

ROLF HUISGEN und GOTTFRIED JUPPE¹⁾**Benzo-norcaradien-carbonsäure und Benzo-cycloheptatrien-carbonsäure**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. Februar 1961)

Der Zerfall des Diazoessigesters in 5 Moläquivv. Naphthalin führt zu 52% 2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-äthylester (I) und 14–17% von zwei Diastereomeren des 1.2;3.4-Bis-carbäthoxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins (XXII und XXIV). Neben den Umsetzungen beweisen die UV-, IR- und Kernresonanzspektren die Norcaradien-Struktur der Carbonsäure II. Bei 260° erleidet I eine Ringerweiterung zum 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(6)-äthylester (IX). Mit Acetanhydrid/H₂SO₄ erfährt die Carbonsäure II eine Ringöffnung zu α -Naphthyllessigsäure. — Die Zuordnung der Konfigurationen XXII und XXIV zu den Diaddukten wird durch die optische Aktivierung des einen ermöglicht. — Chemismus und konfigurativer Ablauf der Anlagerung des Carbäthoxycarbens an die aromatische Bindung werden diskutiert.

Während Hydrierung und Bromierung des *Cycloheptatriens* für den dreifach-ungesättigten 7-Ring sprechen, leiten sich die Oxydationsprodukte und DIELS-ALDER-Addukte vom *Norcaradien* ab. Wenngleich physikalische Daten für den Reinstoff die Cycloheptatrien-Formel bestätigen²⁾, bleibt eine Alternative unbeantwortet. a) Der Übergang in das bicyclische System findet erst im Zuge der Wechselwirkung mit dem Reagenz statt; b) Cycloheptatrien unterhält eine *Valenztautomerie* mit einer bescheidenen Gleichgewichtskonzentration am *Norcaradien*:



Bei der cyclischen Elektronenverschiebung wechseln Doppel- und Einfachbindungen ihre Lage. Schon die Einbeziehung *einer* Doppelbindung in ein aromatisches System sollte eine solche Valenztautomerie unterbinden.

A. BENZO-NORCARADIEN-CARBONSÄURE UND IHRE UMWANDLUNGEN

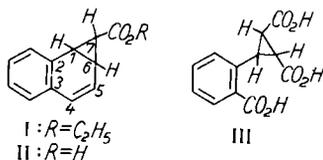
E. BUCHNER und ST. HEDIGER³⁾ wiesen dem Produkt aus Diazoessigestern und Naphthalin die Konstitution eines 2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-äthylesters (I) zu. Sie stützten sich dabei auf ein krist. Dibromid sowie die Oxydation zur 1-[*o*-Carboxy-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (III). Die neuere Entwicklung der Carben-Chemie etwas vorwegnehmend, diskutierten die Autoren schon die Möglichkeit, daß der Diazoessigestern erst *nach* der Stickstoffabspaltung mit der aromatischen Verbindung reagiert.

¹⁾ Aus der Dissertat. G. JUPPE, Univ. München 1958.

²⁾ E. J. COREY, H. J. BURKE und W. A. REMERS, J. Amer. chem. Soc. 77, 4941 [1955].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 3502 [1903].

Durch Verwendung reiner Materialien (Abwesenheit von Schwermetallen) und geringe Stationärkonzentration des Diazoessigesters bzw. des intermediären Carbäthoxycarbens vermochten wir die Ausbeute an Rohester I von 26–30%²⁾ auf 59% d. Th. zu steigern. Die Bromtitration wies auf 0.95 CC-Doppelbindungen,

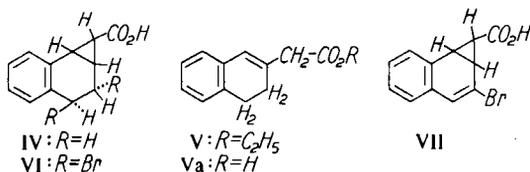


während die quantitat. IR-Analyse auf 88% I im Rohester schließen ließ. In gleicher Größenordnung lag die Ausbeute an der isolierten reinen Säure II nach alkalischer Hydrolyse. α -Naphthylessigester war im IR-Spektrum des Rohesters nicht nachweisbar.

Nachdem auch Cycloheptatrien und seine Abkömmlinge zu Carbonsäuren des Cyclopropan oxydiert werden können, wird man der Oxydation II \rightarrow III kaum Beweiskraft für das Auftreten des dreigliedrigen Ringes in II zubilligen. Mit Natriumpermanganat in 80-proz. Aceton erhielten wir 65% der Tricarbonsäure III aus II. Die partielle Ozonisation des Esters I bei -70° gab nach Aufarbeitung mit H₂O₂ und alkal. Hydrolyse gar 72% d. Th. III.

Ein stichhaltiges Argument für die Konstitution II bietet die katalyt. Hydrierung, bei der 1 Äquiv. Wasserstoff aufgenommen wird; zu 97% d. Th. isolierten wir eine einheitliche Dihydrosäure IV.

Der Äthylester dieser Säure IV fand sich zu 70–80% im Rohester, der bei der kupferkatalysierten Umsetzung des 1.2-Dihydro-naphthalins mit Diazoessigester anfiel⁴⁾; als Nebenprodukt trat dabei übrigens nach Verseifen 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(2) (Va)⁵⁾ auf. Bei dieser Nebenreaktion dürfte es sich um eine noch nicht beobachtete Reaktionsweise des Carbäthoxycarbens gegenüber Olefinen handeln.



Während IV gegen Brom stabil ist, vermochten wir die Bromaddition an II³⁾ zu bestätigen. Das zu 93% erhaltene Dibromid spaltete gegen 140° HBr ab zu einer Bromcarbonsäure der vermutl. Formel VII, die unter Aufnahme von 2 Äquiv. katalyt. erregten Wasserstoffs IV lieferte.

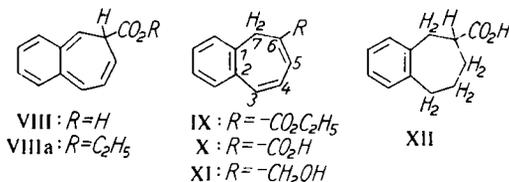
Daß die Carbonsäure II in optischen Antipoden erhalten wurde⁶⁾, ist kein untrüglicher Beweis für das Norcaradien-Skelett bzw. schließt eine Valenztautomerie mit dem energie-reichen *o*-Chinodimethan-System VIII nicht aus. Über VIII als Zwischenstufe könnte zwar eine Epimerisierung der beiden asymm. Kohlenstoffatome 1 und 6 in II stattfinden; das dritte

⁴⁾ Diese Reaktion wurde von Herrn K. MARSDEN in unserem Laboratorium untersucht.

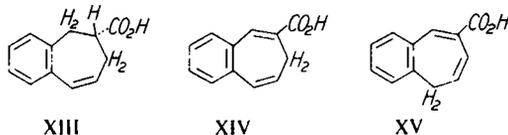
⁵⁾ W. G. DAUBEN und R. TERANISHI, *J. org. Chemistry* **16**, 550 [1951].

⁶⁾ A. A. FREDGA, *Ark. Kemi* **12**, 547 [1958].

Asymmetriezentrum in der Position 7 wird davon aber nicht berührt. Daß weder Mutarotation an der aktiven Säure beobachtet noch durch Bestrahlung Stereoisomerisierung ausgelöst wurde⁶⁾, spricht allerdings für eine Fixierung im Sinne von II.



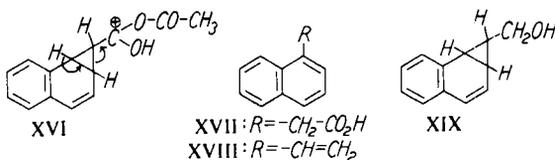
Beim Erhitzen auf 260° erfuhr der Benzo-norcaradienester I eine Isomerisierung zum 1,2-Benzocycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(6)-äthylester (IX). Eine Interpretation über VIIIa als Zwischenstufe ist plausibel; die Rückgewinnung der Benzol-Mesomerie stellt die Triebkraft für die cyclische Doppelbindungsverschiebung und Protonwanderung zu IX. Die katalyt. Hydrierung der Carbonsäure X führte unter Aufnahme von 2 Moläquivv. Wasserstoff zu XII, während mit Natriumamalgam eine Dihydroverbindung entstand, vermutlich XIII.



Für die isomerisierte Säure sind außer X noch die Strukturen XIV und XV zu diskutieren, wobei die letztere wegen der notwendigen 1,4-Verschiebung eines Protons weniger wahrscheinlich war. Das kernmagnetische Resonanzspektrum (S. 2338) entschied eindeutig zugunsten von X. Inzwischen beschrieben G. WITTIG, H. EGGERS und P. DUFFNER⁷⁾ die beiden den Säuren X und XIV entsprechenden Benzo-cycloheptatriene. Die geringere Stabilität von XIV (H statt CO_2H) ergab sich aus der Isomerisierung zu X (H statt CO_2H) in Gegenwart von Phenyllithium. Beide Systeme, X und XIV, zeigen am Kalottenmodell eine kräftige sterische Mesomeriehinderung.

Die Cycloheptatrien-Derivate IX und X reagierten nicht mit Maleinsäureanhydrid oder Tetracyanäthylen. Die negativen Versuche, Philodiene an II zu addieren, bieten daher *kein* Argument zugunsten der Norcaradien-Formel II.

In siedendem Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure vollzog sich eine ganz andere Isomerisierung der Benzonorcaradien-carbonsäure II. In 72-proz. Ausbeute entstand α -Naphthyllessigsäure (XVII). Da II gegenüber 50-proz. Schwefelsäure bei 130° resistent ist, tritt vermutlich das gemischte Anhydrid in die protonkatalysierte Umlagerung gemäß XVI ein. Die Carbonsäure X ist unter diesen Bedingungen übrigens stabil.

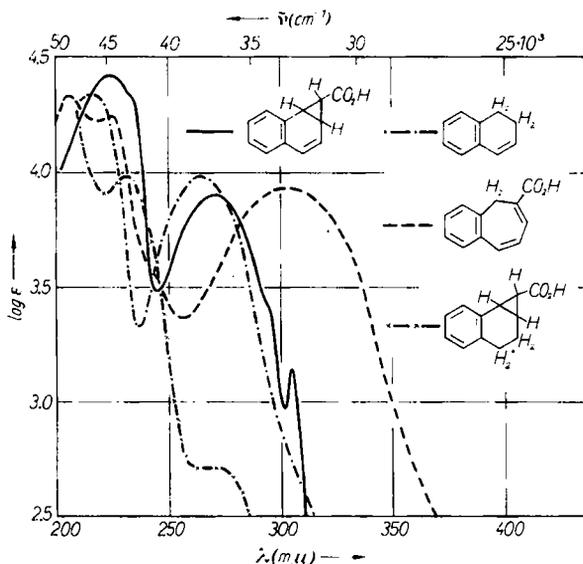


⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 [1958].

Noch weit größer ist die Aromatisierungstendenz des aus I mit Lithiumaluminiumhydrid erhältlichen 2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbinols-(7) (XIX). Schon beim Schütteln mit verd. Salzsäure oder beim Versuch, das Tosylat zu bereiten, kam es zur vollständigen Eliminierung und Umlagerung zu 1-Vinyl-naphthalin (XVIII). Die Permanganatoxydation zu 1-Naphthoesäure, die Hydrierung zu 1-Äthyl-naphthalin sowie die Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid beweisen die Konstitution von XVIII. Wie weit die Bildung eines nichtklassischen Cyclopropyl-carbinyl-Kations⁸⁾ zur Ionisationstendenz von XIX beiträgt, sei dahingestellt. Das Cycloheptatrienyl-carbinol XI erwies sich als stabil gegen $2n$ HCl.

B. ULTRAVIOLETT-, INFRAROT- UND KERNMAGNETISCHE RESONANZSPEKTREN

Daß Benz-norcaradien-carbonsäure II und 1.2-Dihydro-naphthalin über ähnliche chromophore Systeme verfügen, findet in den *UV-Spektren* (Abbild. 1) einen überzeugenden Ausdruck. Die bathochrome Verschiebung der Maxima von II dürfte von der zusätzlichen Konjugation mit dem Cyclopropanring herrühren; auch in der Größenordnung entspricht sie Beispielen der Literatur^{9,10)}. Das ausgedehnte konjugierte System der Benzo-cycloheptatrien-carbonsäure X führt zu einem langwelligen Maximum bei 304 m μ . Wenngleich stärker hypsochrom verschoben, ist das Spektrum der Hydroverbindung IV noch charakteristisch von dem des Tetralins verschieden.



Abbild. 1. UV-Absorption der 2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) (II), des 1.2-Dihydro-naphthalins, der 2.3-Benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7) (IV) und der 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(6) (X) in Äthanol

⁸⁾ J. D. ROBERTS und R. H. MAZUR, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3542 [1951]; R. H. MAZUR, W. N. WHITE, D. A. SEMENOW, C. C. LEE, M. S. SILVER und J. D. ROBERTS, ebenda **81**, 4390 [1959]; M. C. CASERIO, W. H. GRAHAM und J. D. ROBERTS, *Tetrahedron* [London] **11**, 171 [1960].

⁹⁾ M. T. ROGERS, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2544 [1947].

¹⁰⁾ R. J. MOHRBACHER und N. H. CROMWELL, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 401 [1957].

Nicht minder aufschlußreich sind die *infraroten Carbonylschwingungen* der oben-erwähnten Carbonsäuren. Wie die Tab. lehrt, liegen die Frequenzen von II, IV und VII zwischen denen gesättigter und konjugierter Carbonsäuren. Das entspricht ganz einer schwachen Mesomeriebeziehung zwischen Cyclopropanring und Carboxyl (vgl. I. c.¹⁰⁾). Die Benzo-norcaradien-carbonsäure II und ihr Dihydroderivat IV zeigen unter sich *keinen* Unterschied mehr. Das steht in Einklang mit der Auffassung, daß der dreigliedrige Ring zwar noch in elektronische Wechselwirkung mit benachbarten π -Systemen tritt, selbst aber nicht mehr zur *Fortleitung der Konjugation* befähigt ist¹¹⁾.

Frequenzen der infraroten Carbonyl-Valenzschwingungen einiger Carbonsäuren (KBr-Preßlinge; Leitz IR-Spektrophotometer)

	$\bar{\nu}$ in cm^{-1}
α -Naphthyl-essigsäure (XVII)	1692
α -Naphthoesäure	1651
2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) (II)	1670
2.3-Benzo-5-brom-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) (VII)	1671
2.3-Benzo-norcaradien-(2)-carbonsäure-(7) (IV)	1669
1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(6) (X)	1645
1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(6) (XII)	1685

Die angeblich spezifischen infraroten Cyclopropan-Banden der Literatur¹²⁾ erwiesen sich bei unseren Verbindungen als wertlos. Sie treten nicht einmal bei der *trans*-Cyclopropan-tri-carbonsäure-(1.2.3) eindeutig auf.

Die Carbonylfrequenz der Benzo-cycloheptatrien-carbonsäure X entspricht dem stark konjugierten Typ, während die des Tetrahydro-Abkömmlings XII die Abwesenheit von Konjugation kundtut.

Das *kernmagnetische Resonanzspektrum*¹³⁾ der Abbild. 2 bestätigt überzeugend die Konstitution der Benzo-norcaradien-carbonsäure II. Das Bandentriplett bei 51 Hz rührt vom Proton am die Carboxylgruppe tragenden C-Atom 7 her. Die Aufspaltung wird durch die Spinkoppelung mit den beiden benachbarten Protonen des Cyclopropanringes verursacht. Die beiden zu erwartenden Dubletts fallen mit je einem Signal zu der starken Mittelbande zusammen¹⁴⁾. Die 4 Resonanzsignale gegen 187 Hz (Dublett eines Dubletts) entsprechen der Erwartung für das benzylständige Proton am C-Atom 1, das sich wiederum in Spinkoppelung mit denen in 6 und 7 befindet. Das Proton in der Allylstellung 6 zeigt darüberhinaus noch eine normale Koppelung

¹¹⁾ L. I. SMITH und E. R. ROGIER, J. Amer. chem. Soc. 73, 3840 [1951]; R. H. EASTMAN, ebenda 76, 4115 [1954]; R. H. EASTMAN und J. C. SELOVER, ebenda 76, 4118 [1954]; R. H. EASTMAN und S. K. FREEMAN, ebenda 77, 6642 [1955]; E. N. TRACHTENBERG und G. ODIAN, ebenda 80, 4018 [1958].

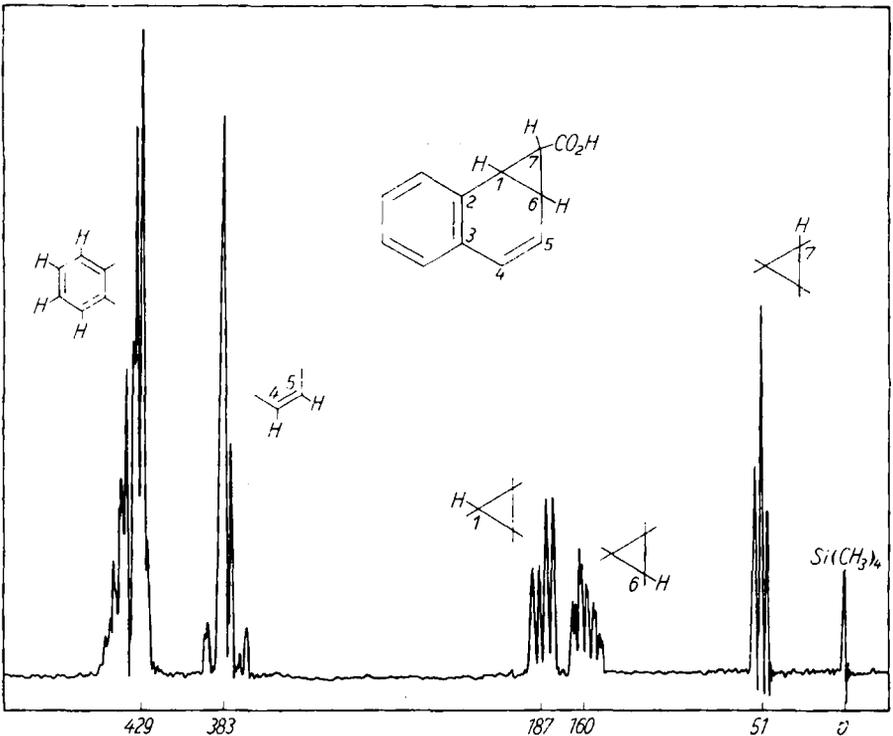
¹²⁾ Vgl. die krit. Diskussionen bei A. R. H. COLE, J. chem. Soc. [London] 1954, 3807; V. A. SLABEY, J. Amer. chem. Soc. 76, 3604 [1954].

¹³⁾ Die Spektren der Abbild. 2 und 3 wurden von den Varian Associates, Palo Alto, Californien, aufgenommen; Herrn Dr. LEROY F. JOHNSON sind wir für die Interpretation zu Dank verpflichtet. Nicht minder danken wir Herrn Dr. G. V. D. TIERS, Research Department der Minnesota Mining and Manuf. Comp., St. Paul, USA, für wichtige Ergänzungen und Ratschläge. Die ergänzte Fassung der Interpretation wurde der Redaktion am 30.3.61 eingereicht.

¹⁴⁾ Aus dem Spektrum von II errechnen sich folgende Koppelungskonstanten, wobei sich die Indizes auf die C-Positionen als Haftstellen der Protonen beziehen: $J_{17} = 4.1$; $J_{67} = 4.0$; $J_{16} = 8.6$; $J_{56} = 4.2$; $J_{46} = 1.3$; $J_{45} = 10.1$ Hz.

mit dem olefinischen Wasserstoff in Position 5 sowie eine recht schwache mit dem in 4; die Hyperfeinstruktur um 160 Hz läßt 10 von den erwarteten 16 Banden erkennen.

Die Signale gegen 383 Hz kommen den beiden Protonen an der Doppelbindung zu, wobei die unterschiedliche Intensität wieder vom Aufeinanderfallen einiger Signale herrührt. Die hohe Spinkoppelungskonstante $J_{45} = 10.1$ Hz liegt im erwarteten Bereich für 2 *cis*-ständige Protonen an der Doppelbindung. Die Bandengruppe zwischen 420 und 440 Hz wird von den 4 aromatischen Wasserstoffatomen hervorgebracht und ist typisch für ein unsymmetrisch substituiertes *o*-Phenylensystem. Das Carboxyl-Proton hat seine Resonanz bei noch höheren Frequenzen, als dem linken Rand der Abbild. 2 entspricht.

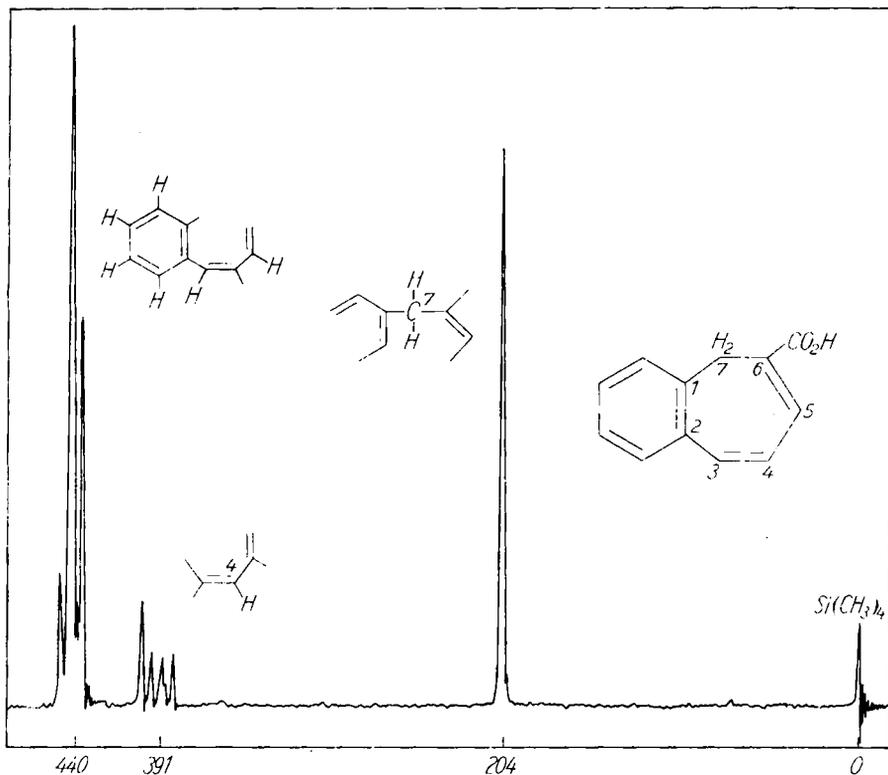


Abbild. 2. Kernmagnetisches Resonanzspektrum der 2,3-Benzo-norcaradien-(2,4)-carbon-säure-(7) (II) in CDCl_3 . Die Abszisse gibt die Relativfrequenz des Magnetfeldes in Sek.^{-1} , bezogen auf das als Standard zugesetzte Tetramethylsilan, wieder

Im Spektrum der ringerweiterten Carbonsäure X (Abbild. 3) findet sich ein scharfes Einzelsignal bei 204 Hz; auf ca. 5 Hz genau ist das die Stelle, an der man die Resonanz einer CH_2 -Gruppe erwartet, die sich zwischen einem Benzolkern und einer olefinischen Doppelbindung befindet. Das Fehlen einer Hyperfeinstruktur läßt den Schluß zu, daß die benachbarten Kohlenstoffatome keinen Wasserstoff tragen. Die alternativen Formelvorschläge XIV und XV erfüllen diese Forderung nicht.

Die 4 Banden gegen 391 Hz dürften dem Proton in 4-Stellung zuzuschreiben sein, während die Gruppe von Signalen bei 440 Hz auf die 4 aromatisch gebundenen Pro-

tonen sowie die 2 vinylständigen Protonen an den C-Atomen 3 und 5 zurückgehen. Im Einklang mit Formel X ergibt die Integration der Bandengruppen bei 440, 391 und 204 Hz das Verhältnis 6:1:2. Mit 11.9 Hz ist die Konstante der Spinkoppelung der *cis*-Protonen an den ungesättigten Zentren 4 und 5 recht hoch; in gleicher Größenordnung wurde sie schon bei anderen ungesättigten Siebenringen gefunden.



Abbild. 3. Kernmagnetisches Resonanzspektrum der 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(6) (X) in CDCl_3

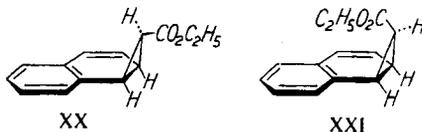
C. ZUR STEREOCHEMIE DER ADDITION DES CARBÄTHOXYCARBENS AN AROMATEN

Die *cis*-Anlagerung der Carbene an geometrisch-isomere Alkene¹⁵⁾ legt einen Dreizentren-Mechanismus mit „verbrückender“ Funktion des Carbens nahe. Überträgt man diese Vorstellung auf die Reaktion mit aromatischen Verbindungen, dann wird der Diazoessigester bzw. das Carbäthoxycarben zum *Doppelbindungsreagenz* im Sinne von G. M. BADGER¹⁶⁾. Im Einklang mit dieser Auffassung nimmt das Naphthalin nur an der 1.2-Bindung mit ihrer hohen Bindungsordnung, nicht aber in 2.3-, das Reagenz auf.

¹⁵⁾ P. S. SKELL und A. Y. GARNER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3409 [1956]; P. S. SKELL und R. C. WOODWORTH, ebenda **78**, 4496 [1956]; W. v. E. DOERING und P. LAFLAMME, ebenda **78**, 5447 [1956]; H. M. FREY, ebenda **80**, 5005 [1958].

¹⁶⁾ J. chem. Soc. [London] **1949**, 456; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **71**, 468 [1952]. Vgl. die Diskussion bei R. HUISGEN, Angew. Chem. **67**, 439, 461 [1955].

Für die Annäherung des Carbäthoxycarbens an die aromatische CC-Bindung, die nahezu senkrecht zur Ringebene erfolgen dürfte, gibt es zwei konfigurative Möglichkeiten. Mit der Carbäthoxygruppe „außen“ begegnet die Anlagerung der geringsten sterischen Wechselwirkung. Dagegen ermöglicht die Carbäthoxy-, „innen“-Konfiguration im Übergangszustand eine Überlappung der π -Bindungssysteme; letztere gehört bekanntlich zu den orientierenden Prinzipien der Diels-Alder-Reaktion. Die Stereoformeln XX und XXI mit *exo*- und *endo*-Carbonestergruppe zeigen die aus Naphthalin zu erwartenden Produkte¹⁷⁾.



Selbst wenn die Buchner-Säure aus Benzol und Diazoessigester in der Norcaradien-Formel vorliegen würde, wäre über die valenztautomere Cycloheptatrien-carbonsäure eine rasche *endo-exo*-Isomerisierung zu erwarten; die *exo*-Konfiguration dürfte thermodynamisch begünstigt sein. Am „eingefrorenen“ 2.3-Benzo-norcaradien-Skelett sollte dagegen die Konfiguration der Carbonester-Gruppe über Weg und Chemismus des Carben-Angriffs Auskunft geben.

Auf einem vierstufigen Wege bauten E. BUCHNER und ST. HEDIGER³⁾ die Carbonsäure II über III zur Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) oxydativ ab; für diese Tricarbonsäure wurde später die *trans*-Konfiguration sichergestellt¹⁸⁾. Da beim Abbau mit Nitriersäure behandelt und im alkalischen Medium oxydiert wurde, wird man kaum auf die *exo*-Konfiguration XX rückschließen dürfen.

Bei 1-Aryl-cyclopropan-carbonsäuren-(2) wurde leichte *cis*- \rightarrow *trans*-Epimerisierung beobachtet¹⁹⁾. So lieferten die beiden isomeren Produkte aus Diazoessigester und Styrol bei Nitrierung, Reduktion und Permanganatoxydation die gleiche Cyclopropan-*trans*-dicarbonsäure²⁰⁾. Dagegen wurden mit Ozon und nachfolgender H₂O₂-Oxydation die diastereomeren Dicarbonsäuren erhalten²¹⁾; bei dieser Oxydationsmethode sind sterische Änderungen am wenigsten zu erwarten.

Nach erschöpfender Ozonisation von II in Essigsäure bei 20–40° und anschließender Behandlung mit 10-proz. Wasserstoffperoxyd isolierten wir 49% d. Th. *trans*-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3). Zu einer gewissen Reserve zwingt allerdings, daß die aus XXI zu erwartende *cis*-Tricarbonsäure unbekannt ist; erst die Stabilität

¹⁷⁾ Bei der Anlagerung des Carbäthoxy-methylens an mono- oder *cis*-disubstituierte Äthylene wurde überwiegend *exo*-Addition gefunden. Styrol: A. BURGER und W. L. YOST, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2198 [1948]. Acrylester, tert.-Butyloxy-äthylen: K. B. WIBERG, R. K. BARNES und J. ALBIN, ebenda **79**, 4994 [1957]. Cyclohexadien, Cyclopentadien, Dicyclohexenyl: P. BESINET, R. FRAISSE, R. JACQUIER und P. VIALLEFONT, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1377. *cis*-Buten-(2): W. v. E. DOERING und T. MOLE, Tetrahedron [London] **10**, 65 [1960].

¹⁸⁾ H. R. ING und W. H. PERKIN, J. chem. Soc. [London] **125**, 1814 [1924].

¹⁹⁾ A. BURGER und W. L. YOST, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2198 [1948]; E. N. TRACHTENBERG und G. ODIAN, ebenda **80**, 4015 [1958]. Vgl. H. M. WALBORSKY und F. M. HORNYAK, ebenda **78**, 872 [1956]; K. B. WIBERG, R. K. BARNES und J. ALBIN, ebenda **79**, 4994 [1957].

²⁰⁾ E. BUCHNER und J. GERONIMUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 3782 [1903]; D. G. MARKEES und A. BURGER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3329 [1948].

²¹⁾ H. L. DEWAAL und G. W. PEROLD, Chem. Ber. **85**, 574 [1952].

dieser Säure unter den Bedingungen der Oxydation und Aufarbeitung könnte den konfigurativen Rückschluß sichern.

Mit einer *endo*-Carboxylgruppe gemäß XXI sollte die ungesättigte Säure II der Brom- oder Jodlactonisierung²²⁾ zugänglich sein. Derartige Versuche waren ebenso negativ wie solche zur Umwandlung von VI in ein Bromlacton oder des II-Epoxyds in ein Hydroxy-lacton. Allerdings ist die Beweiskraft solcher negativer Befunde für die *exo*-Konfiguration begrenzt. Einen weiteren Anhaltspunkt bietet die pflanzenphysiolog. Aktivität: Nach A. FREDGA⁶⁾ sind die optischen Antipoden von II Anti-auxine; aus dem Zusammenhang zwischen Konfiguration und Auxin-Wirkung schließt er auf die *exo*-Formel XX.

Ein weiteres Argument bietet das Kernresonanzspektrum der Abbild. 2. Nach G. V. D. TIERS¹³⁾ läßt die Berechnung der chemischen Verschiebung des zum Carboxyl α -ständigen Protons (Position 7 in II) das Signal bei etwa 115 Hz erwarten. Daß es bei 51 Hz gefunden wird, läßt mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine diamagnetische Abschirmung seitens der π -Wolke des aromatischen Kerns schließen²³⁾. Das 7-ständige Proton muß sich also „über“ dem Benzolkern befinden, eine Bedingung, die nur in der *exo*-Form XX erfüllt ist.

Wäre II *endo*-konfiguriert bezüglich des Carboxyls, dann sollte sich eine Isomerisierung zur energieärmeren *exo*-Form erzielen lassen. Im Anschluß an 40stdg. Erhitzen mit 50-proz. Kalilauge auf 120° isolierten wir 92% II unverändert zurück. Daß bei der alkalischen Hydrolyse des Esters I kein Konfigurationswechsel an C-Atom 7 stattfindet, haben wir durch Rückveresterung von II gesichert. Wenngleich somit kein Einzelbefund ganz überzeugend ist, macht das gesamte Material XX wahrscheinlich.

D. ANLAGERUNG DES CARBÄTHOXYCARBENS AN BENZO-NORCARADIEN-CARBONESTER

Eine Zweitanlagerung von Methylenen an aromatische Verbindungen war bei Beginn unserer Arbeit unbekannt. Ihr angebliches Fehlen wurde als Argument für eine verschiedenartige Wechselwirkung des Ozons und des Diazoessigesters mit der aromatischen Bindung benutzt²⁴⁾.

Bei der Hochvakuumdestillation des Produkts aus Naphthalin und Diazoessigestere ging nach I bei um etwa 40° höherer Temperatur ein öliger Ester über, aus dem wir die *cis-trans*-isomeren Dicarbonsäuren XXIII und XXV isolierten. Die reinen Dicarbonsäure-diäthylester XXII und XXIV erlaubten eine quantitative IR-Analyse. Die höher siedende Fraktion besteht danach zu 63% aus dem *trans*-Diester XXII und zu 24% aus dem *cis*-Diester XXIV. Nach Abschluß unserer Versuche wurde ein Naphthalin-Diaddukt von anderer Seite beschrieben²⁵⁾, das mit unserem *trans*-Diester übereinstimmt; die Autoren führten weder Ausbeuten noch Konstitutionsweise an.

Die IR-Analyse lehrt des weiteren, daß beim Zerfall des Diazoessigesters in 5 Mol-äquiv. Naphthalin neben 51% des Monoesters I mindestens 14–17% Diaddukt

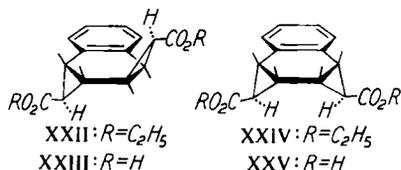
²²⁾ Auch P. BESINET, R. FRAISSE, R. JACQUIER und P. VIALLEFONT, Bull. Soc. chim. France 1960, 1377, erwähnten in einem Vortrag negative Versuche der Jodlactonisierung von II.

²³⁾ J. D. ROBERTS, Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Comp. New York, S. 29 [1959]; L. M. JACKMAN, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, London, S. 125 [1959].

²⁴⁾ F. L. J. SIXMA und J. P. WIBAUT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 473 [1952].

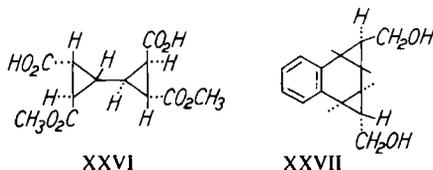
²⁵⁾ G. M. BADGER, B. J. CHRISTIE, H. J. RODDA und J. M. PRYKE, J. chem. Soc. [London] 1958, 1179.

XXII + XXIV entstehen, beides auf Carbäthoxycarben bezogen. Nach überschlägiger Berechnung ist die Geschwindigkeitskonstante der Zweitaddition des Carbäthoxycarbens mindestens 7–8mal größer als die der Erstanlagerung an Naphthalin. Dagegen dürfte der Vorzug der Zweitaddition an die olefinische Doppelbindung von I gegenüber derjenigen an den Benzolkern in I um ein vielfaches größer sein; die Suche nach einem „nichtaromatischen“, d. h. unter Einbeziehung beider Kerne des Naphthalins gebildeten Diaddukt war erfolglos.



Die gleichen Dicarbonester XXII und XXIV gingen auch aus der Umsetzung des isolierten Benzo-norcaradien-carbonesters I mit Diazoessigester hervor. Vergleichende Versuche mit Kupferpulver bei 90° und ohne Katalysator bei 145° ergaben 65 bzw. 40% d. Th. Diaddukt. Die Ausbeutesteigerung dürfte auf die höhere Selektivität des Carbäthoxycarbens in Gegenwart des Kupfers zurückgehen²⁶⁾.

Die Dicarbonsäuren XXIII und XXV sind stabil gegenüber Brom, Kaliumpermanganat oder katalyt. erregtem Wasserstoff; sie enthalten also keine olefinische Doppelbindung mehr. Der Dimethylester von XXIII wurde mit Ozon zum Dimethylester der noch nicht beschriebenen Bicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3') (XXVI) abgebaut.



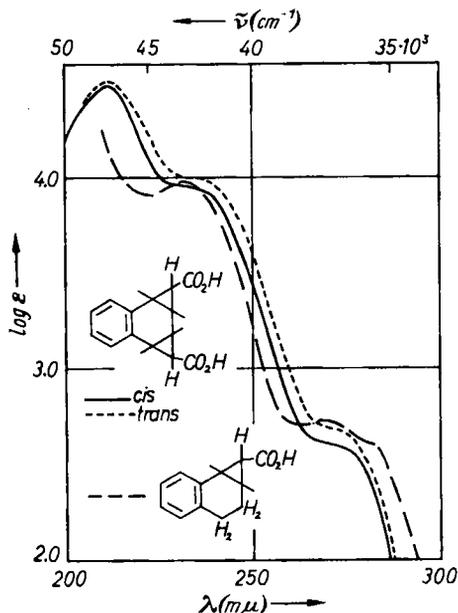
Mit Acetanhydrid/Schwefelsäure wurde keine Isomerisierung von XXIII (vgl. S. 2334) erzielt. Das mit Lithiumaluminiumhydrid aus XXII bereitete Diol XXVII erwies sich als stabil gegen verd. Säure.

Unter der Annahme einer *exo*-Orientierung der Carbonestergruppe bei der Zweit-anlagerung (S. 2339) sind trotz des Vorhandenseins von 6 Asymmetriezentren nur die beiden diastereomeren Diaddukte XXII und XXIV zu erwarten. Die in größerer Ausbeute auftretende Dicarbonsäure XXIII ließ sich über das Cinchoninsalz in die Antipoden zerlegen. Aus dem schwerer löslichen Salz wurde eine Säure mit $[\alpha]_D^{25} = +35.4^\circ$ isoliert. Da die *meso-cis*-Form XXV über eine Symmetrieebene verfügt, ist der spaltbaren Säure zwangsläufig die *trans*-Konfiguration XXIII zuzuordnen. In Übereinstimmung mit XXV waren Aktivierungsversuche an der isomeren Dicarbon-

²⁶⁾ Das Kupfer katalysiert nicht nur den Zerfall des Diazoessigesters, sondern beeinflusst auch die Reaktivität des Carbäthoxymethylens: Die Anlagerung an Benzol unterbleibt, während die an Olefine stattfindet. Man muß annehmen, daß das „heiße“ Carben durch eine bindende Wechselwirkung mit Kupfer in seiner Reaktivität „gemäßigt“ wird, was größere Selektivität bedeutet.

säure erfolglos. *trans*- und *cis*-Diester XXII und XXIV werden — wohl als Folge eines Orthoeffektes — bei der Zweitanlagerung im Verhältnis 2.6 : 1 gebildet.

Die Ultraviolettaborption der diastereomeren Dicarbonsäuren ist der der hydrierten Carbonsäure IV sehr ähnlich (Abbild. 4). Die zusätzliche Konjugation mit einem weiteren Cyclopropanring äußert sich nur im kurzwelligen UV.



Abbild. 4. UV-Absorption des *trans*- und *cis*-1,2:3,4-Bis-carboxymethylen-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalins (XXIII und XXV) und der 2,3-Benzo-norcarene-2-carbonsäure-(7) (IV) in Äthanol

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für Sachbeihilfen zu großem Dank verpflichtet. Für die Messung der UV- und IR-Spektren sei Frl. I. ZIEGLER gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Unter Mitarbeit von K. MARSDEN)

(Schmelzpunkte unkorrigiert)

Naphthalin und Diazoessigester

Das Naphthalin wurde aus Methanol umkristallisiert und zweimal unter 12 Torr destilliert. 160 g (1.25 Mol) wurden in einem Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rührwerk, Gasein- und -auslaß ausgerüstet war, im Ölbad auf 140–145° erhitzt. Nach Verdrängen der Luft gegen Reinstickstoff ließen wir unter Rühren 28.0 g Diazoessigsäure-äthylester (0.246 Mol) im Laufe von 8 Stdn. eintropfen. Die sofort einsetzende Stickstoffentwicklung war 20 Min. nach Zufügen des Diazoesters mit 0.243 Mol (Messung mit Mariotte-Flasche) abgeschlossen.

Das kräftig gelbe Reaktionsgemisch wurde in einen Schwertkolben übergeführt und vom Naphthalin durch Destillation (Sdp.₁₃ 112–114°) befreit. Wir kristallisierten das Destillat, das noch wenig Fumarsäure-diäthylester sowie etwas I enthielt, aus 500 ccm Methanol um;

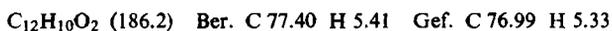
unter Einengen der Mutterlauge wurde das reine Naphthalin abgetrennt. Der Mutterlauge-Rückstand wurde zusammen mit dem Destillationsrückstand aus einem 150-ccm-Claisenkolben destilliert: Bei 90–92°/12 Torr gingen 2.2 g *Fumarsäure-diäthylester* über. Die anschließende Hochvak.-Dest. führten wir unter Stickstoff durch. Nach einem Vorlauf von 2.7 g Rohnaphthalin (bis 96°/0.01 Torr) wurden bei 96–120°/0.01 Torr 31.0 g des rohen *Esters I* (59%) als blaßgelbes Öl aufgefangen. Der 4.2 g betragende Nachlauf (Sdp._{0.01} 120–165°) fiel als orangegelbes, zähes Öl an und enthielt die *Diaddukte XXII und XXIV*.

Bei Verzicht auf die Reinigung des abdestillierten Naphthalins durch Umlösen ging die Ausbeute an Rohester I auf 42–44% d. Th. zurück. Eine weitere Steigerung des Naphthalinüberschusses erhöhte die Ausb. an I nicht mehr nennenswert. Der doppelte Ansatz (0.492 Mol Diazoessigester) lieferte 55.6 g Rohester I (53%). Die Menge des Nachlaufs hing von der Destillationsführung ab und betrug in 5 Ansätzen 1.5–6.5 g.

Zur Bestimmung des Gehalts an I wurden 2-mMol-Proben des Rohesters in Eisessig mit geringem Bromüberschuß behandelt und mit n_{10} Na₂S₂O₃ zurücktitriert. Der Gehalt schwankte in engen Grenzen um 95%. Spezifischer ist die *quantitative IR-Analyse*, die in 5-proz. Cyclohexanlösung in der 0.1-mm-Fixküvette mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang des Leitz-Spektrophotometers vorgenommen wurde. Auf der Grundlage von Eichkurven mit reinem I (S. 2344) ergab die Extinktion der Bande bei 774/cm 88% I im Rohester. α -Naphthylelessigsäure-äthylester absorbiert ebenfalls in diesem Bereich; das Fehlen der Banden bei 1520 und 1610/cm zeigte die Abwesenheit dieses Esters an. Der Restbetrag entfällt zum größten Teil auf die Diaddukte, deren völlige Abtrennung durch Destillation nicht gelingt.

Die Umsetzung von 0.10 Mol Diazoessigester mit 0.5 Mol Naphthalin in 250 ccm Tetrachloräthan bzw. 250 ccm Acetonitril im Autoklaven bei 135–145° war weniger ergiebig. Der Rohester zeigte überraschenderweise die Banden des α -Naphthylelessigesters. Die quantitative IR-Analyse ergab für den Versuch in Tetrachloräthan (Acetonitril) 41% (14%) I und 4% (6%) α -Naphthylelessigsäure-äthylester, auf eingesetzten Diazoessigester bezogen. Die Kontrolle durch präp. Isolierung der α -Naphthylelessigsäure steht noch aus.

Hydrolyse von I: 12.7 g Rohester wurden mit 5.5 g KOH in 40 ccm Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich aus der braun verfärbten Lösung das farbl. Kaliumsalz von II auszuschcheiden begann. Unbeschadet der Fällung wurde mit 30 ccm Wasser versetzt, i. Vak. vom Methanol befreit, unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure angesäuert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 10.0 g wenig gefärbtes Rohprodukt mit Schmp. 159–162° (91%). Aus Methanol kristallisierte die *2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)* (II) in harten farbl. Stäbchen vom Schmp. 166–167° (Lit.³⁾: 165–166°).



Um die Begleitstoffe (12% gemäß IR-Analyse) zu identifizieren, unterwarfen wir 34 g Rohester (0.16 Mol) der fraktionierten Verseifung mit 1.5-g-Portionen KOH (17 mMol) in Methanol und beobachteten bei den Rohsäuren folgende Schmp.: a) 137–141°, b) 148 bis 150°, c) 159–160°, d) 159–160°, e–g) 162–164°. Die erste und ein Teil der zweiten Fraktion bestand aus den Monoestern der Dicarbonsäuren XXIII und XXV. Nach Hydrolyse mit überschüss. KOH und Umlösen der freien Säure aus Benzol/Methanol wurde die reine *trans-Dicarbonsäure XXIII* isoliert.

Reaktionen der 2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7) (II)

Die *Carbonsäure II* zeigte ungewöhnliche Stabilität; jeweils 85–93% wurden unverändert zurückgewonnen: nach 20stdg. Erhitzen in 99-proz. Ameisensäure auf 120°; nach 75 Stdn. mit AlCl₃ in Methylchlorid bei 25°; nach 6 Stdn. mit 50-proz. Schwefelsäure bei 130°; nach 40 Stdn. in 50-proz. Kalilauge bei 120°; nach 6stdg. Erhitzen ohne Solvens auf 200°.

Maleinsäureanhydrid, Azodicarbonsäure-diäthylester, Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Tetracyanäthylen traten nicht mit I oder II in Reaktion.

Äthylester I: Nach Veresterung von II mit sied. *Äthanol* in Gegenwart von Schwefelsäure fiel ein farbl. Öl mit Sdp._{0.004} 97—98° an, das gemäß IR-Vergleich den Hauptbestandteil des Rohesters I (S. 2343) ausmacht. Carbonschwungung (KBr-Preßling) bei 1745/cm.

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.3) Ber. C 78.46 H 6.58 Gef. C 77.83 H 6.51

Säurechlorid: Aus II mit reinem *Thionylchlorid*; Sdp._{0.2} 110—112°. Aus Cyclohexan kristallisierten farbl. Nadeln mit Schmp. 78—79°.

N-Methyl-anilid: Aus dem *Säurechlorid* mit überschüss. *N-Methyl-anilin*; farbl. Stäbchen vom Schmp. 105—106° (Cyclohexan).

$C_{19}H_{17}NO$ (275.3) Ber. C 82.87 H 6.22 N 5.09 Gef. C 82.69 H 6.35 N 5.12

2.3-Benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7) (IV): 370 mg I nahmen in 20 ccm Methanol in Gegenwart von Platin aus 60 mg PtO₂ 0.97 Moläquiv. *Wasserstoff* in 3 Stdn. bei 20° auf. Aus der eingengten Lösung kristallisierten 364 mg IV (97%) mit Schmp. 158—159.5°, der nach Umlösen aus Methanol auf 161—162° stieg.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.42 Gef. C 77.01 H 6.32

2.3-Benzo-norcaren-(2)-carbinol-(7) (IV, CH₂OH statt CO₂H)⁴⁾: Der mit *Äthanol*/H₂SO₄ bereitete *Äthylester* von IV ging bei 110°/ 0.001 Torr über. Die Reduktion mit *Lithiumaluminiumhydrid* führte zum Carbinol: Farbl. Öl mit Sdp._{0.005} 114° und starker OH-Bande gegen 3300/cm. Der *p-Nitro-benzoessäureester*, mit dem *Säurechlorid* in Pyridin bei 20° erhalten, schmolz nach Umlösen aus Methanol bei 96—97°.

$C_{19}H_{17}NO_4$ (323.3) Ber. C 70.59 H 5.30 N 4.33 Gef. C 71.17 H 5.31 N 4.35

2.3-Benzo-4.5-dibrom-norcaren-(2)-carbonsäure-(7) (VI): 1.02 g II wurden in 5 ccm Chloroform tropfenweise mit 20-proz. *Bromlösung* in Chloroform versetzt und mit geringem Überschuß 2 Stdn. bei 20° aufbewahrt. 1.79 g blaßgelbe Nadeln (94%), die nach Umlösen aus Cyclohexan farblos waren und Zers.-P. 161—162° zeigten (Lit.³⁾: Zers.-P. 168°).

$C_{12}H_{10}Br_2O_2$ (346.0) Ber. C 41.65 H 2.91 Gef. C 42.12 H 2.88

2.3-Benzo-5-brom-norcariadien-(2.4)-carbonsäure-(7) (VII): 2.70 g VI wurden unter 12 Torr langsam erwärmt, wobei gegen 140° Schmelzen und Gasentwicklung einsetzten; nach 20 Min. Wiedererstarren. Aus Cyclohexan/Essigester kamen farbl. Nadeln mit Schmp. 183—184°.

$C_{12}H_9BrO_2$ (265.1) Ber. C 54.36 H 3.42 Gef. C 54.60 H 3.25

Die Verbindung nahm Br₂ in Chloroform nicht mehr auf. Die katalyt. Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid führte unter Verbrauch von 1.85 Moläquiv. *Wasserstoff* zu 89% d. Th. IV.

1-[o-Carboxy-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (III)

a) 4.1 g II wurden in 80 ccm stabilem Aceton und 20 ccm Wasser aufgeköcht und unter kräftigem Rühren innerhalb von 30 Min. mit 3.8 g gepulv. *Natriumpermanganat* portionsweise versetzt; nach weiteren 30 Min. wurde restliches Mangan(VII) reduziert. Alsdann zogen wir das Aceton i. Wasserstrahlvak. ab, reduzierten das Mangandioxyd mit schwefliger Säure und saugten nach kurzem Aufbewahren im Kühlschrank ab: 3.98 g farbl. Nadeln mit Schmp. 235—240°. Aus Essigester kamen 3.60 g *Tricarbonsäure* III (65%) mit Schmp. 278—279° (Lit.³⁾: 273—275°). III wird von Permanganat auch in saurer Lösung bei 100° nicht angegriffen. Eine thermische Anhydrierung war nicht zu erzielen; gegen 180—185°/0.001 Torr sublimierte III unverändert. Auch nach 5stdg. Kochen mit Acetanhydrid wurde der größte Teil von III zurückgewonnen.

$C_{12}H_{10}O_6$ (250.2) Ber. C 57.60 H 4.03 Gef. C 57.49 H 4.39

b) 12.2 g Ester I wurden in 60 ccm Essigester bei -70° mit 1.3 Moläquiv. 4-proz. Ozon behandelt. Nach Versetzen mit 30 ccm Wasser und 10 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd wurde der Essigester bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen. Beim anschließenden 4stdg. Erwärmen mit 40 ccm 20-proz. Natronlauge auf $90-100^{\circ}$ wurde eine klare gelbe Lösung erzielt. Ansäuern unter Eiskühlung ergab 10.8 g rohe Tricarbonsäure; nach Umlösen aus Essigester/Methanol 10.3 g III (72%) mit Schmp. $269-271^{\circ}$.

Trimethylester von III: Aus 5.6 g III erhielten wir mit Diazomethan in Äther 6.4 g Trimethylester, der nach Destillation bei $153-155^{\circ}/0.3$ Torr aus Cyclohexan in farbl. Nadeln mit Schmp. $68-69^{\circ}$ kristallisierte.



Erschöpfende Ozonisation von II: Auf 2.0 g Carbonsäure II in 65 ccm Eisessig ließen wir 15 Stdn. ohne Kühlung einen 4-proz. Ozonstrom einwirken; in den ersten 30 Min. stieg die Temp. auf 40° an. Nach Zugabe von 30 ccm 10-proz. Wasserstoffperoxyd bewahrten wir über Nacht im Kühlschrank auf. Der Rückstand der i. Vak. zur Trockne gebrachten Lösung wurde mit 6 mal 20 ccm 8-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt und jeweils auf dem Wasserbad eingedunstet. Die farbl. Nadeln lösten sich klar in Wasser und bestanden aus 0.91 g trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1,2,3) vom Schmp. $208-210^{\circ}$. Der Misch-Schmp. mit einem bei $218-220^{\circ}$ schmelzenden authent. Präparat²⁷⁾ zeigte keine Depression; auch die IR-Spektren mit breiter Carbonylbande bei $1740/\text{cm}$ bewiesen die Identität.

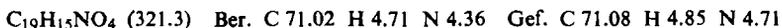
Umlagerung zu α -Naphthyllessigsäure (XVII): 2.34 g II wurden in 10 ccm Acetanhydrid mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure 4 Stdn. rückfließend gekocht. Die dunkelbraune Lösung versetzten wir nach dem Erkalten mit 20 ccm Wasser. Beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbad resultierte eine hellgelbe Lösung, aus der sich schon in der Wärme farbl. Nadeln abschieden: 1.36 g mit Schmp. $127-129^{\circ}$. Weitere 0.32 g ließen sich aus der Mutterlauge ausäthern. Nach Umlösen aus Methanol/Wasser lagen Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. XVII bei $130-131^{\circ}$. Ausb. 72%. Die Titration mit $n/10$ NaOH gegen Phenolphthalein in Alkohol bestätigte das Säureäquiv. 186.



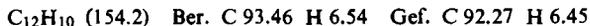
2,3-Benzo-norcaradien-(2,4)-carbinol-(7) (XIX)

7.30 g über die Carbonsäure gereinigten Äthylesters I wurden in 20 ccm Äther mit 0.6 m Lithiumaluminiumhydrid in 10-proz. Überschuß reduziert. Nach tropfenweisem Wasserzusatz wurde abgesaugt, das Aluminiumhydroxyd mehrfach mit Äther ausgekocht. Der Rückstand der äther. Lösungen ging bei $109-111^{\circ}/0.01$ Torr über: 5.35 g XIX als farbl. Öl (91%). Das Carbinol muß unter strengem Säureausschluß aufgearbeitet werden.

Der *p*-Nitro-benzoesäureester entstand aus XIX mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin durch 40stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. in 85-proz. Ausb. Aus Äthanol blaßgelbe Drusen mit Schmp. $89-90^{\circ}$.



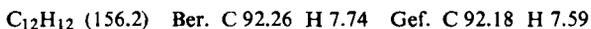
Alle Versuche, das Tosylat von XIX zu bereiten, hatten vollständige Eliminierung unter Umlagerung zum 1-Vinyl-naphthalin (XVIII) zur Folge. Schon das Schütteln des Carbinols mit 2n HCl bei Raumtemp. führte zum ungesättigten Kohlenwasserstoff XVIII, der bei $70-71^{\circ}/0.008$ Torr als farbl. dünnflüssiges Öl überging. Der C-Gehalt sank beim Lagern, wohl als Folge einer Autoxydation. Die Valenzschwingung der CC-Doppelbindung liegt bei $1630/\text{cm}$.



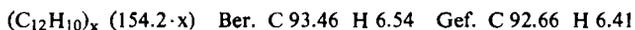
²⁷⁾ E. BUCHNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2637 [1888].

Der konstitutionellen Sicherung des *1-Vinyl-naphthalins* dienten folgende Befunde: a) 1.25 g XVIII wurden in 25 ccm stabilem Aceton mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung oxydiert, bis die Farbe des Mn^{VII} erhalten blieb. Nach Versetzen mit Wasser, Abziehen des Acetons und Zusatz von schwefliger Säure fielen 0.94 g *α-Naphthoesäure* an; aus Cyclohexan farbl. Nadeln mit Schmp. 155–156°. Identifizierung mit Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

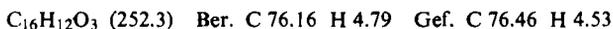
b) 1.07 g XVIII nahmen in Methanol bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin 101 % d. Th. Wasserstoff auf, bez. auf eine Doppelbindung. Das *1-Äthyl-naphthalin* zeigte Sdp._{0.003} 63–63.5°.



c) Beim Versuch, XVIII unter 12 Torr zu destillieren, trat *Polymerisation* ein²⁸⁾. Das farbl. Glas erweichte gegen 180° und ließ sich aus Dioxanlösung mit Cyclohexan ausfällen.

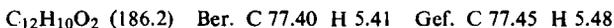


d) Mit *Maleinsäureanhydrid* bei 90° wurde das beschriebene *Addukt* erhalten; aus Dioxan farbl., verfilzte Nadeln mit Schmp. 182–183° (Lit.²⁹⁾: 186–189°).



1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(6) (X)

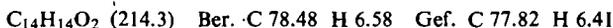
10.3 g I wurden unter Stickstoff 4 Stdn. auf 260–265° erhitzt. Das braune dickflüssige Öl lieferte bei 108–109°/0.01 Torr 8.2 g farbl. Destillat, das die IR-Banden des Esters I nicht mehr zeigte. Die 8stdg. Verseifung in siedender 10-proz. methanol. KOH ergab 5.3 g X (59%, bez. auf I). Die Carbonsäure kam aus Äthanol/Wasser oder Cyclohexan in farbl. Nadeln mit Schmp. 160–161.5°; sie ist stabil unter den Bedingungen der Isomerisierung II → XVII.



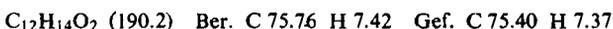
Decarboxylierung: 2 g X wurden mit 0.1 g Gattermann-Kupfer³⁰⁾ im Mikrokölbchen auf 200° erhitzt. Bei der gegen 140°/9 Torr übergehenden farbl. Flüssigkeit dürfte es sich um *1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.5)* handeln.



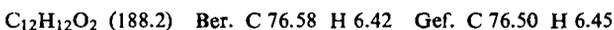
Äthylester IX: Aus 630 mg X gingen 625 mg Ester als farbl. Öl mit Sdp._{0.005} 103–104° hervor.



1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(6) (XII): Die Hydrierung von 655 mg X mit Platin in Methanol führte unter Aufnahme von 2.02 Moläquivv. *Wasserstoff*, ohne daß der zeitliche Ablauf einen Knickpunkt erkennen ließ, zu 660 mg XII; aus Cyclohexan farbl., bei 115–116° schmelzende Nadeln.



1.2-Benzo-cycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(6) (XIII?)⁴⁾: 0.50 g X wurden in 50 ccm Wasser + 2 ccm 2*n* NaOH gelöst und mit 2.5 g 4-proz. *Natriumamalgam* geschüttelt. Nach Aufbewahren über Nacht wurde filtriert und angesäuert: 0.34 g XIII in farbl. Nadeln mit Schmp. 101–102° (Petroläther 40–50°). Die infrarote CO-Bande lag bei 1690/cm, einem nichtkonjugierten Carboxyl entsprechend. Die Konjugation der Doppelbindung mit dem arom. Kern wurde nicht nachgewiesen.



²⁸⁾ Schon D. SONTAG, Ann. Chimie [11] 1, 359, 401 [1934], beschrieb die Neigung von XVIII zu thermischen Polymerisation.

²⁹⁾ A. COHEN und F. L. WARREN, J. chem. Soc. [London] 1937, 1315.

³⁰⁾ L. GATTERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 1218 [1890].

1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbinol-(6) (XI): Die Reduktion von 1.50 g IX mit *Lithiumaluminiumhydrid* in Äther gab 1.15 g XI als viskoses Öl vom Sdp._{0.001} 97–98°.

$C_{12}H_{12}O$ (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 82.70 H 6.82

Naphthalin-Diaddukte

Aufarbeitung der hochsiedenden Fraktion aus Naphthalin und Diazoessigester: Die Fraktion 120–165° (S. 2343) ging bei der erneuten Destillation zum größten Teil bei 146–152°/0.01 Torr über und kristallisierte teilweise. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschranks wurde scharf abgesaugt und aus Petroläther (30–40°) durch Abkühlen auf –40° umgelöst. Aus 43.0 g Rohfraktion wurden so 11.5 g reinen *trans-1.2;3.4-Bis-carbäthoxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins* (XXII) in farbl. Nadeln mit Schmp. 87–87.5° erhalten.

$C_{18}H_{20}O_4$ (300.3) Ber. C 71.98 H 6.72 Gef. C 71.76 H 6.76

trans-1.2;3.4-Bis-carboxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XXIII) wurde aus XXII mit KOH in Methanol gewonnen; nach Umlösen aus Essigester oder Benzol/Methanol Zers.-P. 279–280°.

$C_{14}H_{12}O_4$ (244.2) Ber. C 68.84 H 4.95 Säureäquiv. 122
Gef. C 69.30 H 4.90 Säureäquiv. 124

cis-1.2;3.4-Bis-carboxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XXV): Nach dem Absaugen von XXII wurde der ölige Ester alkalisch verseift zu 25.4 g roher Dicarbonsäure mit Schmp. 126–133°. Mühsame fraktionierte Kristallisation aus Essigester erlaubte die Abtrennung von 2.1 g reiner *cis-Dicarbonsäure* XXV von 7.2 g der schwerer löslichen *trans*-Verbindung XXIII. XXV schmolz bei 270–271° und gab in der Mischung mit XXIII eine Depression von 30°. Die KBr-Preßlinge beider Dicarbonsäuren zeigen die CO-Absorption bei 1688/cm.

$C_{14}H_{12}O_4$ (244.2) Ber. C 68.84 H 4.95 Säureäquiv. 124
Gef. C 68.36 H 5.03 Säureäquiv. 121

cis-Dicarbonsäure-diäthylester (XXIV): Das aus reinem XXV bereitete farbl. Öl mit Sdp._{0.01} 135–136° kristallisierte nach längerem Aufbewahren und kam aus Petroläther in farbl. Nadeln mit Schmp. 59–60°. Kräftige Depression mit dem *trans*-Diester XXII; die UV-Spektren von XXII und XXIV sind praktisch identisch.

Die quantitative IR-Analyse des Rohesters, wie S. 2343 vorgenommen, stützte sich auf die spezifischen Banden bei 840/cm für XXII bzw. bei 900/cm für XXIV und ergab 63% XXII und 24% XXIV. Benzo-norcaradien-carbonester I trat zu < 5% auf.

2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-äthylester (I) und Diazoessigsäure-äthylester: 122 g I (0.57 Mol) wurden bei 90–95° in Gegenwart von 1.8 g Gattermann-Kupfer³⁰⁾ mit 12.0 g Diazoessigester (0.105 Mol) innerhalb von 6 Stdn. tropfenweise versetzt. Bei der Destillation unter 0.05 Torr fielen 94 g I (105–125°), 2.1 g Zwischenfraktion (125–146°) und 20.5 g Diaddukt (146–173°; 65% d. Th.) an. Der hochsiedende Anteil stimmte im IR-Spektrum mit dem Nachlauf aus Naphthalin und Diazoessigester überein.

Ein gleichartiger Versuch ohne Kupfer wurde bei 140–150° vorgenommen und gab 12.7 g rohes Diaddukt (40%). Ein Teil des Diaddukts destillierte zusammen mit I und wurde nicht erfaßt. Ein Versuch mit 0.80 Mol I und 0.31 Mol Diazoessigester, in Gegenwart von 4 g Kupferpulver bei 80–85° umgesetzt, lieferte erwartungsgemäß eine höhere Ausbeute, nämlich 80% d. Th. an der Fraktion 146–162°/0.05 Torr.

Racematspaltung der trans-Dicarbonsäure XXIII: 2.0 g XXIII (8.2 mMol) und 2.5 g *Cinchonin* (8.5 mMol) wurden in 30 ccm siedendem 50-proz. Äthanol gelöst. Schon bei 60° schied sich ein farbl. Harz aus, das nach Anreiben durchkristallisierte. Noch warm wurde abgesaugt

und dreimal aus 50-proz. Methanol umgelöst: 1.65 g farbl. Nadeln mit Zers.-P. $>240^{\circ}$ unter Braunfärbung. Nach Zerlegung mit verd. Ammoniak, Absaugen des Cinchonins und Ansäuern mit $2n$ H_2SO_4 schied sich die rechtsdrehende Säure aus, die anschließend aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde: 0.68 g mit Zers.-P. $299-300^{\circ}$. $[\alpha]_D^{25}$: $+35.4^{\circ}$ ($c = 1.2$, in 96-proz. Äthanol).

$C_{14}H_{12}O_4$ (244.2) Ber. C 68.84 H 4.95 Gef. C 69.22 H 5.10

Ozonisation des trans-Dicarbonesters: Die Veresterung von XXIII mit Diazomethan führte zu den farbl. Nadeln des *trans-1.2;3.4-Bis-carbomethoxymethylen-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins* mit Schmp. $96-97^{\circ}$ (Petroläther).

$C_{16}H_{16}O_4$ (272.3) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.28 H 6.33

2.32 g Dimethylester wurden in 25 ccm Essigester 20 Stdn. bei Raumtemp. mit einem langsamen Ozonstrom behandelt. Nach Zusatz von 15 ccm 4-proz. Wasserstoffperoxyd wurde der Essigester bei 20° abgezogen. Nach 2-tägigem Aufbewahren im Kühlschrank hatten sich 255 mg mit Schmp. $218-220^{\circ}$ abgeschieden. Aus Essigester/Cyclohexan kristallisierte der *Bicyclopropyl-tetracarbonsäure-dimethylester* XXVI in farbl. Stäbchen mit Schmp. $221-222^{\circ}$. Die CO-Valenzschwingungen bei 1702 und 1729/cm (KBr-Preßling) gehen auf die Carbonyl- bzw. Estergruppe zurück.

$C_{12}H_{14}O_8$ (286.2) Ber. C 50.36 H 4.93 Gef. C 50.89 H 5.22

Das Säureäquiv. wurde durch Erhitzen mit überschüss. alkohol. NaOH und Zurücktitrieren bestimmt: 72.1 (ber. 71.5). Aus der Mutterlauge von XXVI ließ sich *Oxalsäure* als Kaliumsalz isolieren. Die analoge Ozonisation der Dicarbonsäure XXIII erbrachte die XXVI entsprechende freie *Tetracarbonsäure* mit Zers.-P. $285-286^{\circ}$. Im Meßbereich des UV-Spektrums zeigt die Verbindung einen langsamen Abfall nach dem Langwelligen hin; bei 250 bzw. 300 m μ beträgt $\log \epsilon$ 2.0 bzw. 1.7.

trans-1.2;3.4-Bis-[hydroxymethyl-methylen]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XXVII): Aus 2.05 g XXII wurden mit *Lithiumaluminiumhydrid* in Äther 1.40 g *Diol* XXVII (95%) erhalten; aus Benzol farbl. Nadeln mit Schmp. $124-125^{\circ}$. Kräftige OH-Schwingung bei 3330/cm.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.3) Ber. C 77.73 H 7.45 Gef. C 77.23 H 7.61

1.2-Dihydro-naphthalin und Diazoessigester⁴⁾

Kupfer(II)-katalysierte Reaktion: 40.0 g *Diazoessigsäure-äthylester* (0.35 Mol) und 46.0 g *1.2-Dihydro-naphthalin*³¹⁾ ließ man in die gerührte und auf 40° erwärmte Suspension von 0.5 g wasserfreiem Kupfersulfat in 23.0 g *1.2-Dihydro-naphthalin* (zus. 0.53 Mol) innerhalb von 8 Stdn. eintropfen. Nach weiteren 2 Stdn. bei 40° war die exotherme Umsetzung mit der Entwicklung von 0.34 Mol Stickstoff abgeschlossen. Nach Dekantieren vom Katalysator wurde das überschüss. Dialin bei $88-94^{\circ}/12$ Torr abdestilliert. Auf 2.5 g Zwischenfraktion ($50-105^{\circ}/0.005$ Torr) folgten bei $105-115^{\circ}/0.005$ Torr 36.2 g nahezu farbl. Öl (48% Rohester). Die Verseifung mit methanol. Kalilauge führte zu 98% Rohsäure mit Schmp. $145-152^{\circ}$. Nach Umlösen aus Methanol und dann aus Cyclohexan schmolzen die farbl. Nadeln der *2.3-Benzo-norcaren-(2)-carbonsäure-(7)* (IV) bei $161-162^{\circ}$. Misch-Schmp. und IR-Spektrum bewiesen die Identität mit dem Produkt von S. 2344.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.42 Gef. C 76.68 H 6.51

Eine wirksame Reinigungsmethode bot das Lösen von 15.0 g Rohsäure in 1 l Wasser und 42 ccm $2n$ NaOH und Freisetzen von $\frac{3}{4}$ der Carbonsäure durch Eintropfen von 64 ccm

³¹⁾ J. v. BRAUN und G. KIRSCHBAUM, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 597 [1921].

n HCl in die gerührte, eisgekühlte Lösung. Die abgeschiedene, nahezu farblose Säure schmolz bei 160–162°. Das letzte Viertel enthielt die Verunreinigungen angereichert. Beim Arbeiten in konzentrierter Lösung als oben angegeben scheidet sich leicht das saure Natriumsalz von IV mit Zers.-P. 224–226° aus; neben der CO-Bande bei 1680/cm treten die des Carboxylations bei 1360 und 1590/cm auf.

NaC₂₄H₂₃O₄ (398.4) Ber. C 72.35 H 5.82 Gef. C 73.06 H 6.32

Folgende Derivate der Carbonsäure IV wurden bereit: Äthylester mit Sdp._{0.001} 102–108° (Standard für quantitative IR-Analyse); Phenylhydrazid vom Schmp. 153–154° (aus Benzol); *S*-Benzyl-isothiuroniumsalz, farblos, Schmp. 163–164°.

Thermische Reaktion: 80.0 g Diazoessigeste (0.70 Mol) wurden mit 92.0 g 1.2-Dihydro-naphthalin gemischt und innerhalb von 7 Stdn. in 46.0 g des auf 140–145° vorerhitzten ungesättigten Kohlenwasserstoffs (zus. 1.06 Mol) eingetragen. Die Destillation erbrachte 87.5 g eines gelben, bei 100–130°/0.02 Torr übergelenden Öls (58% Rohester). Die quantitative IR-Analyse der Extinktionen bei 733 und 800/cm ließ erkennen, daß der Rohester zu 52% aus dem Äthylester von IV bestand. Dem größeren Ausmaß an Fremdstoffen entsprachen größere Schwierigkeiten bei der Reinigung. Die zunächst ölige Rohsäure kristallisierte auch bei längerem Stehenlassen nur unvollständig; die frakt. Kristallisation gab nur einen Teil der Säure IV genügend rein. Die Verteilungschromatographie der Chloroformlösung an wassergetränktem Kieselgur³²⁾ war erfolglos.

81 g Rohester wurden fraktioniert verseift. Dazu ließen wir mit 2.1 g KOH (0.1 Moläquiv.) in 200 ccm Methanol 15 Stdn. bei Raumtemp. stehen und erhitzten 1 Stde. zum Sieden. Nach der üblichen Abtrennung des sauren Anteils wurde der restliche Ester erneut mit 0.1 Moläquiv. KOH behandelt usw. Als Fraktionen 1–4 (Schmp.) fielen an: 4.2 g (65–70°), 6.1 g (70–73°), 6.0 g (75–90°), 5.5 g (95–115°). Die Fraktionen 5–10 zeigten höhere Schmelzpunkte und wurden auf die Carbonsäure IV aufgearbeitet. Die Fraktionen 1–3 wurden in 1.2 l Wasser unter Zusatz der ber. Menge NaOH gelöst und in 5 Anteilen mit HCl fraktioniert ausgefällt. Die 1. Fraktion bestand aus fast reiner Säure IV, mit der 3. und 4. wurde die Prozedur wiederholt. Der Schmp. 78–83° der so erhaltenen Rohsäure stieg nach mehrfachem Umlösen aus Petroläther auf 89–90°. Ein nach W. G. DAUBEN und R. TERANISHI⁵⁾ bereitetes Präparat der 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(2) (Va) schmolz bei 90–92° (Lit.⁵⁾: 88–90°) und stimmte in Misch-Schmp. und IR-Spektrum überein.

C₁₂H₁₂O₂ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.42 Gef. C 76.68 H 6.51

Bei der Hydrierung von Va in Methanol in Gegenwart von Platinosyd wurden 1.1 Moläquiv. Wasserstoff aufgenommen. Aus Petroläther kamen die farblose Blättchen der 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-essigsäure-(2) mit Schmp. 87–88° (Lit.⁵⁾: 87–88°). Die Dehydrierung von V mit Chloranil in siedendem Xylol und anschließende alkalische Hydrolyse erbrachte die β-Naphthyllessigsäure mit Schmp. 135–136° (Misch-Schmp., IR-Vergleich).

³²⁾ C. S. MARVEL und R. D. RANDS, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2642 [1950]; C. S. MARVEL, W. M. SCHILLING, D. J. SHIELDS, C. BLUESTEIN, O. R. IRWIN, P. G. SHETH und J. HONIG, J. org. Chemistry **16**, 838 [1951].