

VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON BENZOCYCLOPROPENDERIVATEN

L.Horner und P.V.Subramaniam¹

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received 23 November 1964)

R.ANET und F.A.L.Anet haben kürzlich durch Photolyse von 3,3-Dimethylindiazin-6-carbonsäure-methylester das erste Benzocyclopropenderivat erhalten². Wir haben daraufhin versucht, 2-Brombenzocyclobutenon (I) nach Favorskii in den Benzocyclopropen-carbonsäureester II umzulagern. Nach unseren bisherigen Erfahrungen wird jedoch unter den Bedingungen der Favorskii-Umlagerung stets der Vierring geöffnet. Eine Ringverengung zu II konnte nicht beobachtet werden. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Cava und Mitarb., die jüngst veröffentlicht wurden³.

2-Brombenzocyclobutenon (I) haben wir durch Oxydation von 1-Brombenzocyclobuten⁴ mit Chromtrioxyd in Essigsäure bei 80° in einer Ausbeute von 21 % erhalten. Gleichzeitig entsteht Benzocyclobutenon in einer Ausbeute von 40 %. Diese Einstufenreaktion ist der Dreistufenreaktion von Cava überlegen⁵.

¹ Auszug aus der geplanten Dissertat. P.V.Subramaniam

² J.Amer.chem.Soc. 86, 525 (1964)

³ M.P.Cava, D.Mangold und K.Muth, J.org.Chem. 29, 2947 (1964)

⁴ L.Horner, W.Kirmse und K.Muth, Chem.Ber. 91, 455 (1958)
M.P.Cava und D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 80, 2255 (1958)

⁵ M.P.Cava und K.Muth, J.Amer.chem.Soc. 82, 652 (1960)

Eigenschaften von I: Farblose Kristalle aus Petroläther; Schmp.

88-90°; IR-Spektrum: 5,7 μ (s), 5,59 μ (w)

N.M.R.-Spektrum: 4 aromatische Protonen: 7,2 - 7,8 τ ; 1-aliphatisches Proton: 5,9 τ

C_8H_5BrO (197,0) Ber. C 48,76 H 2,56 Br 40,56

Gef. C 48,35 H 2,61 Br 40,32

Molgew. kryosk. (Benzol) 187

Oxydation von II mit Kaliumpermanganat führt zu o-Phthalsäure (70 %).

Die Verbindung I wird mit einem Mol Natriummethylat in Methanol im Laufe von 15 Stdn. bei Zimmertemperatur in 60 % Ausb. zu o-Methoxymethylbenzoesäuremethylester (III) aufgespalten:

$C_{10}H_{12}O_3$ (180,2) Ber. C 66,65 H 6,71

Gef. C 66,19 H 6,60

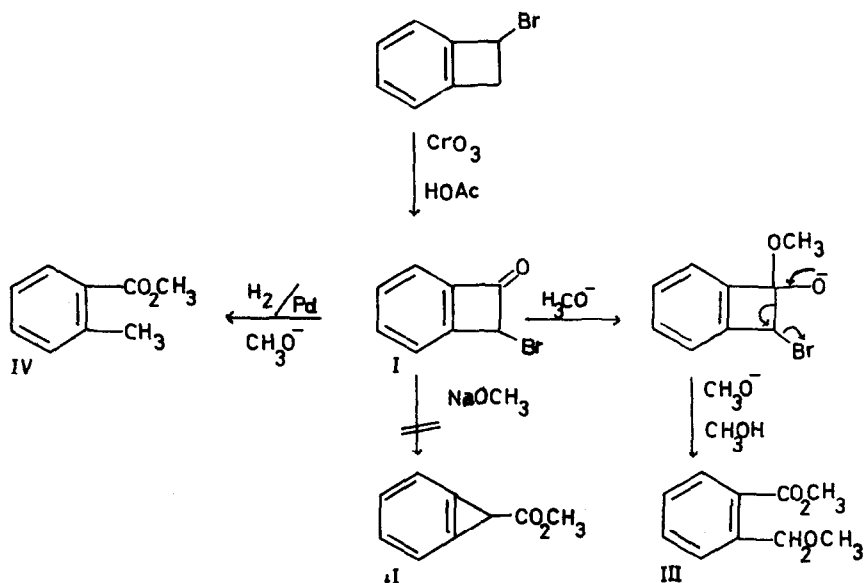
Die Verseifung von III liefert o-Methoxymethylbenzoesäure vom Schmp. 98°; Lit.⁶ 94°

Bei der katalytischen Hydrierung von II in Anwesenheit der äquivalenten Menge Natriummethylat⁷ entsteht unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff der Methylester der o-Toluylsäure IV. Durch alkalische Verseifung erhält man o-Toluylsäure vom Schmp. und Mischschmp. 104°.

Das Bromatom in I ist reaktionsträger als das Halogen im Benzylbromid. Mit einer alkoholischen Silbernitratlösung haben sich nach 5-stündigem Kochen erst 70 % Silberbromid gebildet.

⁶ R.C.Clemo und G.A.Swain, J.chem.Soc. 1946, 617

⁷ L.Horner, L.Schläfer und H.Kämmerer, Chem.Ber. 92, 1700 (1959)



Die Untersuchung des chemischen Verhaltens der Verbindung I sowie der Öffnung des Vierringes bei elektrophilen Substitutionen wird fortgesetzt.