

Werner Betz und Jörg Daub

Notiz über eine ergiebige Methode zur Darstellung von Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1)¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 13. Januar 1972)

Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1) (4), Ausgangsverbindung zahlreicher Synthesen, kann auf zwei grundsätzlich verschiedenen Wegen dargestellt werden.

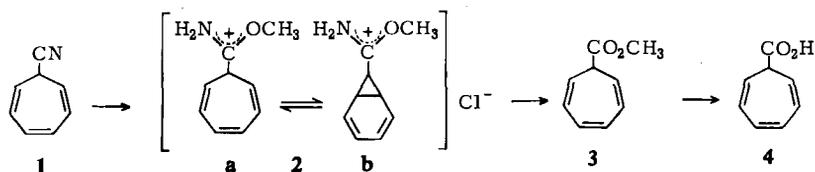
a) Durch Aufbau des Siebenrings aus Benzol und Diazoessigsäure-äthylester unter thermischen^{2a)} oder photochemischen^{2b)} Bedingungen und Verseifung des Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1)-äthylesters.

b) Durch Verseifung von 1-Cyan-cycloheptatrien-(2.4.6) (1) in einer Mehrstufenreaktion³⁾.

Bei diesen Methoden treten zahlreiche Nebenreaktionen auf, insbesondere Isomerisierung der Cycloheptatriene zu Phenylessigsäurederivaten. Die Gesamtausbeuten für die Darstellung von 4 nach a) oder b) lassen daher zu wünschen übrig.

Zwischen der Akzeptoreigenschaft eines Carboniumionen-Substituenten am C-1 des Cycloheptatriens, der Lage des Gleichgewichts Cycloheptatrien/Norcaradien⁴⁾ und der Geschwindigkeit der Aromatisierungsreaktion⁵⁾ besteht ein enger Zusammenhang. 2 liegt überwiegend auf der Seite von 2a und ist bis 100° beständig.

Damit läßt sich für die Darstellung von 4 aus 1 der Syntheseweg 1 → 2 → 3 → 4 entwickeln. Die angegebenen Zwischenstufen wurden charakterisiert, sie müssen allerdings nicht isoliert werden.



Wir danken Herrn Prof. *Bredereck* für die Förderung dieser Untersuchungen. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für finanzielle Unterstützung, der *Deutschen Shell AG* für eine Sachspende zu Dank verpflichtet.

¹⁾ Teil der Diplomarbeit *W. Betz*, Univ. Stuttgart 1970.

^{2a)} *E. Buchner* und *Th. Curtius*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2377 (1885); *C. Grundmann* und *G. Ottmann*, Liebigs Ann. Chem. **582**, 163 (1953); ^{2b)} *G. O. Schenck* und *H. Ziegler*, ebenda **584**, 221 (1953); *M. J. S. Dewar* und *R. Pettit*, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2021.

³⁾ ^{3a)} *H. J. Dauben jr.*, zitiert in *G. D. Sargent*, *N. Lowry* und *S. D. Reich*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5985 (1967); ^{3b)} *K. Takahashi*, *H. Yamamoto* und *T. Nozoe*, Bull. chem. Soc. Japan **43**, 200 (1970).

⁴⁾ *W. Betz* und *J. Daub*, Angew. Chem. **83**, 289 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 269 (1971).

⁵⁾ *J. Daub* und *W. Betz*, Angew. Chem. **83**, 897 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 823 (1971).

Beschreibung der Versuche

Die pH-Messungen wurden mit dem Gerät E 350 B der Firma Metrohm AG, Bernhausen, vorgenommen.

1-Cyan-cycloheptatrien-(2.4.6) (**1**) wurde analog l. c.⁶⁾, jedoch aus *Tropylium-tetrafluoroborat*⁷⁾ dargestellt.

Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1)-methylester (**3**): In eine Lösung von 117.1 g (1.0 Mol) **1** in 300 ccm absol. Äther und 300 ccm absol. *Methanol* wird unter Eiskühlung trockener *Chlorwasserstoff* bis zur Sättigung eingeleitet. Nach etwa einer Stde. färbt sich die Lösung violett. Die mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung wird noch 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, dann werden unter Eiskühlung langsam 700 ccm Wasser zugegeben. Zur Entfernung überschüss. Salzsäure wird durch das Reaktionsgemisch $\frac{1}{2}$ Stde. lang Luft gesaugt. Wenig Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat 24 Stdn. mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung trocknet man mit $MgSO_4$. Nach Abdestillieren des Äthers verbleiben 126.0 g (83.9%) **3** (spektroskopisch und gaschromatographisch rein).

Cycloheptatrien-(2.4.6)-carbonsäure-(1) (**4**): 115.0 g (0.765 Mol) *Methylester 3* in 430 ccm *Methanol* werden mit 87.0 g *Natriumhydrogencarbonat* in 300 ccm Wasser versetzt. Zu diesem Gemisch gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren so lange tropfenweise $n/10$ *NaOH*, bis ein konstanter pH von 11 erreicht ist. Anschließend stellt man mit 50proz. Schwefelsäure pH 7.3 ein und entfernt nicht umgesetzten Ester durch Ausäthern. Die auf pH 3 angesäuerte Lösung wird 3mal mit Äther extrahiert, die Ätherphase über $MgSO_4$ getrocknet. Durch Destillation erhält man 95.8 g (92.0%) **4** vom Sdp._{0,001} 77° (Lit.^{3b)}: Sdp._{2,5} 98–100°.)

⁶⁾ W. von E. Doering und L. H. Knox, J. Amer. chem. Soc. **79**, 352 (1957).

⁷⁾ K. Conrow, Org. Syntheses **43**, 101 (1963).