

183. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

(42. Mitteilung¹⁾)Bicyclische Verbindungen mit einer Brücke in m-Stellung
des Benzol-Kernes

von V. Prelog und K. Wiesner.

(28. VI. 47.)

Auf Grund von Betrachtungen an Kalotten-Modellen²⁾ kann man schliessen, dass die bicyclischen Systeme mit einer Brücke in m-Stellung des Benzol-Kernes (I) noch spannungsfrei sind, wenn die Brücke aus mindestens 7 Gliedern besteht. An Göttinger Modellen³⁾ sieht man, dass sogar 6- und 5-gliedrige Brücken nicht zu grösseren Spannungen führen, als sie bei bekannten stabilen Verbindungen vorkommen. Trotzdem führten die bisher durchgeführten Versuche zur Herstellung von Verbindungen mit einer Brücke aus weniger als 9 Gliedern nicht zum Ziel⁴⁾. Man hat daraus die Schlussfolgerung gezogen, dass solche Systeme wahrscheinlich nicht existenzfähig sind.



Bei der experimentellen Lösung der Frage, welches die kleinste Brücke ist, mit der man die m-Stellung im Benzol-Kern überbrücken kann, ging man bisher von einem m-disubstituierten Benzol-Derivat aus und schloss durch eine geeignete Ringschlussreaktion den zweiten vielgliedrigen Ring. Wir haben bei unseren Versuchen einen anderen Weg gewählt, indem wir von einer vielgliedrigen Ringverbindung ausgegangen sind und den Benzol-Kern aufgebaut haben.

Nach *H. B. Hill*⁵⁾ erhält man durch Kondensation von Ketonen, welche zwei α -ständige Methylene-Gruppen enthalten, mit Nitro-malon-

¹⁾ 41. Mitt. Helv. **29**, 1920 (1946).

²⁾ Nach *H. A. Stuart*, Z. physikal. Ch. [B] **27**, 350 (1934).

³⁾ Vgl. *W. Hüchel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, III. Aufl. Leipzig 1940, S. 74.

⁴⁾ Die ältere Literatur darüber ist bei *K. Ziegler* und *A. Lüttringhaus*, A. **511**, 1 (1934) zusammengestellt. Die Verbindung mit der bisher kleinsten Brücke in m-Stellung — der Resorcin-heptamethylen-äther — wurde von *A. Lüttringhaus* hergestellt, A. **528**, 185 (1937). Schon *S. G. P. Plant*, Soc. **1933**, 1586, gibt an, dass 7-gliedrige m-Brücken fast spannungsfrei herstellbar sind, ohne die Art der verwendeten Modelle zu erwähnen. *Lüttringhaus* [A. **528**, 198 (1937)] behauptet dagegen für solche Systeme „an raumerfüllenden Modellen kommt man aber nur durch beträchtliche Deformationen zum Ringschluss“, was jedoch nicht richtig ist. Es ist noch zu erwähnen, dass *J. v. Braun*, B. **52**, 2015 (1919) durch reduktive Spaltung aus Julolidin-chlormethylat eine tertiäre Base erhalten hat, der er ohne Beweis die Konstitution II zuschreibt.

⁵⁾ Vgl. *E. Ch. S. Jones* und *J. Kenner*, Soc. **1931**, 1849.

dialdehyd unter Einfluss von Alkali in sehr guter Ausbeute die 2,6-disubstituierten p-Nitrophenole. Die vielgliedrigen Cyclanone (III) mit 8 bis 30 Ringgliedern gaben unter gleichen Bedingungen Verbindungen von der erwarteten Zusammensetzung $C_{n+3}H_{2n-3}O_3N$, welche offenbar

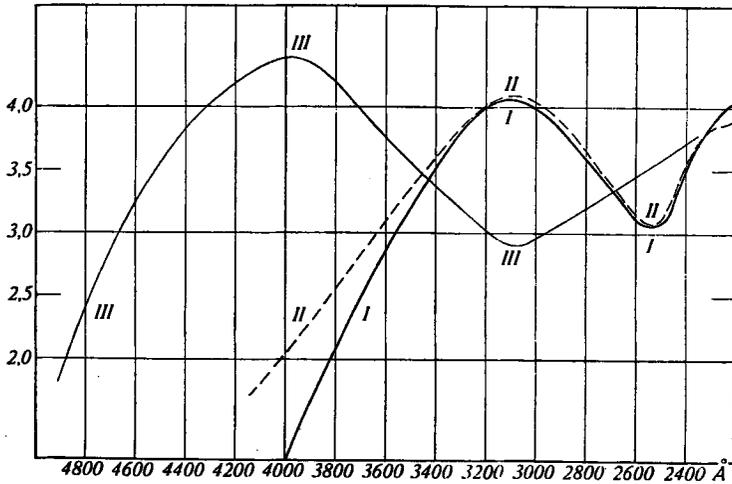


Fig. 1.

p-Nitro-phenol: I in 0,01-n. alkohol. HCl, II in 96-proz. Alkohol, III in 0,01-n. alkohol. KOH.

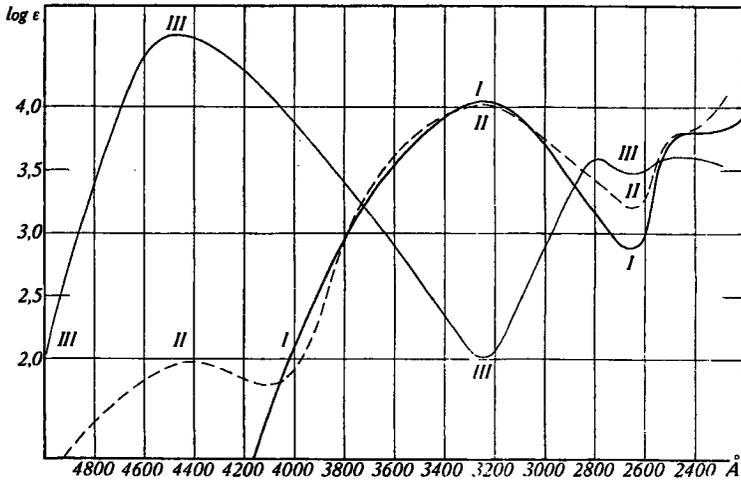


Fig. 2.

2,6-Tetradekamethylen-4-nitro-phenol: I in 0,01-n. alkohol. HCl, II in 96-proz. Alkohol, III in 0,01-n. alkohol. KOH.

die analoge Konstitution der 2,6-Polymethylen-4-nitrophenole IV mit einer Brücke in m-Stellung des Benzol-Kernes besitzen.

Die in alkoholischer (neutraler, saurer und alkalischer) Lösung aufgenommenen Absorptionsspektren dieser Verbindungen stehen im Einklang mit der angenommenen Konstitution, indem sie den auf gleiche Weise erhaltenen Spektren des p-Nitro-phenols ähnlich sind (vgl. Fig. 1). Die Absorptionsmaxima der 2,6-Polymethylen-4-nitrophenole sind erwartungsgemäss etwas nach dem sichtbaren Gebiet verschoben (vgl. die Absorptionsspektren des 2,6-Tetradekamethylen-4-nitrophenols in Fig. 2). Es ist bemerkenswert, dass die Absorptionsspektren der Verbindungen mit grösseren Brücken ($n > 9$) untereinander keine oder nur geringe Unterschiede aufweisen, die Absorptionsmaxima der niedrigeren Glieder der Reihe dagegen im Vergleich damit nach längeren Wellenlängen verschoben sind (vgl. die Absorptionsspektren des 2,6-Hexamethylen-4-nitrophenols in Fig. 3). Das niedrigste Glied, das 2,6-Pentamethylen-4-nitrophenol, bildet dabei eine interessante Ausnahme, indem seine Absorptionsmaxima bei kürzeren Wellenlängen liegen als bei p-Nitrophenol. Eine eingehende Diskussion der Eigenschaften der 2,6-Polymethylen-4-nitrophenole werden wir in einer späteren Mitteilung bringen.

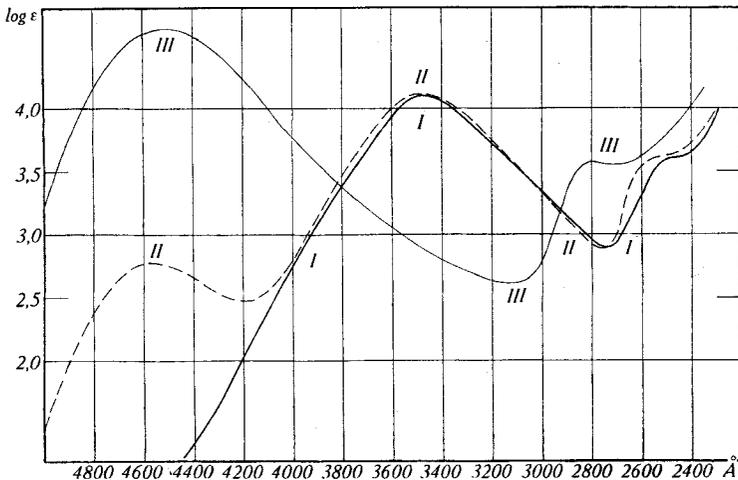
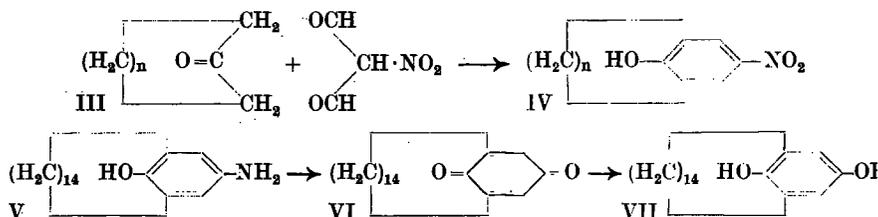


Fig. 3.

2,6-Hexamethylen-4-nitrophenol: I in 0,01-n. alkohol. HCl, II in 96-proz. Alkohol, III in 0,01-n. alkohol. KOH.

Das chemische Verhalten der 2,6-Polymethylen-4-nitrophenole entspricht ebenfalls den Erwartungen. Sie geben gelbe wasserlösliche Salze und zeigen andere Reaktionen der p-Nitrophenole. So liess sich z. B. das 2,6-Tetradekamethylen-4-nitrophenol (IVi) durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel in das 2,6-Tetradekamethylen-4-amino-phenol (V) überführen. Dieses gab durch Oxydation mit Chromsäure das 2,6-Tetradekamethylen-benzochinon (VI),

aus welchem sich durch katalytische Hydrierung mit Palladium Bariumcarbonat das 2,6-Tetradekamethylen-hydrochinon (VII) herstellen liess.



Eine Zusammenstellung der hergestellten 2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole (IV) befindet sich in der Tabelle 1.

Tabelle 1.

IV	Name	n	Smp.	
a	2,6-Pentamethylen-4-nitro-phenol . . .	5	98°	Spektrum Fig. 3
b	2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenol . . .	6	143°	
c	2,6-Heptamethylen-4-nitro-phenol . . .	7	162°	
d	2,6-Nonamethylen-4-nitro-phenol . . .	9	158,5°	
e	2,6-Dekamethylen-4-nitro-phenol . . .	10	135°	
f	2,6-Undekamethylen-4-nitro-phenol . .	11	143,5°	Spektrum Fig. 2
g	2,6-Dodekamethylen-4-nitro-phenol . .	12	109°	
h	2,6-Tridekamethylen-4-nitro-phenol . .	13	90°	
i	2,6-Tetradekamethylen-4-nitro-phenol .	14	86°	
k	2,6-Pentadekamethylen-4-nitro-phenol .	15	77°	
l	2,6-Heptadekamethylen-4-nitro-phenol .	17	71°	
m	2,6-Octadekamethylen-4-nitro-phenol . .	18	65°	
n	2,6-Heptakosamethylen-4-nitro-phenol .	27	79,5°	

In der Verbindung IVa ist es gelungen, die *m*-Stellung im Benzolkern schon mit einer 5-gliedrigen Brücke aus Kohlenstoffatomen zu überbrücken, während man früher glaubte, dafür eine Brücke aus wenigstens 9 Gliedern zu brauchen. Es hat sich wieder die schon mehrere Male bei Untersuchungen cyclischer Verbindungen gemachte Erfahrung bestätigt, dass man nicht schliessen darf, ein Ringsystem sei unstabil oder sogar nicht existenzfähig, weil seine Herstellung bisher nicht gelungen ist.

Experimenteller Teil¹⁾.

2,6-Polymethylen-4-nitro-phenole (IV).

Die Cyclanone wurden mit einem kleinen Überschuss an Natrium-nitro-malonaldehyd²⁾ in 16 Teilen etwa 75-proz. Alkohol suspendiert. Die Suspension wurde mit

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ H. B. Hill und C. R. Sanger, B. 15, 1906 (1882).

ungefähr 1 Mol 25-proz. Natronlauge versetzt und 2—7 Tage geschüttelt. Bei Cyclooctanon¹⁾ und Cyclononanon hat sich gegen Ende der Reaktion ein schwer lösliches Natrium-Salz ausgeschieden, während bei höheren Cyclanonen eine klare Lösung entstand. Aus den abgesaugten Natrium-Salzen erhielt man die Nitrophenole durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure. Die Reaktionsgemische aus höheren Cyclanonen (C₁₀—C₃₀), welche lösliche Natrium-Salze gaben, wurden mit Wasser versetzt, mit Kohlendioxyd gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Die meistens krystallinen Rückstände nach dem Abdampfen des Äthers wurden zur Analyse mehrmals²⁾ aus Petroläther oder Ligroin umgelöst und, wenn nichts anderes vermerkt, im Hochvakuum getrocknet.

In einigen Fällen, wie z. B. beim Produkt aus Cyclodekanon, musste das Nitrophenol durch Überführung in das Natrium-Salz und Fällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt werden.

2,6-Pentamethylen-4-nitro-phenol (IVa). Reaktionsdauer 6 Tage. Aus 2,0 g Cyclooctanon wurden 0,37 g des Natrium-Salzes erhalten, welches nach Zersetzen mit verdünnter Salzsäure das Phenol gab. Smp. 97,5—98,5°.

3,844 mg Subst. gaben 8,982 mg CO₂ und 2,172 mg H₂O
 2,896 mg Subst. gaben 0,178 cm³ N₂ (24°, 727 mm)
 C₁₁H₁₃O₃N Ber. C 63,75 H 6,32 N 6,76%
 Gef. „ 63,77 „ 6,32 „ 6,75%

2,6-Hexamethylen-4-nitro-phenol (IVb). Reaktionsdauer 7 Tage. Ausbeute 1,6 g Natrium-Salz aus 1,5 g Cyclononanon. Schmelzpunkt des freien Phenols 143°.

3,712 mg Subst. gaben 8,844 mg CO₂ und 2,241 mg H₂O
 2,972 mg Subst. gaben 0,172 cm³ N₂ (22°, 726 mm)
 C₁₂H₁₅O₃N Ber. C 65,14 H 6,83 N 6,33%
 Gef. „ 65,02 „ 6,76 „ 6,40%

2,6-Heptamethylen-4-nitro-phenol (IVc). Reaktionsdauer 7 Tage. Ausbeute 0,15 g aus 1,60 g Cyclodekanon. Smp. 162°.

3,678 mg Subst. gaben 8,947 mg CO₂ und 2,406 mg H₂O
 3,224 mg Subst. gaben 0,169 cm³ N₂ (20°, 731 mm)
 C₁₃H₁₇O₃N Ber. C 66,36 H 7,28 N 5,95%
 Gef. „ 66,39 „ 7,31 „ 5,87%

2,6-Nonamethylen-4-nitro-phenol (IVd). Reaktionsdauer 7 Tage. Ausbeute 0,20 g aus 0,50 Cyclododekanon. Smp. 158,5°.

3,762 mg Subst. gaben 9,432 mg CO₂ und 2,714 mg H₂O
 3,242 mg Subst. gaben 0,151 cm³ N₂ (19°, 724 mm)
 C₁₅H₂₁O₃N Ber. C 68,41 H 8,04 N 5,32%
 Gef. „ 68,42 „ 8,07 „ 5,19%

2,6-Dekamethylen-4-nitro-phenol (IVe). Reaktionsdauer 3 Tage, Ausbeute 0,54 g aus 0,54 g Cyclotridekanon. Smp. 135°.

3,732 mg Subst. gaben 9,477 mg CO₂ und 2,788 mg H₂O
 2,950 mg Subst. gaben 0,130 cm³ N₂ (17°, 723 mm)
 C₁₆H₂₃O₃N Ber. C 69,28 H 8,36 N 5,05%
 Gef. „ 69,30 „ 8,36 „ 4,94%

¹⁾ Aus den Reaktionsgemischen mit Cyclohexanon und Cycloheptanon liessen sich keine definierten Produkte isolieren.

²⁾ Die Ausbeuten-Angaben beziehen sich, wenn nichts anderes vermerkt, auf einmal umkrystallisierte Produkte.

2,6-Undekamethylen-4-nitro-phenol (IVf). Reaktionsdauer 3 Tage. Ausbeute 0,09 g aus 0,10 g Cyclotetradekanon. Smp. 143,5°.

3,739 mg Subst. gaben 9,567 mg CO₂ und 2,925 mg H₂O

5,641 mg Subst. gaben 0,248 cm³ N₂ (19°, 722 mm)

C₁₇H₂₅O₃N Ber. C 70,07 H 8,65 N 4,81%
Gef. ,, 69,83 ,, 8,75 ,, 4,88%

2,6-Dodekamethylen-4-nitro-phenol (IVg). Reaktionsdauer 2 Tage. Ausbeute 0,40 g aus 0,40 g Exalton. Smp. 109°.

3,728 mg Subst. gaben 9,667 mg CO₂ und 2,989 mg H₂O

3,281 mg Subst. gaben 0,138 cm³ N₂ (17°, 718 mm)

C₁₈H₂₇O₃N Ber. C 70,78 H 8,91 N 4,59%
Gef. ,, 70,77 ,, 8,97 ,, 4,67%

2,6-Tridekamethylen-4-nitro-phenol (IVh). Reaktionsdauer 2 Tage. Ausbeute 0,34 g aus 0,40 g Cyclohexadekanon. Smp. 88--90°.

3,612 mg Subst. gaben 9,454 mg CO₂ und 2,930 mg H₂O

3,372 mg Subst. gaben 0,132 cm³ N₂ (17°, 723 mm)

C₁₉H₂₉O₃N Ber. C 71,44 H 9,15 N 4,39%
Gef. ,, 71,43 ,, 9,08 ,, 4,38%

2,6-Tetradekamethylen-4-nitro-phenol (IVi). Reaktionsdauer 2 Tage. Ausbeute 0,30 g aus 0,40 g Cycloheptadekanon. Smp. 86°.

3,784 mg Subst. gaben 9,993 mg CO₂ und 3,187 mg H₂O

3,627 mg Subst. gaben 0,139 cm³ N₂ (17°, 723 mm)

C₂₀H₃₁O₃N Ber. C 72,03 H 9,37 N 4,20%
Gef. ,, 72,07 ,, 9,42 ,, 4,29%

2,6-Pentadekamethylen-4-nitro-phenol (IVk) Reaktionsdauer 7 Tage. Ausbeute 0,08 g aus 0,15 g Cyclooctadekanon. Smp. 77°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 140° destilliert.

2,526 mg Subst. gaben 6,702 mg CO₂ und 2,092 mg H₂O

C₂₁H₃₃O₃N Ber. C 72,58 H 9,57%
Gef. ,, 72,42 ,, 9,27%

2,6-Heptadekamethylen-4-nitro-phenol (IVl). Reaktionsdauer 7 Tage. Ausbeute 0,90 g aus 1,5 g Cycloekosanon. Smp. 71°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 140° destilliert.

3,578 mg Subst. gaben 9,640 mg CO₂ und 3,138 mg H₂O

3,790 mg Subst. gaben 0,136 cm³ N₂ (24°, 727 mm)

C₂₃H₃₇O₃N Ber. C 73,56 H 9,93 N 3,73%
Gef. ,, 73,52 ,, 9,81 ,, 3,94%

2,6-Octadekamethylen-4-nitro-phenol (IVm). Reaktionsdauer 4 Tage. Das Rohprodukt wurde in Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd (Aktivität II bis III) chromatographiert. Das Phenol liess sich mit Äther-Methanol (100:1) eluieren und krystallisierte nach dem Eindampfen des Lösungsmittels. Ausbeute 30 mg aus 150 mg Heneicosanon. Zur Analyse wurde aus Methanol (Aceton-Trockeneis-Kühlung) umgelöst und im Hochvakuum bei 130° destilliert, Smp. 65°.

3,780 mg Subst. gaben 10,235 mg CO₂ und 3,383 mg H₂O

2,980 mg Subst. gaben 0,100 cm³ N₂ (19°, 722 mm)

C₂₄H₃₉O₃N Ber. C 73,99 H 10,09 N 3,59%
Gef. ,, 73,89 ,, 10,02 ,, 3,72%

2,6-Heptakosamethylen-4-nitro-phenol (IVn). Reaktionsdauer 1 Monat bei Zimmertemperatur und 3 Stunden bei 60°. Das Rohprodukt aus 1 g Cyclotriakontanon wurde in Chloroform gelöst und an Aluminiumoxyd (Aktivität II bis III)

chromatographiert. Mit Chloroform-Methanol 20:1 liessen sich 0,43 g des Phenols eluieren, welches zur Analyse 2-mal aus Methanol bei niedriger Temperatur umgelöst und dann im Hochvakuum destilliert wurde, Smp. 79,5°.

3,610 mg Subst. gaben 10,153 mg CO₂ und 3,640 mg H₂O
 4,632 mg Subst. gaben 0,111 cm³ N₂ (20°, 722 mm)
 C₃₃H₅₇O₃N Ber. C 76,84 H 11,14 N 2,71%
 Gef. „ 76,75 „ 11,28 „ 2,63%

2,6-Tetradekamethylen-4-amino-phenol (V).

200 mg 2,6-Tetradekamethylen-4-nitro-phenol (IVi) wurden in 15 cm³ Feinsprit mit *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge wurde vom Katalysator abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand gab nach Umlösen aus Petroläther farblose Kristalle vom Smp. 114°.

3,612 mg Subst. gaben 10,466 mg CO₂ und 3,523 mg H₂O
 4,092 mg Subst. gaben 0,172 cm³ N₂ (17°, 714 mm)
 C₂₀H₃₃ON Ber. C 79,15 H 10,96 N 4,62%
 Gef. „ 79,08 „ 10,92 „ 4,64%

2,6-Tetradekamethylen-benzochinon (VI).

600 mg des Amino-phenols V wurden bei 60° in 20 cm³ Eisessig mit 300 mg Chrom-(VI)-oxyd oxydiert. Nach Verdünnen mit Wasser ätherte man das Oxydationsprodukt aus und chromatographierte es in Benzol-Lösung an Aluminiumoxyd. Das Chinon liess sich mit Benzol eluieren, Ausbeute 130 mg. Zur Analyse wurde aus Methanol umgelöst und im Hochvakuum destilliert, Smp. 63°.

3,730 mg Subst. gaben 10,850 mg CO₂ und 3,328 mg H₂O
 C₂₀H₃₀O₂ Ber. C 79,42 H 10,00%
 Gef. „ 79,38 „ 9,98%

2,6-Tetradekamethylen-hydrochinon (VII).

100 mg des Chinons VI wurden in Feinsprit mit 50 mg vorhydriertem Palladium-Bariumcarbonat-Katalysator hydriert. Wasserstoffaufnahme 8,3 cm³ (20°, 740 mm). Das Hydrierungsprodukt kristallisierte aus Petroläther und wurde zur Analyse dreimal umgelöst und bei 90° im Hochvakuum sublimiert, Smp. 102°.

3,680 mg Subst. gaben 10,590 mg CO₂ und 3,524 mg H₂O
 C₂₀H₃₂O₂ Ber. C 78,89 H 10,59%
 Gef. „ 78,52 „ 10,69%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches-Laboratorium der
 Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.