Tierkohle in siedendem Triglykol bei IIb, e und f. Das so erhaltene 2.7-Bis-[*p*-methyl-benzyl]-tropone (IIIb) stimmt im Schmp., IR-Spektrum und Verhalten gegen Schwefelsäure mit den Angaben von N. J. LEONARD und Mitarbb.⁷⁾ überein. 2.7-Bis-[β -naphthyl-methyl]-tropone (IIIe) und 2.7-Bis- α -thenyl-tropone (III f) geben wie IIIb keine Halochromie mit konz. Schwefelsäure.



UV-Spektren der Tropone:
 III b in Cyclohexan,
 III e und III f in Alkohol,
 log ϵ gilt nur für III b,
 die Kurve für III e
 ist um 1 Einheit,
 diejenige für III f
 um 2 Einheiten
 nach oben versetzt.

Die Lage der UV-Maxima und der IR-Banden von III b, e und f ist in Tab. 2 angegeben, die UV-Spektren zeigt die Abbild.

Tab. 2. UV- und IR-Spektren der dargestellten Tropone

	UV				IR (cm ⁻¹)		Aromaten			
	Max. I m μ	log ϵ	Max. II m μ	log ϵ	CC-Val.?	CO-Val.?				
III b	220	4.40	312	3.92	(1620)	1582	1513	1383	(845)	(828)
Lit.-Ang. ⁷⁾					1625	1586	1519			
III e	224	5.20 *)	312	4.01	(1620)	1573 **)	(1515)	1385	857	(842)
III f	230	4.49	318	3.87	(1630)	1575 ***)	1516	1385	862	828

*) Das Max. ist bei 220 m μ noch nicht erreicht. **) Schulter bei 1550/cm. ***) Schulter bei 1595/cm. Fett gesetzte Zahlen sind intensive, eingeklammerte Zahlen schwache Banden.

In den IR-Spektren⁵⁾ finden sich bei ca. 1620/cm nur sehr schwache Banden, die von N. J. LEONARD⁵⁾ und Mitarbb.⁷⁾ der CO-Valenzschwingung der Tropone zugeordnet werden.

E. KLOSTER-JENSEN, N. TARKÖY, A. ESCHENMOSER und E. HEILBRONNER⁸⁾ ordnen die Banden bei ca. 1630/cm auf Grund ihrer Untersuchungen über die 2.7-Poly-methylen-4.5-benzotropone der C=C-Valenzschwingung des Tropylium-Systems zu und finden dort ebenfalls nur schwache Banden, während die Bande der CO-Valenzschwingung intensiv ist und je nach der Zahl der Methylengruppen zwischen 2- und

⁷⁾ N. J. LEONARD, L. A. MILLER und J. W. BERRY, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1485 [1957].

⁸⁾ Helv. chim. Acta **39**, 786 [1956].

7-Stellung bei 1590 bis 1724/cm liegt. Dieser Bande entsprechen in den Verbindungen III b, e und f intensive Banden bei 1573—1582/cm.

Die UV-Spektren wurden mit dem Universalspektral-Photometer des VEB Carl Zeiß Jena, die IR-Spektren⁵⁾ mit dem 2-Strahl-Spektralphotometer UR 10 des VEB Carl Zeiß Jena aufgenommen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.7-Dibenzyliden- Δ^3 -cycloheptenon (IIa): Die Lösung von 0.1 Mol Δ^2 -Cycloheptenon-äthylenketal und 0.2 Mol Benzaldehyd in 30 ccm Eisessig wird mit 4 g konz. Salzsäure versetzt und verschlossen 10 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach einigen Tagen haben sich 2 Schichten abgetrennt. Von diesem Zeitpunkt an wird gelegentlich geschüttelt. Nach 10 Tagen wird mit 30 ccm Methanol versetzt und 2 Tage im Eisschrank aufbewahrt, abgesaugt und mit Methanol gewaschen; Ausb. 21 % d. Th.; hellgelbe Kristalle (aus Methanol), Schmp. 101°.

$C_{21}H_{18}O$ (286.4) Ber. C 88.07 H 6.33 Gef. C 88.60 H 6.34

2.7-Bis-[p-methyl-benzyliden]- Δ^3 -cycloheptenon (IIb): Die Darstellung analog IIa liefert 28 % d. Th. IIb. Zitronengelbe Säulen (aus Benzol/Methanol 1:1) vom Schmp. 154.5°.

$C_{23}H_{22}O$ (314.4) Ber. C 87.85 H 7.05 Gef. C 87.61 H 7.18

2.7-Bis-[o-methoxy-benzyliden]- Δ^3 -cycloheptenon (IIc): Kondensation analog IIa. Nach 10 Tagen wird in 300 ccm Benzol aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Das Benzol wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in Cyclohexan/Benzol (7:3) aufgenommen und mehrfach über Silikagel filtriert. Die hellgelbe Lösung wird i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand mit 10 ccm Methanol digeriert. Nach mehrtäg. Aufbewahren im Eisschrank lassen sich 22 % d. Th. IIc absaugen. Hellgelbe Säulen (aus Benzol/Methanol), Schmp. 147—148°.

$C_{23}H_{22}O_3$ (346.4) Ber. C 79.75 H 6.40 Gef. C 79.80 H 6.57

2.7-Bis-[3,4-methylenedioxy-benzyliden]- Δ^3 -cycloheptenon (IId): Kondensation analog IIa. Aufarbeitung wie bei IIc, jedoch wird das nach Filtration über Silikagel und Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Öl ohne Zusatz von Methanol 10—14 Tage in den Eisschrank gestellt. Der Kristallbrei wird auf Ton gestrichen, die Kristalle aus Benzol/Methanol mehrfach umkristallisiert. Ausb. 8 % d. Th. Hellgelbe Würfel vom Schmp. 165—166°.

$C_{23}H_{18}O_5$ (374.4) Ber. C 73.78 H 4.85 Gef. C 74.53 H 4.93

2.7-Bis- β -naphthylmethyliden- Δ^3 -cycloheptenon (IIe): Kondensation analog IIa. Nach 10 Tagen wird die flüssige Phase von der ausgefallenen Kristallmasse abgossen, letztere auf Ton abgepreßt und auf einer Fritte mit reichlich Methanol gewaschen. Nach Umkrist. aus Benzol/Methanol (1:1) erhält man 31% d. Th. IIe, die in Benzol gelöst, über Al_2O_3 (alkalifrei, Aktivitätsstufe I) filtriert und erneut umkristallisiert werden. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 175° (Sintern ab 168°).

$C_{29}H_{22}O$ (386.5) Ber. C 90.12 H 5.74 Gef. C 90.19 H 5.46

2.7-Di- α -thenyliden- Δ^3 -cycloheptenon (IIf): Kondensation analog IIa. Aufarbeitung wie bei IIc. Hellgelbe Würfel (aus Benzol), Schmp. 183.5°.

$C_{17}H_{14}OS_2$ (298.4) Ber. C 68.42 H 4.73 Gef. C 68.59 H 4.99

2.7-Bis-[p-methyl-benzyl]-tropon (IIIb): Die unter Erwärmen hergestellte Lösung von 500 mg IIb in 15 ccm Triglykol wird mit 400 mg 10-proz. Pd-Tierkohle versetzt und 20 Min. im Metallbad unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, etwas abgekühlt, in 100 ccm Wasser

gegossen und vom Katalysator abgesaugt. Die Emulsion wird je zweimal mit Äther, Benzol und wieder Äther extrahiert, der vereinigte Lösungsmittelrückstand in Cyclohexan aufgenommen und an einer Silikagel-Säule (Pergel 0.1–0.2 mm, 8 Stdn. bei 180° getrocknet) adsorbiert. Durch Elution mit Cyclohexan/Benzol (7:3) werden 3 Fraktionen erhalten:

A gelbgrün, wird verworfen.

B gelb, liefert 270 mg Ausgangsmaterial zurück.

C hellgelb, nach Umkrist. des Rückstandes aus Cyclohexan 165 mg (72% d. Th.) *IIIb*. Farblose Nadeln vom Schmp. 138–139° oder 138.5–139.5° (korr.); Lit.⁷⁾: 139.5°.

2.7-Bis-β-naphthylmethyl-tropon (IIIe): Analog *IIIb* aus 1.5 g *Iie* in 20 ccm Triglykol mit 700 mg 10-proz. Pd-Tierkohle. Die Chromatographie liefert durch Elution mit Cyclohexan eine grüngelbe Fraktion, die verworfen wird, und dann durch Elution mit Benzol/Cyclohexan (1:1) eine gelbe Fraktion, aus der nach Abdunsten des Lösungsmittels und Digerieren mit Äther unter Kühlung 310 mg (36% d. Th.) *IIIe* ausgefällt werden. Der Ätherextrakt ergibt 650 mg Ausgangsmaterial. Das Tropon wird dreimal aus Petroläther/Benzol (3:1) umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 130–131°, teilweise auch amorphes Pulver.

$C_{29}H_{22}O$ (386.5) Ber. C 90.12 H 5.74 Gef. C 90.48 H 5.53

2.7-Di-α-thenyl-tropon (III f): Analog *IIIb* aus 900 mg *IIf* in 20 ccm Triglykol mit 500 mg 10-proz. Pd-Tierkohle durch 45 Min. langes Kochen. Die chromatographische Trennung liefert durch Elution mit Benzol/Cyclohexan (1:4) 2 Fraktionen:

A gelbgrün, wird verworfen.

B gelb, später hellgelb; nach Abdunsten des Lösungsmittels krist. Rückstand, der auf –50° gekühlt und mit gekühltem absol. Äther digeriert wird. Der anfallende Ätherextrakt liefert 550 mg Ausgangsmaterial zurück. Der ätherunlösliche Anteil wird zweimal aus Petroläther, Sdp. 75–100°, umkristallisiert. Ausb. 50 mg (14% d. Th.) *III f*; blaßbraune Nadeln vom Schmp. 125.5–126.5°.

$C_{17}H_{14}OS_2$ (298.4) Ber. C 68.42 H 4.73 Gef. C 68.41 H 4.80

2.7-Bis-[α-brom-benzyl]-3-(oder 4-)brom-cycloheptanon: 750 mg *IIf* werden in 30 ccm mit HBr gesätt. Eisessig 3 Stdn. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Der Kristallbrei wird abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Nach dreimaligem Umkrist. aus Eisessig erhält man 750 mg des Additionsproduktes in farblosen Nadeln vom Schmp. 203.5° (Zers.).

$C_{21}H_{21}Br_3O$ (529.1) Ber. Br 45.15 Gef. Br 44.64

Sämtliche Schmelzpunkte wurden im Aluminiumblock bestimmt und sind unkorrigiert.