

GOTTFRIED JUPPE¹⁾ und ALFRED P. WOLF

Die Chromsäure-Oxydation von Cycloheptatrien²⁾

Aus dem Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, USA

(Eingegangen am 22. Februar 1961 *)

Die Oxydation von Cycloheptatrien mit Chromsäure führt zur Bildung von Benzoesäure. Bei Verwendung von ¹⁴C-markiertem Cycloheptatrien deutet die Verteilung der ¹⁴C-Aktivitäten zwischen Carboxylgruppe und aromatischem Ring der Benzoesäure auf das Auftreten eines Tropylium-Kations als Zwischenstufe der Reaktion.

Die alkalikatalysierte Überführung von Cycloheptatrien-Derivaten in das vollaromatische Gerüst unter Ringverengung ist vornehmlich in der Tropon-Tropolon-Reihe reich an Beispielen³⁾; der Mechanismus, eine nucleophile Eliminierung, die ein Norcaradien als Zwischenstufe wahrscheinlich macht, fand durch W. v. E. DOERING⁴⁾ experimentelle Bestätigung. Nur vereinzelt sind demgegenüber Redoxreaktionen von Cycloheptatrien-Abkömmlingen bekannt, die unter Ringverengung zu Benzolderivaten führen. Der klassischen Beobachtung G. MERLINGS⁵⁾ über die Bildung von Benzaldehyd bei der Chromsäure-Oxydation des unsubstituierten Cycloheptatriens folgte bald der Bericht von E. BUCHNER⁶⁾, daß auch die Permanganat-Oxydation der Norcaradien-carbonsäure⁷⁾ u. a. zu aromatischen Reaktionsprodukten führt; neben *trans*-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) wurden Benzaldehyd, Benzoesäure, Phthal- und Terephthalsäure gefunden. Nur bis zur Oxydationsstufe des Tropyliumions⁸⁾ führt die Einwirkung von Bleitetraacetat oder Cerammoniumnitrat auf diese Carbonsäure; Permanganat- und Perjodsäure-Oxydation ergeben überwiegend benzolaromatische Oxydationsprodukte; nach der Chromsäure-Oxydation läßt sich allein die Bildung von Terephthalsäure nachweisen⁹⁾. Unsubstituiertes Tropolon erweist sich milden Oxydationsmitteln gegenüber als resistent¹⁰⁾; unter schärferen Bedingungen, wie etwa durch Chromsäure oder Kalium-

*) Eingangsdatum der Kopie. Das Originalmanuskript ist bereits mit Brief vom 28. 3. 1960 vom oben genannten amerikanischen Institut zur Post gegeben worden, bei der Redaktion jedoch nicht angekommen.

1) Jetzige Anschrift: Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Sektor Kernchemie, Berlin-Wannsee.

2) Diese Arbeit wurde mit Mitteln der US-Atomenergie-Kommission ausgeführt.

3) Lit. bei P. J. PAUSON, Chem. Reviews **55**, 9 [1955].

4) W. v. E. DOERING und L. H. KNOX, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5683 [1952]; W. v. E. DOERING und D. B. DENNY, ebenda **77**, 4619 [1955].

5) Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3108 [1891].

6) Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 106 [1896]; ebenda **34**, 982 [1901].

7) Ergebnisse späterer Untersuchungen von W. v. E. DOERING, G. LABER, R. VONDERWAHL, R. B. WILLIAMS und N. F. CHAMBERLAIN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5448 [1956], machten für diese von E. BUCHNER als Bicyclus formulierte Säure die Struktur einer Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1) wahrscheinlich.

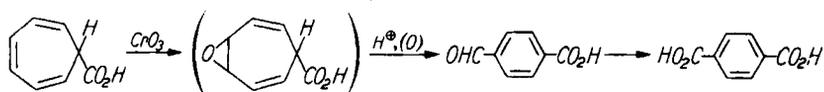
8) Über weitere Übergänge des Cycloheptatriens in das Tropyliumion vgl. W. v. E. DOERING und H. KRAUCH, Angew. Chem. **68**, 661 [1956]; H. J. DAUBEN, F. A. GADECKI, K. M. HARMON und D. L. PEARSON, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4557 [1957]; M. J. S. DEWAR und C. R. GANELLIN, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2438; D. BRYCE-SMITH und N. A. PERKINS, Chem. and Ind. [London] **1959**, 1022; D. H. GESKE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4145 [1959].

9) M. J. S. DEWAR, C. R. GANELLIN und R. PETTIT, J. chem. Soc. [London] **1958**, 55.

10) W. v. E. DOERING und L. H. KNOX, J. Amer. chem. Soc. **73**, 828 [1951].

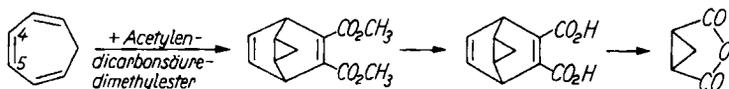
permanganat in saurer Lösung wird der ungesättigte Ring vollkommen abgebaut¹¹⁾. Die Oxydationen von Colchicin¹²⁾, Colchicein¹³⁾ und Purpurogallin¹⁴⁾ verlaufen wiederum unter Aromatisierung. Besonders glatt gelingt die Chromsäure-Oxydation von Tropyliumbromid zu Benzaldehyd¹⁵⁾.

Letztere, von W. v. E. DOERING beobachtete Reaktion regte die Frage an, ob auch die Oxydation von Cycloheptatrien selbst über die Bildung eines Tropylium-Kations verläuft. M. J. S. DEWAR⁹⁾ erklärte das ausschließliche Vorfinden von Terephthalsäure nach der Chromsäure-Oxydation von Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1) mit einem primären Angriff an der 4.5-Doppelbindung. Dieser Reaktionsschritt stände in Analogie zur Epoxydbildung als erste Stufe bei der Chromsäure-Oxydation von Olefinen¹⁶⁾. Wagner-Meerwein-Umlagerung des Epoxyds und Weiteroxydation des Aldehyds würden zur Bildung der Carbonsäure führen:



Die Entscheidung, ob bei der Chromsäure-Oxydation des unsubstituierten Cycloheptatriens eine symmetrische Zwischenstufe auftritt, sollte durch Isotopenmarkierung leicht zu fällen sein. Die Gleichwertigkeit der Kohlenstoffatome im Tropylium-Kation ist sowohl aufgrund seines Infrarot- und Raman-Spektrums¹⁷⁾ als auch durch radioaktive Markierungsversuche¹⁸⁾ eindeutig gesichert. Bei Verwendung von spezifisch ¹⁴C-markiertem Cycloheptatrien müßte sich die Zwischenstufe des Tropyliumions im Oxydationsprodukt der Benzoesäure durch gleichmäßige Verteilung der ¹⁴C-Aktivitäten über alle sieben Kohlenstoffatome zu erkennen geben.

Die Photoreaktion von Benzol mit ¹⁴CH₂N₂ führt zu einem Cycloheptatrien, in dem die ¹⁴C-Aktivitäten zumindest nicht statistisch über alle sieben Kohlenstoffatome verteilt sind. Der Abbau des siebengliedrigen Ringsystems zu dem nur fünf Kohlen-



11) H. ERDTMAN und J. GRIPENBERG, *Acta chem. scand.* **2**, 625 [1948]; A. B. ANDERSON und J. GRIPENBERG, ebenda **2**, 644 [1948]; H. ERDTMAN und W. E. HARVEY, *Chem. and Ind. [London]* **1952**, 1267; S. R. DUFF und H. ERDTMAN, ebenda **1954**, 432; S. R. DUFF, H. ERDTMAN und W. E. HARVEY, *Acta chem. scand.* **8**, 1073 [1954]; J. GRIPENBERG, ebenda **2**, 639 [1948]; E. SEBE, *ref. C. A.* **48**, 5171 [1954].

12) A. WINDAUS, *Liebigs Ann. Chem.* **439**, 59 [1924].

13) J. CECH und F. SANTAVY, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **14**, 532 [1949]; H. LETTRÉ, H. FERNHOLZ und E. HARTWIG, *Liebigs Ann. Chem.* **576**, 147 [1952].

14) J. A. BARLTROP und J. S. NICHOLSON, *J. chem. Soc. [London]* **1948**, 116.

15) W. v. E. DOERING und L. H. KNOX, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 352 [1957].

16) W. J. HICKINBOTTOM, D. PETERS und D. G. M. WOOD, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 1360.

17) W. G. FATELY und E. R. LIPPINCOTT, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 249 [1955]; AIDA KOYO, *Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ. A.* **8**, 361 [1956]; vgl. auch H. J. DAUBEN und H. J. RINGOLD, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 876 [1951]; A. ESCHENMOSER und H. H. RENNARD, *Helv. chim. Acta* **36**, 290 [1953]; E. HEILBRONNER und A. ESCHENMOSER, ebenda **36**, 1101 [1953].

18) M. E. VOLPIN, D. N. KURSANOV, M. M. SHEMYAKIN, V. J. MAIMIND und L. A. NEYMAN, *Chem. and Ind. [London]* **1958**, 1261.

stoffatome enthaltenden Anhydrid der Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) zeigt das Fehlen von ^{14}C -Aktivität in den 4- und 5-Kohlenstoff-Stellungen:

Tab. 1. Beim Abbau von Cycloheptatrien zum Cyclopropandicarbonsäure-anhydrid gemessene ^{14}C -Aktivitäten

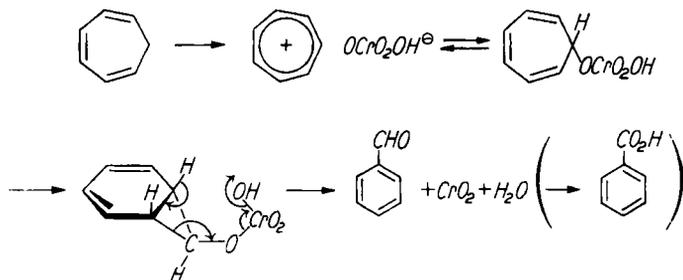
	spezif. Aktivität $\mu\mu\text{C}/\text{mg C}$	Gesamtaktivität $\mu\mu\text{C}$
Cycloheptatrien	44.68	313
Dien-Addukt (Dimethylester)	24.37	317
Dien-Addukt (Dicarbonsäure)	28.55	314
Cyclopropan-dicarbonsäureanhydrid	62.32	312

Cycloheptatrien des gleichen radioaktiven Ansatzes wurde mit Chromsäure zu Benzoesäure oxydiert und letztere dem K. F. Schmidt-Abbau unterworfen. Wie Tab. 2 lehrt, wurde $1/7$ der ursprünglichen ^{14}C -Aktivität des Cycloheptatriens in dem aus der Carboxylgruppe stammenden Kohlendioxyd gefunden, die restlichen $6/7$ befanden sich in dem als Acetanilid gefaßten aromatischen Sechsring.

Tab. 2. Beim Abbau von Cycloheptatrien zu Anilin und Kohlendioxyd gemessene ^{14}C -Aktivitäten

	spezif. Aktivität $\mu\mu\text{C}/\text{mg C}$	Gesamtaktivität $\mu\mu\text{C}$
Cycloheptatrien	32.42	227
Benzoesäure	32.80	229
Benzoesäure (nach Verdünnung)	4.97	34.8
Acetanilid	3.67	29.4
	4.99 (korr. für 6 C-Atome)	
Kohlendioxyd	4.80	4.80

Dieses experimentelle Ergebnis legt den Schluß nahe, daß der erste Schritt der Chromsäure-Oxydation von Cycloheptatrien zur Bildung eines Tropylium-Kations führt, das für die nun eintretende Gleichverteilung der ^{14}C -Aktivität verantwortlich ist. Die weitere Oxydation des Tropyliumhydroxyds könnte dem von F. H. WESTHEIMER¹⁹⁾ und W. v. E. DOERING¹⁵⁾ aufgewiesenen Weg der Alkoholoxydation durch Chromsäure folgen.



Wir danken Herrn Dr. D. R. CHRISTMAN und Fräulein C. S. PAUL für die Ausführung der ^{14}C -Bestimmungen, Fräulein C. S. REDVANLEY für geschickte experimentelle Hilfe bei der K. F. Schmidt-Reaktion.

¹⁹⁾ F. HOLLOWAY, M. COHEN und F. H. WESTHEIMER, J. Amer. chem. Soc. 73, 65 [1951].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur ^{14}C -Bestimmung fand die von D. R. CHRISTMAN, N. E. DAY, P. R. HANSELL und R. C. ANDERSON beschriebene Methode Anwendung, die eine Fehlergrenze von $\pm 2\%$ zuließ²⁰.

Cycloheptatrien: Es stand ein durch Photoumsetzung von ^{14}C -Diazomethan mit Benzol dargestelltes Präparat der spezif. Aktivität $1.5 \mu\text{C}/\text{mg C}$ zur Verfügung²¹. Inaktives Cycloheptatrien wurde durch Pyrolyse von *Bicycloheptadien* (Shell Chemical Corporation) bereitet. Nach jeweiliger Verdünnung des aktiven Materials wurde durch wiederholte Gaschromatographie (Sterchamol — Dow Corning Silikonöl 710; 20:1) von wenig mitenthaltenem Toluol abgetrennt.

Benzoessäure: In eine eisgekühlte Lösung von 300 mg *Cycloheptatrien* (spezif. Aktivität $32.42 \mu\text{C}/\text{mg C}$) in 10 ccm Eisessig ließ man unter kräftigem Rühren eine gesätt. Lösung von 1.5 g CrO_3 in Eisessig eintropfen. Nach dreitägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde erschöpfend mit n-Pentan extrahiert. 86 mg *Benzoessäure* (21% d. Th.; spezif. Aktivität $32.80 \mu\text{C}/\text{mg C}$) wurden nach wiederholtem Umlösen aus Wasser und n-Pentan rein erhalten.

K. F. Schmidt-Abbau: Der Abbau der mit inaktivem Material verdünnten *Benzoessäure* (spezif. Aktivität $4.97 \mu\text{C}/\text{mg C}$) mit *Stickstoffwasserstoffsäure* wurde nach einer von E. F. PHARES²²) ausgearbeiteten Methode ausgeführt. Das in 88-proz. Ausb. aus 121 mg *Benzoessäure* erhaltene *Kohlendioxyd* (spezif. Aktivität $4.80 \mu\text{C}/\text{mg C}$) wurde gaschromatographisch gereinigt (Sterchamol — Dow Corning Silikonöl 710; 20:1). Das aus der Reaktionslösung durch Umsetzung mit *Acetanhydrid* in 41-proz. Ausb. gewonnene *Acetanilid* (spezif. Aktivität $3.67 \mu\text{C}/\text{mg C}$) wurde mehrmals aus Äthanol umkristallisiert.

Dienaddukt des Cycloheptatriens: Eine Lösung von 5.2 g *Cycloheptatrien* (spezif. Aktivität $44.68 \mu\text{C}/\text{mg C}$) und 14.5 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in 20 ccm Toluol wurde 24 Stdn. im Dunkeln unter Argon rückfließend gekocht. Der *Dimethylester des Dienadduktes* (7.9 g; 61% d. Th.; spezif. Aktivität $24.37 \mu\text{C}/\text{mg C}$) ging bei $105-107^\circ/0.1$ Torr über. Das Natriumsalz der Dicarbonsäure wurde durch 20stdg. Rühren von 7.9 g Dimethylester in auf 50° vorerwärmter 20-proz. Natronlauge gebildet. Umlösen der freigesetzten *Dicarbonsäure* führte zu einem analysenreinen Präparat vom Schmp. $159-160^\circ$ (5.3 g, 78% d. Th.; spezif. Aktivität $28.55 \mu\text{C}/\text{mg C}$).

Cyclopropandicarbonsäure-anhydrid: Eine wäßr. Lösung von *Natriumpermanganat* (30-proz., 49 ccm) ließ man über einen Zeitraum von 3 Stdn. einer kräftig gerührten Lösung von 1.66 g *Dicarbonsäure* (spezif. Aktivität $28.55 \mu\text{C}/\text{mg C}$) und 1.0 g Natriumcarbonat in 30 ccm Wasser bei $80-90^\circ$ zutropfen. Die Reaktionsmischung wurde gekühlt und mit $2 n \text{ H}_2\text{SO}_4$ angesäuert; zur Reduktion des überschüss. Permanganats und des gebildeten Mangandioxyds gab man Natriumhydrogensulfid zu. Erschöpfende Extraktion mit Äther führte zur Isolierung der *Cyclopropandicarbonsäure*. Diese wurde ohne weitere Reinigung mit Acetylchlorid umgesetzt. Reinigung durch Destillation (Sdp.₁ $112-114^\circ$) ergab *Cyclopropandicarbonsäure-anhydrid* vom Schmp. $58-59^\circ$ (32 mg, 3.5% d. Th.; spezif. Aktivität $62.32 \mu\text{C}/\text{mg C}$).

²⁰) Analytic. Chem. **27**, 1935 [1955].

²¹) B. SURYANARAYANA, unveröffentlicht.

²²) Arch. Biochem. Biophysics **33**, 173 [1951].