

Zusammenfassung.

Der qualitative und quantitative sterische Verlauf der asymmetrischen Synthese von Atrolactinsäure aus Methylmagnesiumjodid und Phenylglyoxylsäureestern von 7 optisch aktiven Alkoholen mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoff-Atom wurde untersucht, und es wurde gefunden, dass er im Einklang mit den früher entwickelten Anschauungen¹⁻⁵⁾ steht.

Einer von diesen Alkoholen, das 1-(2',4',6'-Tricyclohexylphenyl)-äthanol-(1) (XII), welches auf Grund dieser Anschauungen hergestellt worden ist, eignet sich wegen seiner leichten Zugänglichkeit und wegen der hohen optischen Ausbeuten, die es liefert, besonders gut als Hilfsalkohol für solche asymmetrische Synthesen.

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

130. 4,5-Dihydro-2,3; 6,7-dibenzoxepindion-(4,5)

von F. Mathys, V. Prelog und R. B. Woodward.

(27. IV. 56.)

Im Zusammenhang mit der Konstitutionsaufklärung gewisser Naturstoffe war es von Interesse, die physikalischen und die chemischen Eigenschaften des Dihydro-dibenzoxepindions IIa kennenzulernen. Die bisher nicht beschriebene Verbindung konnte leicht aus dem nach *R. H. F. Manske & A. E. Ledingham*¹⁾ hergestellten Dihydro-dibenzoxepinon I durch Oxydation mit Seldioxyd gewonnen werden²⁾.

Das Dihydro-dibenzoxepindion ist eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung, deren UV.- und IR.-Absorptionsspektrum in Fig. 1 (Kurve 1) und Fig. 2 (Kurve 1) dargestellt sind. Von weiteren physikalischen Eigenschaften ist besonders das Dipolmoment von Interesse, weil es eine direkte Auskunft über den Beitrag der tropolonoiden Zwitterion-Struktur IIb zur Gesamtstruktur gibt.

Herr Dr. *T. Gäumann* hat auf unser Ersuchen eine Dipolmoment-Bestimmung in Benzol-Lösung durchgeführt³⁾. Der gefundene Wert 5,01 D entspricht demjenigen, welchen man für eine nichtpolare Struktur IIa erwartet; die polare Struktur IIb würde dagegen ein

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 4797 (1950).

²⁾ Vgl. *J. Rigaudy & L. Nedelec*, C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **236**, 1287 (1953).

³⁾ Über die Messmethodik vgl. *H. H. Günthard & T. Gäumann*, Helv. **33**, 1985 (1951).

Dipolmoment > 20 D verlangen⁴). Das Dipolmoment spricht somit eindeutig dafür, dass der Anteil der Struktur II b gering ist.

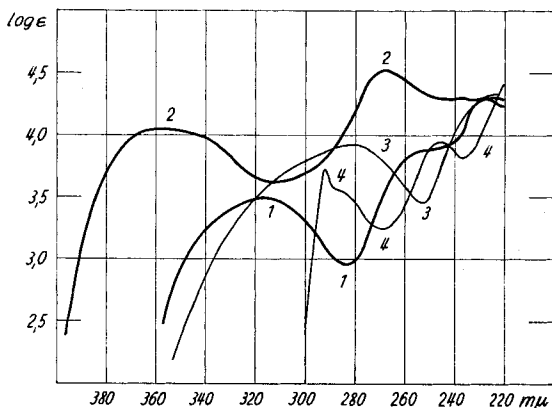


Fig. 1.

UV.-Absorptionsspektren in Feinsprit: 1. 4,5-Dihydro-2,3;6,7-dibenzoxepindion-(4,5) (II); 2. Chinoxalin-Derivat III; 3. Diacetat des 2,3;6,7-Dibenzoxepindiols-(4,5) (IV); 4. 9-Methoxy-xanthen-carbonsäure-(9) (VII).

Von den chemischen Eigenschaften des Dihydro-dibenzoxepindions sei erwähnt, dass es ein schwer lösliches Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon und ein Chinoxalin-Derivat III (UV.- und IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 1, Kurve 2, und Fig. 2, Kurve 2) gibt. Durch acetylierende Reduktion⁵) wird es in das Diacetylderivat des Dibenzoxepindiols IV (UV.- und IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 1, Kurve 3, und Fig. 2, Kurve 3) übergeführt.

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit der das Dihydro-dibenzoxepindion der Benzilsäure-Umlagerung unterliegt. Schon beim Lösen in 0,1-n. Natronlauge ändert sich sein UV.-Absorptionsspektrum in typischer, irreversibler Weise unter Entstehung eines Absorptionsspektrums, welches für das Xanthen und seine Derivate charakteristisch ist⁶). Die Versuche in präparativem Maßstab zeigten, dass dabei eine Säure entsteht, die sich jedoch nicht in kristallinem Zustand fassen liess. Durch Verrühren mit Methanol konnte daraus in guter Ausbeute eine kristalline Säure ($pK_{MCS}^* 5,62$)⁷) $C_{15}H_{12}O_4$ erhalten werden, die das gleiche UV.-Absorptionsspektrum (Fig. 1, Kurve 4) wie das direkt erhaltene Umlagerungsprodukt aufweist und eine

⁴) Das Dipolmoment des Phenanthrenchinons in Benzol-Lösung beträgt 5,57 D. (C. C. Caldwell & R. J. W. Le Fèvre, J. chem. Soc. **1939**, 1614), dasjenige des Xanthons 3,11 D (C. G. Le Fèvre & R. J. W. Le Fèvre, J. chem. Soc. **1937**, 196).

⁵) Ausgeführt nach H. Brockmann, Chem. Ber. **86**, 440 (1953).

⁶) Vgl. R. A. Friedel & M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, New York und London 1951, S. 133.

⁷) Über die Definition und Messmethodik vgl. Helv. **37**, 1872 (1954); **38**, 508 (1955).

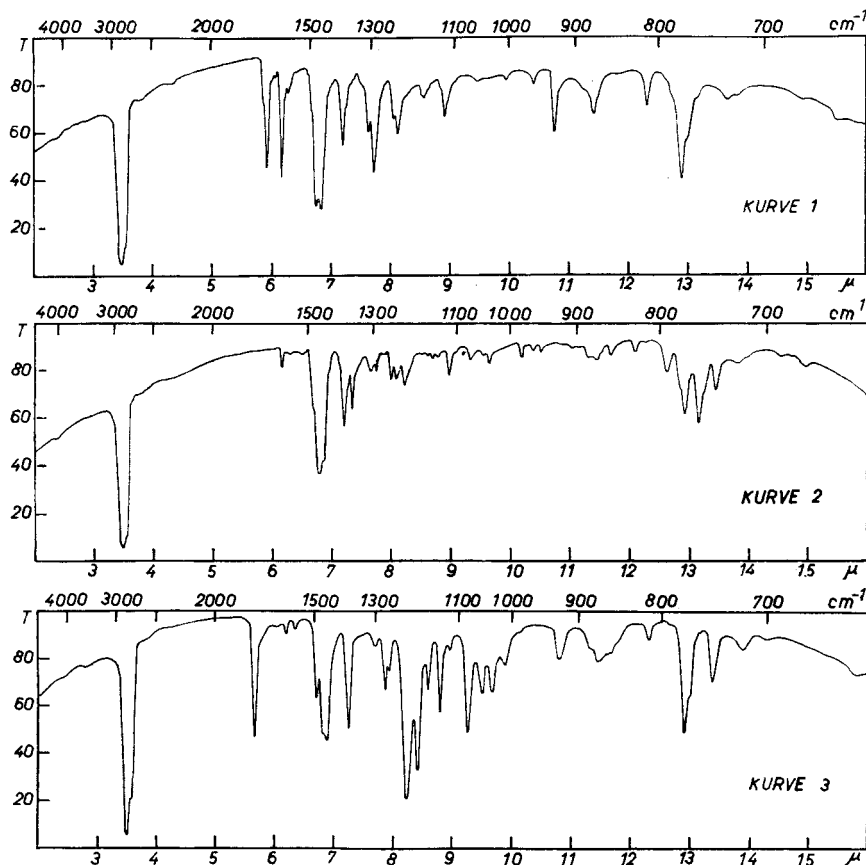
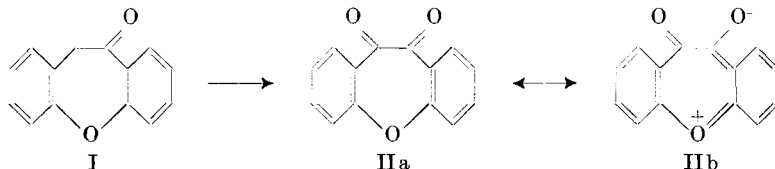
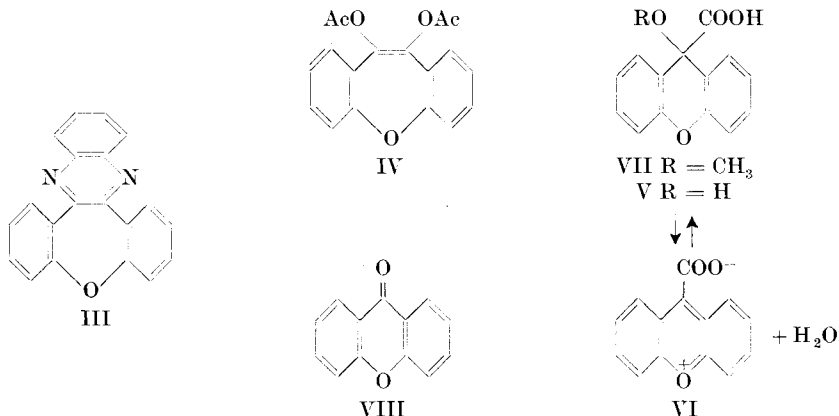


Fig. 2.

IR.-Absorptionsspektren in Nujol: 1. 4,5-Dihydro-2,3;6,7-dibenzoxepindion-(4,5) (II); 2. Chinoxalin-Derivat III; 3. Diacetylderivat des 2,3;6,7-Dibenzoxepindiols-(4,5) (IV).

Methoxy-Gruppe enthält. Mit 85-proz. Phosphorsäure entsteht aus dieser Säure leicht Xanthon (VIII). Es handelt sich hier offenbar um die 9-Methoxyxanthen-carbonsäure-(9) (VII), die aus der primär gebildeten 9-Hydroxyxanthen-carbonsäure-(9) (V) durch Umsetzung mit Methanol entstanden ist. Die ungewöhnlich leichte Verätherung dieser letzteren Verbindung ist allem Anschein nach auf die Tatsache zurückzuführen, dass sie im sauren Milieu im Gleichgewicht mit dem Zwitterion VI steht.





Experimenteller Teil⁸⁾.

4,5-Dihydro-2,3;6,7-dibenzoxepindion-(4,5) (II). Zu einer Lösung von 2,65 g Selendioxyd in 30 cm³ Dioxan und 1,8 cm³ Wasser wurden bei 65° 5,0 g 4,5-Dihydro-2,3;6,7-dibenzoxepinon-(4) (I)¹⁾ in 40 cm³ Dioxan auf einmal zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde darauf 2 Std. unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man vom ausgeschiedenen Selen und destillierte das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der ölige Rückstand gab nach zweimaligem Umlösen aus Benzol-Hexan 3,19 g gelbe Nadeln, die zur Analyse nochmals aus Benzol unkristallisiert und bei 110°/0,01 mm sublimiert wurden; Smp. 119°.

C₁₄H₈O₃ Ber. C 74,99 H 3,60% Gef. C 74,93 H 3,67%

UV.-Absorptionsspektrum Fig. 1, Kurve 1; IR.-Absorptionsspektrum Fig. 2, Kurve 1. Dipolmoment: Totalpolarisation in Benzol-Lösung bei 25° 573,5 cm³; Elektronenpolarisation D-Linie 55,5 cm³, H α -Linie 55,5 cm³, H β -Linie 55,4 cm³. Daraus ergibt sich für die Orientierungspolarisation ohne Korrektur für die Atompolarisation 518,0 cm³ und mit der Korrektur für die Atompolarisation (10% der Elektronenpolarisation) 512,4 cm³. Das Dipolmoment in Benzol-Lösung beträgt demnach 5,01 D.

Das aus dem Diketon auf übliche Weise hergestellte Mono-2,4-dinitrophenylhydrazon schmolz nach Umlösen aus Chloroform, in dem es nur schwer löslich ist, bei 270° (Zers.).

C₂₀H₁₂O₆N₄ Ber. C 59,41 H 2,99 N 13,86%
Gef. „ 59,40 „ 3,03 „ 13,77%

Chinoxalin-Derivat III. 0,30 g des Diketons II wurden in 20 cm³ Eisessig mit 0,30 g o-Phenylendiamin 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Das mit Wasser verdünnte Reaktionsgemisch schüttelte man mit Benzol aus. Die Benzol-Auszüge wurden mit verd. Essigsäure, verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand lieferte nach Umlösen aus Benzol-Hexan 0,35 g schwach gelbliche Nadeln vom Smp. 185°.

C₂₀H₁₂ON₂ Ber. C 81,06 H 4,08 N 9,45%
Gef. „ 81,07 „ 4,08 „ 9,38%

UV.-Absorptionsspektrum Fig. 1, Kurve 2; IR.-Absorptionsspektrum Fig. 2, Kurve 2.

⁸⁾ Alle Smp. sind korrigiert. Die UV.-Absorptionsspektren wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer DU in Feinsprit gemessen. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem Baird-double-beam-Spektrographen in Nujol aufgenommen.

Diacetylderivat des 2,3;6,7-Dibenzoxepindiols-(4,5) (IV). 0,50 g Diketon II kochte man mit 0,10 g trockenem Natriumacetat, 1 g trockenem Zinkstaub und 25 cm³ essigsäurefreiem Acetanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluss 1 Std. am Rückfluss⁵). Das Reaktionsgemisch wurde darauf in 50 cm³ Wasser gegossen und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Rückstand nach dem Eindampfen der mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen Benzol-Auszüge kristallisierte nicht und wurde deshalb mit Hilfe eines „kalten Fingers“ bei 130–135°/0,005 mm destilliert. Das kristalline Destillat lieferte beim Umlösen aus Hexan mit wenig Benzol 0,18 g farblose Kristalle, die zur Analyse zweimal umkristallisiert und bei 130°/0,01 mm sublimiert wurden. Smp. 138°.

C₁₈H₁₄O₅ Ber. C 69,67 H 4,55% Gef. C 69,91 H 4,88%

UV.-Absorptionsspektrum Fig. 1, Kurve 3; IR.-Absorptionsspektrum Fig. 2, Kurve 3.

9-Methoxyxanthen-carbonsäure-(9) (VII). 1,2 g Diketon II kochte man mit einer Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd in 8 cm³ Wasser und 10 cm³ Alkohol 2 Std. unter Rückfluss. Die Lösung wurde darauf mit Eis versetzt, mit 7 cm³ konz. Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde erschöpfend mit verd. Natronlauge ausgezogen, die alkalischen Auszüge mit Salzsäure 1:1 angesäuert und die sauren Reaktionsprodukte wieder in Äther aufgenommen. Nach Eindampfen des Äthers blieb ein orangefarbener Schaum zurück, der nach Verrühren mit Methanol 1,18 g farblose Kristalle lieferte. Zur Analyse wurde aus Methanol-Aceton und Aceton-Hexan umkristallisiert; Smp. 195° (Zers.), pK_{MCS}^{*} 5,62.

C₁₅H₁₂O₄ Ber. C 70,30 H 4,72 OCH₃ 12,11%
Gef. „ 70,24 „ 4,86 „ 11,90%

UV.-Absorptionsspektrum Fig. 1, Kurve 4.

Xanthon (VIII). 100 mg Carbonsäure VII gaben beim Erwärmen mit 12 cm³ 85-proz. Phosphorsäure auf 135° eine orangefarbene Lösung, die mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Den Rückstand nach dem Eindampfen der mit Wasser gewaschenen ätherischen Auszüge kristallisierte man aus Benzol und Hexan, wodurch 38 mg farblose Kristalle vom Smp. 176–177° erhalten wurden. Diese gaben mit authentischem Xanthon keine Smp.-Erniedrigung und zeigten mit diesem identische UV.- und IR.-Absorptionsspektren.

C₁₃H₈O₂ Ber. C 79,58 H 4,11% Gef. C 79,60 H 4,12%

Die IR.-Absorptionsspektren verdanken wir Herrn Prof. H. H. Günthard. Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH. (Leitung W. Manser) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Das 4,5-Dihydro-2,3;6,7-dibenzoxepindion-(4,5) (II) wurde hergestellt und seine physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich,
und Converse Memorial Laboratory,
Harvard University, Cambridge, Mass.