

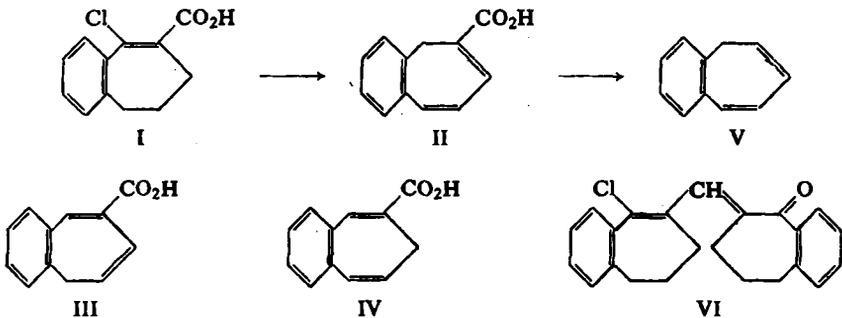
WILLI ZIEGENBEIN und WOLFRAM LANG

Notiz über die Synthese der 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(6) und des 1.2-Benzo-cycloheptatriens-(1.3.5)

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemische Werke Hüls AG, Marl

(Eingegangen am 2. April 1962)

Bei Versuchen zur Synthese von 2-Chlor-cycloalken-(1)-carbonsäuren-(1) und 3-Chlor-1.2-benzo-cycloalkadien-(1.3)-carbonsäuren-(4) sowie Untersuchungen über die alkalische Spaltung dieser Verbindungen erhielten wir aus der 3-Chlor-1.2-benzo-cycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(4) (I) statt der erhofften δ -[*o*-Carboxy-phenyl]-valeriansäure (Säurespaltung) durch Dehydrochlorierung eine gut kristallisierte, bis dahin unbekannte Monocarbonsäure der Summenformel $C_{11}H_9CO_2H$ ¹⁾ (IR-Spektrum vgl. ¹⁾). Die Decarboxylierung mit Kupfer/Kupferchromit in Chinolin bei 215° lieferte das bereits auf anderem Wege synthetisierte 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.5) (V)²⁾. Somit war erwiesen, daß das Dehydrohalogenierungsprodukt eine der drei Benzocycloheptatrien-carbonsäuren II, III und IV darstellt. Daß Säure II vorlag, zeigte die Identität mit der vor kurzem von R. HUISGEN und G. JUPPE³⁾ erhaltenen 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(6). Der Ozon/Peressigsäureabbau lieferte nicht die von der Verbindung der Struktur II zu erwartende [*o*-Carboxy-phenyl]-brenztraubensäure, sondern Homophthalsäure. Vermutlich wird diese α -Ketosäure schon unter den Bedingungen der Aufarbeitung decarboxyliert.



Bei der Herstellung des Ausgangsproduktes I¹⁾ aus 3-Chlor-4-formyl-1.2-benzo-cycloheptadien-(1.3) isolierten wir als Nebenprodukt in wechselnden Mengen bis zu 15% d. Th. eine gelbe kristallisierte Verbindung, der wir, in Übereinstimmung mit den IR- und UV-Absorptionsspektren die Struktur VI zuordnen. Der Abbau mit Ozon und Peressigsäure lieferte γ -[*o*-Carboxy-phenyl]-buttersäure. VI bildet sich offenbar unter den Reaktionsbedingungen der Oxydation durch Kondensation aus dem eingesetzten 3-Chlor-4-formyl-1.2-benzo-cycloheptadien-(1.3) und 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-on-(3), das aus dem Oxydationsprodukt durch Ketonspaltung entsteht.

1) W. ZIEGENBEIN und W. LANG, Chem. Ber. 93, 2743 [1960].

2) G. WITTIG, H. EGGERS und P. DUFFNER, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 [1958].

3) Chem. Ber. 94, 2332 [1961].

Während I über das 3-Chlor-4-formyl-1.2-benzo-cycloheptadien-(1.3) aus 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-on-(3) in guter Ausbeute erhalten werden konnte, erhielt man bei Oxydation des aus α -Indanon hergestellten 3-Chlor-4-formyl-1.2-benzo-cyclopentadiens-(1.3) unter gleichen Bedingungen nur Harz.

Für die Untersuchung der UV-, IR- und Kernresonanzspektren danken wir Frau Dr. T. GÖSSL, Herrn Dr. G. ROTH und Herrn G. PEITSCHER.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Kondensationsprodukt VI: Aus den bei der Darstellung von 3-Chlor-1.2-benzo-cycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(4) (I)¹⁾ erhaltenen Ätherextrakten gewinnt man nach Abdampfen des Lösungsmittels neben 15.0 g Benzuberon (25%) eine gelbe, kristalline Substanz (3%) vom Schmp. 140–141° (aus Essigester/Äther).

C₂₃H₂₁ClO (348.7) Ber. C 79.22 H 6.07 Cl 10.17

Gef. C 79.07 H 6.19 Cl 9.82 Mol.-Gew. 330 (ebullioskop. in Benzol)

Abbau der Substanz VI: Die Lösung von 4.00 g VI in 250 ccm Essigester wird unter Eiskühlung ozonisiert, mit 5 ccm 20-proz. Peressigsäure versetzt und 10 Stdn. auf 44–60° erwärmt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 50 ccm 20-proz. Kaliumcarbonatlösung aufgenommen. Die wäbr. Lösung wird mehrmals mit Äther geschüttelt und dann mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Der Niederschlag wird abfiltriert und auf Ton getrocknet. Das Kristallisat (4.00 g) schmilzt bei 114–119°, die Säurezahl ist 480. Nachdem man die Substanz in 5-proz. Natriumhydroxydlösung gelöst hat, kocht man 2 Stdn. unter Rückfluß und arbeitet nach Ausfällen mit verd. Schwefelsäure wie angegeben auf. Die γ -[o-Carboxy-phenyl]-buttersäure schmilzt nach Umkristallisieren aus Essigester oder Wasser bei 138° (Lit. 4): 139–140°.

C₁₁H₁₂O₄ (208.2) Ber. C 63.45 H 5.81 Säurezahl 540 Gef. C 63.06 H 5.92 Säurezahl 550

1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(6) (II)³⁾: 80 ccm reines Propanol-(2) versetzt man in der Siedehitze unter Stickstoff mit 10.5 g Kalium, tropft innerhalb von 1½ Stdn. eine Lösung von 8.1 g I in 40 ccm Propanol-(2) zu und läßt 4 Stdn. sieden. Anschließend gießt man in 300 ccm Eiswasser, wäscht die wäbr. Lösung mit Äther und säuert mit verd. Schwefelsäure an. Das sich abscheidende zähflüssige Öl wird auf Ton gepreßt. Die Trockensubstanz kann aus Acetonitril/Essigester umkristallisiert werden. Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat³⁾: 160–161°. Durch Extrahieren der angesäuerten Lösung mit Äther und Aufarbeiten der Mutterlaugen erreicht man eine Ausbeute von 45% d. Th.

C₁₂H₁₀O₂ (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41 Säurezahl 300 Gef. C 77.35 H 5.44 Säurezahl 280

Die IR- und UV-Spektren sind identisch mit denen einer nach HUISGEN und JUPPE³⁾ dargestellten Probe. Lage der langwelligen Absorptionsbande im UV: 300 m μ (Methanol), log ϵ = 3.92.

Abbau der Säure II: Die Lösung von 4.00 g II in 100 ccm Eisessig wird bei 12° ozonisiert. Anschließend versetzt man mit 5 ccm 15-proz. Peressigsäure, erwärmt 20 Stdn. auf 55–60°, kocht ½ Stde. unter Rückfluß und destilliert die Essigsäure i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit Wasser kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Wassers wird der Rückstand mit Benzol ausgekocht; er schmilzt bei 169° ohne Depression mit authent. *Homophthalsäure*.

1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.5) (V): 50 ccm Chinolin, 1.5 g Kupferpulver und 1.5 g Kupferchromit werden in einem Metallbad auf 215° erhitzt und 7.5 g II im Verlauf einer

4) W. HÜCKEL und E. GOTH, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1289 [1924].

halben Stunde eingetragen. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. ist die Kohlendioxydentwicklung beendet. Der Katalysator wird heiß abfiltriert, das Filtrat in 320 ccm 20-proz. Schwefelsäure gegossen und kräftig geschüttelt. Den Kohlenwasserstoff trennt man mit Äther von der wäßr. Lösung ab, trocknet über Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ab. Der Rückstand destilliert bei $110-112^{\circ}/22$ Torr; n_D^{20} 1.6092, Ausb. 3.0 g (52.5% d. Th.). Siedepunkt, Brechung, UV- und IR-Spektrum stimmen mit den Daten der Lit.²⁾ überein.

$C_{11}H_{10}$ (142.2) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.55 H 7.12

3-Chlor-4-formyl-1.2-benzo-cyclopentadien-(1.3): Zu der aus 55 g Dimethylformamid in 150 ccm Äther und 95 g Phosphoroxchlorid bei 10° unter gutem Rühren hergestellten Vilsmeier-Verbindung wird unter weiterem Rühren eine Lösung von 83 g *Indanon-(1)* getropft. Das dunkelrot gewordene Gemisch wird 2 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Es fällt ein rosaroter Niederschlag aus. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird mit 300 g Natriumacetat in 1000 ccm Wasser zersetzt. Dabei löst sich das ausgefallene Zwischenprodukt unter Braunfärbung der Ätherschicht allmählich, aber nicht vollständig. Die abfiltrierte ungelöste Substanz geht durch Behandlung mit heißem Wasser (80°) zum größten Teil in ein Öl über, das nach dem Abkühlen mit Äther aufgenommen wird. Die vereinigten Ätherauszüge des bei Raumtemperatur und bei 80° erhaltenen Hydrolysats werden getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers i. Wasserstrahlvak. verbleiben 45 g eines gelben krist. Rückstands (42% d. Th.). Schmp. 83° (aus Äther).

$C_{10}H_7ClO$ (178.6) Ber. C 67.24 H 3.94 Cl 19.85 Gef. C 67.03 H 3.86 Cl 20.30

Oxim: Lange Nadeln aus Methanol, Schmp. $176-178^{\circ}$.

$C_{10}H_8ClNO$ (193.6) Ber. N 7.25 Gef. N 7.24