

DIE REAKTION VON 2,6-DIMETHYLNAPHTHALIN MIT DIAZOESSIGESTER

ROLF HUISGEN und GOTTFRIED JUPPE¹
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 16 March 1961)

Zusammenfassung Die Thermolyse des Diazoessigesters in 6 Moläquival. 2,6-Dimethylnaphthalin ergibt 58% d.Th. Carbäthoxycarben-Monoaddukt, das 74% des 2,6-Dimethyl-1a.7b-dihydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin-carbonsäure-(1)-äthylesters (VI), 15% der isomeren 1b.5-Dimethylverbindung VIII und 9% 2,7-Dimethyl-5H-benzocycloheptencarbonsäure-(6)-äthylester (X) enthält; daneben treten 11% Diaddukt XXIV auf. Die Produkte werden, vornehmlich durch Oxydation und Hydrierung, konstitutionell geklärt und spektral charakterisiert. Die partiellen Geschwindigkeitskonstanten der Carbäthoxycarben-Anlagerung, bezogen auf die 1,2-Bindung des Naphthalins 1,0, betragen für die 1,2- und 3,4-Bindung des 2,6-Dimethylnaphthalins 1,4 bzw. 4,2.

Abstract—Thermal decomposition of ethyl diazoacetate in 6 molar equivalents of 2,6-dimethylnaphthalene yielded 58 per cent of carbethoxycarbene monoadducts which comprise 74 per cent ethyl 2,6-dimethyl-1a.7b-dihydro-1H-cyclopropa[a]naphthalene-(1)-carboxylate (VI), 15 per cent of the isomeric 1b.5-dimethyl compound VIII and 9 per cent of ethyl 2,7-dimethyl-5H-benzocyclohepten-(6)-carboxylate (X). The higher boiling fraction of the product contained 11 per cent of diadduct XXIV. These compounds were structurally elucidated, especially by oxidation and hydrogenation, and were characterised by U.V. and I.R. spectra. The partial rate factors of carbethoxycarbene addition, with reference to the 1,2-bond of naphthalene taken as 1.0, were 1.4 for the 1,2-bond and 4.2 for the 3,4-bond of 2,6-dimethylnaphthalene.

Bei der Anlagerung des Methylens oder Carbäthoxymethylens an geometrisch-isomere Alkene bleibt deren konfigurative Beziehung erhalten.² Diese *cis*-Addition der Carbene ist mit einem Dreizentren-Mechanismus plausibel zu deuten. Auch über den Einfluss von Substituenten auf die Reaktivität der olefinischen Doppelbindung gegenüber Carbenen ist einiges bekannt.³

Von der Umsetzung der Carbene mit der *aromatischen* CC-Bindung weiss man viel weniger, obwohl die klassische Untersuchung der Reaktion des Benzols mit Diazoessigester bereits 75 Jahre zurückliegt.⁴ Die Vielzahl der Produkte bereitet schon bei der Klärung der Reaktionen des Diazoessigesters mit monosubstituierten Benzolen grosse Schwierigkeiten. Dabei vermag sich die Primäraddition des Carbäthoxycarbens an 3 verschiedenen CC-Bindungen zu vollziehen,⁵ der Übergang in doppelbindungsisomere substituierte Cycloheptatriene sowie der Angriff des Carbens auf Alkylseitenketten bedeuten zusätzliche Komplikationen. Über den bevorzugten Angriffsort des Carbäthoxycarbens auf polycyclische Aromaten liegen Informationen vor.⁶

¹ Aus der Dissertation G. Juppe, Universität München (1958).

² P. S. Skell und R. C. Woodworth, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4496 (1956); W. v. E. Doering und P. La Flamme, *Ibid.* **78**, 5447 (1956); W. v. E. Doering und T. Mole, *Tetrahedron* **10**, 65 (1960).

³ P. S. Skell und A. Y. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 5430 (1956); W. v. E. Doering und W. A. Henderson, *Ibid.* **80**, 5274 (1958); P. S. Skell und R. M. Eiter, *Chem. & Ind.* 624 (1958).

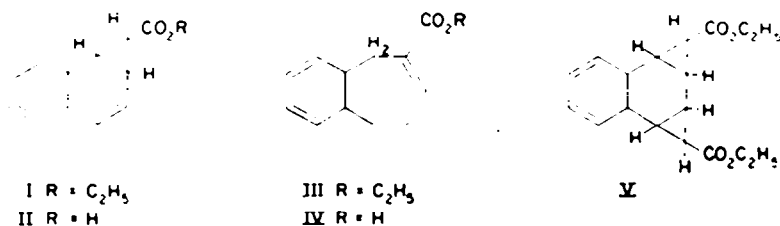
⁴ E. Buchner und Th. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **18**, 2379 (1885); E. Buchner, *Ibid.* **30**, 632 (1897).

⁵ K. Alder, R. Muders, W. Krane und P. Wirtz, *Liebigs Ann.* **627**, 59 (1959).

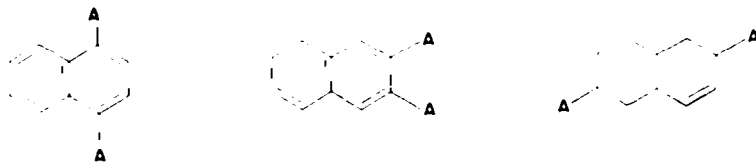
⁶ N. L. Drake und T. R. Sweeney, *J. Org. Chem.* **11**, 67 (1946); G. M. Badger, J. W. Cook und A. R. M. Gibb, *J. Chem. Soc.* 3456 (1931); M. J. S. Dewar und C. R. Ganellin, *J. Chem. Soc.* 3139 (1959).

Der Einfluss von Substituenten auf die Reaktionsbereitschaft der CC-Bindung des Benzols gegenüber Carbäthoxycarben wurde noch nicht untersucht. Die hier allein mögliche Konkurrenzmethode scheitert an den analytischen Schwierigkeiten. Das Naphthalinsystem bietet für die Untersuchung des Substituenteneinflusses Vorteile.

Buchner und Hediger⁷ formulierten das Hauptprodukt aus Naphthalin und Diazoessigester als 2.3-Benzo-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-äthylester (I). Huisgen und Juppe⁸ bestätigten die Konstitution mit neuen chemischen und spektralen Befunden. Eine Isomerisierung zum 5H-Benzocyclohepten-carbonsäure-(6)-äthylester⁹ (III) findet erst bei 260° statt. Bei der Thermolyse des Diazoessigesters in 5 Mol-äquival. Naphthalin wurden 52% d.Th. I und 14 17% d.Th. zweier diastereomerer Diaddukte V erhalten;⁸ I und V machen nahezu 95% des hochvakuumflüchtigen Produkts aus.



Da die Reaktivität des Naphthalins auf die 1.2-Bindung beschränkt ist, lassen eine Reihe disubstituierter Naphthaline, z.B.



nur jeweils 2 isomere Carbäthoxycarben-Addukte erwarten. Die Analyse solcher Isomerengemische erlaubt es, die intramolekulare Konkurrenz substituierter und unsubstituierter Bindungen zahlenmässig zu erfassen. Der intermolekulare Konkurrenzversuch mit Naphthalin sollte dann die Ermittlung partieller Geschwindigkeitskonstanten der aromatischen Bindungen ermöglichen. Hier sei die Umsetzung des Diazoessigesters mit 2.6-Dimethylnaphthalin beschrieben.

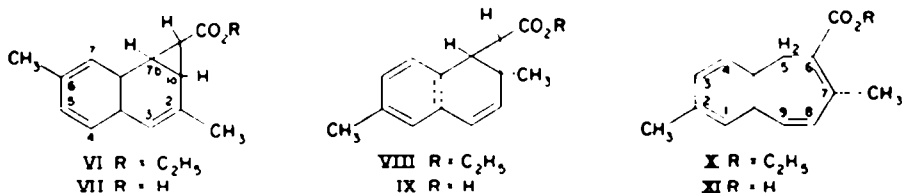
Bei der Thermolyse in 6 Moläquival. des Kohlenwasserstoffs bei 140–145° gelangten wir zu 58% d.Th. an destilliertem Rohester, dessen Gehalt an den 3 Komponenten VI, VIII und X laut quantitativer IR-Analyse 74, 15 und 9% betrug; 98% des Rohesters sind somit erfasst. Eine Umsetzung der Methylgruppen des 2.6-Dimethylnaphthalins mit Carbäthoxycarben¹⁰ haben wir nicht beobachtet. Trotz des Kohlenwasserstoffüberschusses trat das Carbäthoxycarben erneut mit der olefinischen Doppelbindung von VI und VIII in Reaktion; 11% d.Th. Diaddukt XXIV fielen als Rohdestillat an.

⁷ E. Buchner und St. Hediger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 3502 (1903).

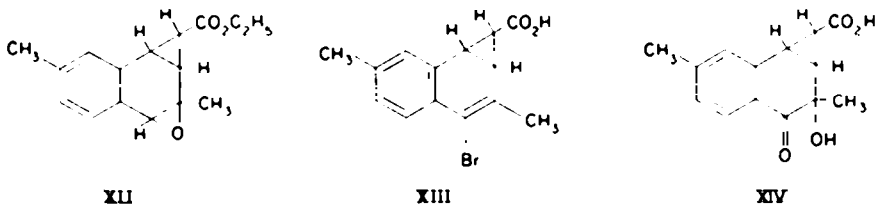
⁸ R. Huisgen und G. Juppe, *Chem. Ber.* **94**, im Druck.

⁹ Nomenklatur und Bezifferung folgen den Richtlinien des Ring Index, 2. Aufl., Amer. Chem. Soc. (1960).

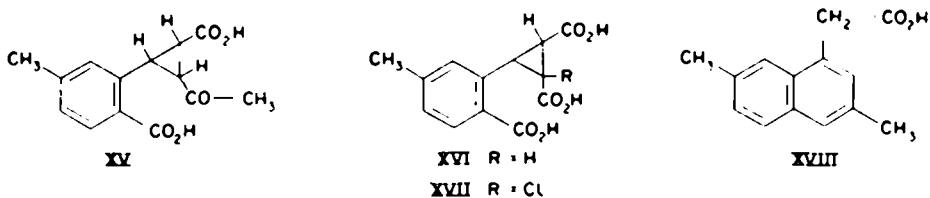
¹⁰ E. Buchner und P. Schulze, *Liebigs Ann.* **377**, 259 (1910) isolierten etwas *p*-Methyl-hydrozimtsäure aus *p*-Xylol und Diazoessigester. L. I. Smith und P. O. Tawney, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 2167 (1934), erhielten 30% Trimethyl-hydrozimtsäure aus Duroil und Diazoessigester.



Aus dem destillierten Ester schied sich bei längerem Stehen das kristalline Hauptprodukt VI ab. Die U.V.-Spektren von VI und VII entsprechen wie die von I und der zugehörigen Carbonsäure II dem 1,2-Dihydronaphthalin-Typ; für eine charakteristische bathochrome Verschiebung der Bandenmaxima dürfte die schwache Konjugationsbeziehung des Cyclopropanringes mit dem aromatischen Kern verantwortlich sein⁸. Im Gegensatz zu II⁸ nahm VII keinen katalytisch erregten Wasserstoff auf. Jedoch wiesen der Verbrauch von 1 Äquival. Perbenzoesäure nebst Isolierung des Epoxyds XII aus VI auf *eine* olefinische Doppelbindung hin. Das Dibromid von VII verlor schon gegen 100° Bromwasserstoff unter Bildung von XIII.



Die Oxydation erhellte die Stellung der Methylgruppen in VII. Mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton erhielten wir 49% der Ketol-carbonsäure C₁₄H₁₄O₄ (XIV) und 15% der Ketodicarbonsäure XV, die beide Carbonylderivate liefern. Die Ozonisation von VII in Essigester ergab gar 79% der Ketodicarbonsäure C₁₄H₁₄O₅ (XV). Dass in XV ein *Methylketon* vorliegt, daran liess die Jodoformreaktion keinen Zweifel; die Tricarbonsäure XVI liess sich dabei zu 82% isolieren. Die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf XV führte zu einer Chlortricarbonsäure C₁₃H₁₁ClO₆ (XVII). Das Chlor befindet sich in aliphatischer Bindung; vermutlich geht die Chlorierung am Cyclopropanring der Chloralspaltung zum Carboxylat voraus.



Diese Befunde sind nur mit der Formulierung des Hauptprodukts als 2,6-Dimethyl-1a.7b-dihydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin-carbonsäure-(1)-äthylesters (VI)⁹ vereinbar. In siedendem Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure isomerisiert sich die Carbonsäure VII zur noch nicht beschriebenen 2,6-Dimethyl-naphthyl-(4)-essigsäure (XVIII) in 85% Ausbeute. Aus der Analogie mit der Bildung von α -Naphthylessigsäure aus II⁸ unter gleichen Bedingungen sowie aus der spektralen Ähnlichkeit mit 2,6-Dimethylnaphthalin (Fig. 1) erschliessen wir die Konstitution von XVIII.

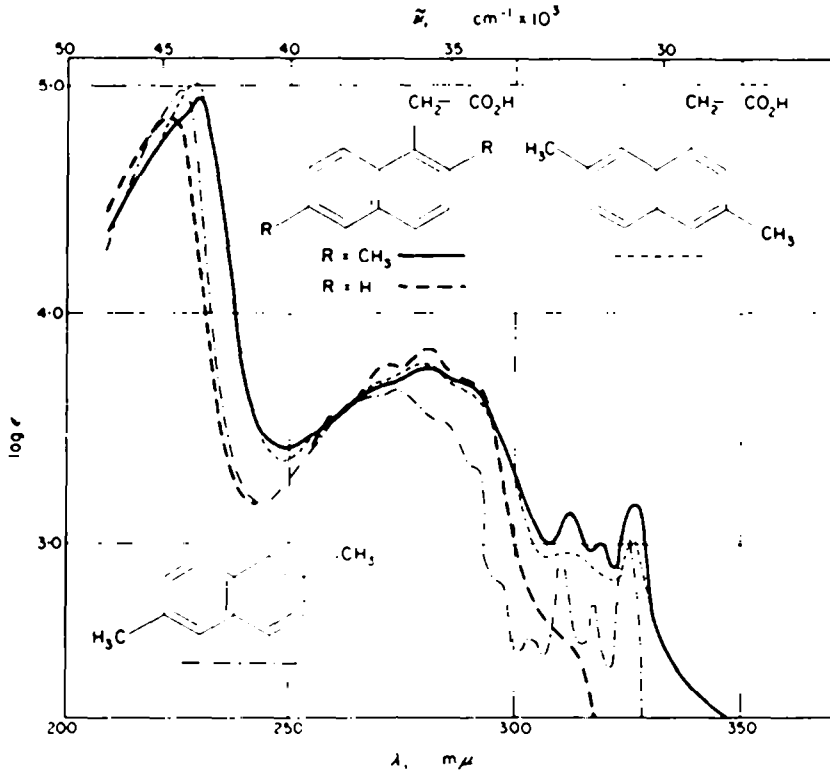
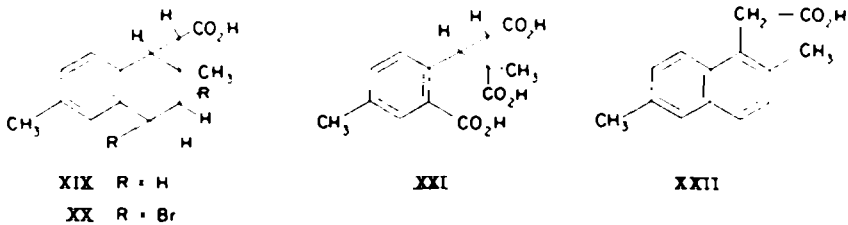


FIG. 1. U.V.-Absorption von 2,6-Dimethyl-naphthyl-(4)-essigsäure (XVIII), 2,6-Dimethyl-naphthyl-(1)-essigsäure (XXII), α -Naphthyllessigsäure und 2,6-Dimethylnaphthalin in 96-proz. Alkohol.

Die Isolierung der zweiten Säure (IX) aus dem Rohester war mühsam und verlustreich. Im Einklang mit der Erwartung vollzog sich die alkalische Hydrolyse des Äthylesters VIII langsamer als die von VI. Im Anschluss an die fraktionierte Verseifung wurde der zuletzt freigesetzte Säureanteil als Kaliumsalz gefällt; die fraktionierte Kristallisation der Carbonsäure aus Methanol erlaubte die Reindarstellung von IX.



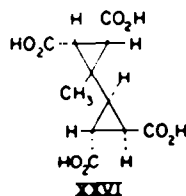
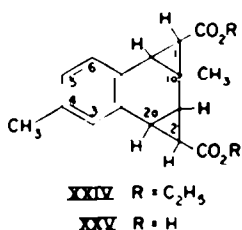
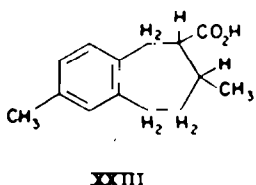
Im Gegensatz zu VII nahm IX 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Platin auf unter Bildung von XIX. Das Dibromid XX enthält kein Brom am tert. Kohlenstoff und ist daher stabiler als das sich von VII ableitende Derivat. Die Behandlung der Säure IX mit Ozon und anschließend mit Wasserstoffperoxyd lieferte eine Tricarbonsäure (XXI) ohne Kohlenstoffverlust; die oxydativ gesprengte Doppelbindung muss also disekundär sein. Auch bei IX löste Acetanhydrid/Schwefelsäure eine Aromatisierung aus, die zu 2,4-Dimethyl-naphthyl-(1)-essigsäure (XXII) (Fig. 1) führte.

Diese wurde mit einem synthetischen Präparat, das aus 2.6-Dimethylnaphthalin über das 1-Chlormethyl-Derivat (allerdings nicht ganz rein) erhalten wurde, identifiziert. Alle diese Umsetzungen stützen die Konstitution VIII für das zweite Reaktionsprodukt.

Auch die infraroten Carbonylschwingungen der Carbonsäure VII und IX bieten einen indirekten Beweis für das Benzo-norcaradien-Skelett. Mit 1676 bzw. 1678/cm liegt ihre Schwingungszahl zwischen denen konjugierter und nichtkonjugierter Carbonsäuren; eben das ist von Cyclopropan-carbonsäuren bekannt.¹¹

Die Geschwindigkeit der Epoxydation der Olefine nimmt mit der Zahl der Alkylgruppen an der Doppelbindung zu.¹² Die Verfolgung des zeitlichen Ablaufs der Reaktion mit Perbenzoesäure bestätigte die Konstitutionen VII und IX. Unter Standardbedingungen (Chloroform, 0°) fanden wir nach 5 Stdn. folgenden Umsatz in Mol-%: VII 44%, IX 27%. Der methylfreie Grundkörper II hatte unter gleichen Bedingungen erst zu 17% reagiert.

Während VI sich als bei 250° stabil erwies, erlitt der Äthylester VIII bei dieser Temperatur in guter Ausbeute eine Umlagerung zum Cycloheptatrien-Abkömmling X. Die infrarote CO-Bande der Säure XI bei 1675/cm zeigt eine konjugierte Carboxylgruppe an. Die katalytische Hydrierung der 2.7-Dimethyl-5H-benzocyclohepten-carbonsäure-(6) (XI) ergab ein Tetrahydroderivat XXIII unter Verschiebung der Lichtabsorption nach kurzen Wellen (Fig. 2); mit 1686/cm lag die Carbonylbande von XXIII im Bereich des nichtkonjugierten Carboxyls. Die Lage der Doppelbindungen wurde in X wie bei dem konstitutionell gesicherten methylfreien Ester III,⁸ der aus dem Grundkörper I bei 250° hervorging, angenommen. Die U.V.-Absorption der Carbonsäuren stützt diese klare Analogie.



Der ringerweiterte Ester X ist identisch mit dem dritten Produkt aus Diazoessigester und 2.6-Dimethylnaphthalin (S. p. 8). Wir halten es für möglich, dass X dort nicht als Primär-, sondern als Sekundärprodukt auftritt und aus der thermischen Isomerisierung von VIII bei der Aufarbeitung hervorgeht. Mit dieser Annahme ändert sich die Bilanz; die Primärprodukte VI und VIII entstehen nun im Verhältnis 3:1. Warum übrigens der isomere Ester VI die Ringerweiterung nicht, zumindest noch nicht bei 250°, eingeht, vermögen wir nicht zu sagen.

Die schon S. p. 8 erwähnte, höhersiedende Fraktion aus Diazoessigester und 2.6-Dimethylnaphthalin enthält das Diaddukt XXIV. Aus dem entsprechenden Naphthalin-diaddukt V isolierten wir 2 Carbonsäuren, die wir als *cis-trans*-Isomere bezüglich der Angliederung der beiden Cyclopropanringe ansprechen.⁸ Vermutlich handelt es

¹¹ Vgl. R. J. Mohrbacher und N. H. Cromwell, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 401 (1957).

¹² H. Meerwein, A. Ogait, W. Prang and A. Serini, *J. Prakt. Chem.* [2], **113**, 9 (1926); J. Böseken und J. Stuurman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **56**, 1034 (1937). Übersicht bei D. Swern, *Chem. Rev.* **45**, 1, 48 (1949).

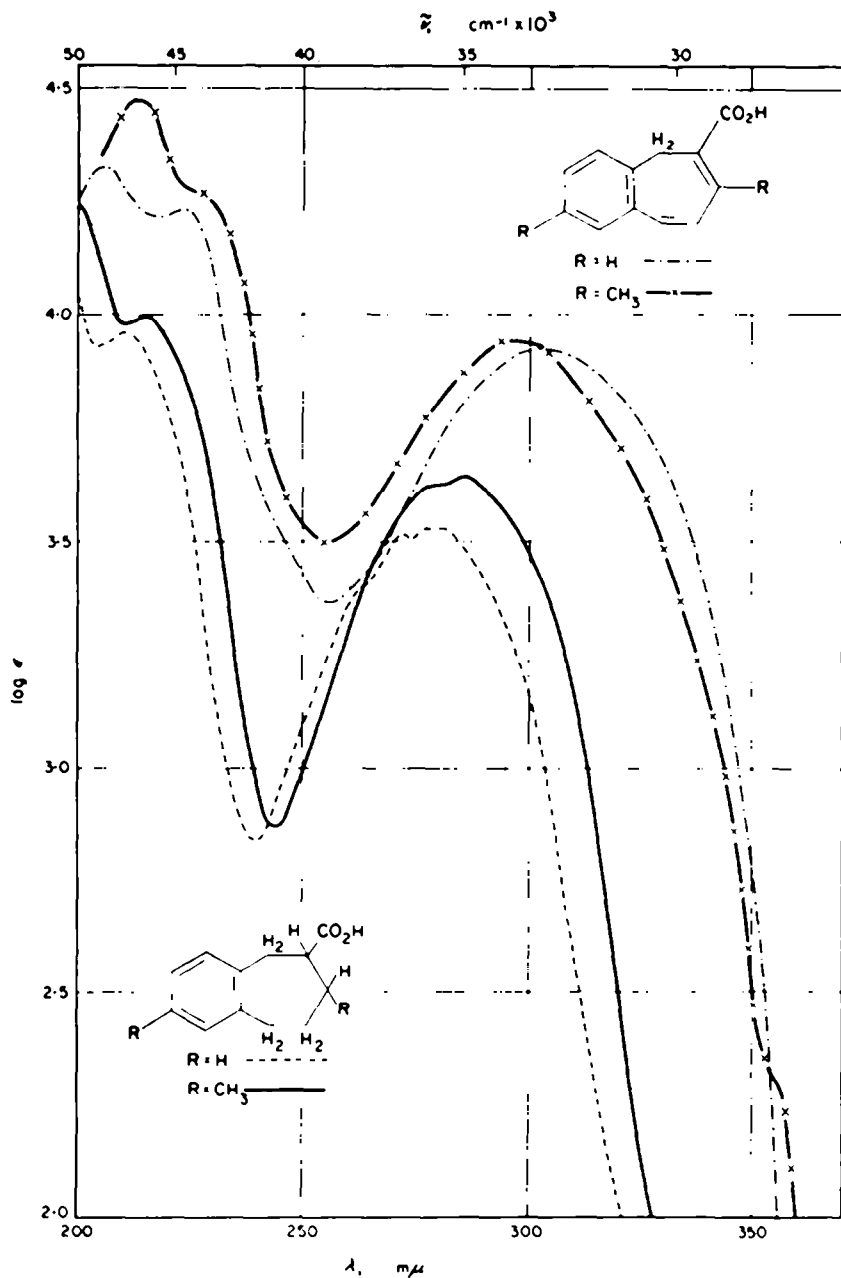


FIG. 2. U.V. Absorption der 5H-Benzocyclohepten-carbonsäure-(6) (IV), der 2.7-Dimethyl-5H-benzocyclohepten-carbonsäure-(6) (XI), der 6.7.8.9-Tetrahydro-5H-benzocyclohepten-carbonsäure-(6) (XXIII, H statt CH₃) und der 2.7-Dimethyl-6.7.8.9-tetrahydro-5H-benzocyclohepten-carbonsäure-(6) (XXIII) in 96-proz. Äthanol.

sich bei der Dicarbonsäure XXV, die aus der alkalischen Hydrolyse von XXIV hervorging, um die *trans*-Verbindung. Die Resistenz von XXV gegenüber Permanganat und Brom zeigt die Abwesenheit von Doppelbindungen. Die durchgreifende Ozonisation lieferte 1-Methyl-bicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3') (XXVI).

Soweit man aus den Ausbeuten an den Estern VI und VIII (43% und 14%, bezogen auf Diazoessigester) schliessen darf, greift das Carbäthoxycarben die 1.2- und die 3.4-Bindung des 2.6-Dimethylnaphthalins im Verhältnis 1:3.1 an. Ein Konkurrenzversuch von Diazoessigester mit einem äquimolaren Gemisch von Naphthalin und 2.6-Dimethylnaphthalin ergab als vorläufiges Resultat eine um den Faktor 2.8 bevorzugte Anlagerung des Carbäthoxycarbens an 2.6-Dimethylnaphthalin. Die intra- und intermolekulare Konkurrenz erlaubt die Berechnung von *partiellen Geschwindigkeitskonstanten*, bezogen auf eine Naphthalin-1.2-Bindung = 1.0:

1.2-Bindung des 2.6-Dimethylnaphthalins $k_p = 1.4$

3.4-Bindung des 2.6-Dimethylnaphthalins $k_p = 4.2$

Die Methylgruppen führen dem Naphthalinkern Elektronen zu und erhöhen damit die Reaktivität gegenüber Carbäthoxymethylen. Diese Steigerung ist aber bei der unsubstituierten Bindung des 2.6-Dimethylnaphthalins merklich stärker als bei der methylierten. Eine *sterische* Beeinträchtigung der Addition bietet eine plausible Erklärung. Eine solche Behinderung wurde auch von K. Alder⁵ bei der Analyse der aus Toluol und den Xylole erhaltenen Produkte konstatiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

2.6-Dimethylnaphthalin und Diazoessigester

2.6-Dimethylnaphthalin (Ges. für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich) wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert und zur Entfernung von eventuellen Metallspuren im Schwertkolben bei 120–125°/14 Torr destilliert. 480 g des Kohlenwasserstoffs (3.08 Mol) wurden unter Stickstoff im Ölbad auf 140–145° erhitzt. Unter Rühren liessen wir 61.5 g Diazoessigsäure-äthylester (0.52 Mol) innerhalb 10 Stdn. eintropfen. Nach einer weiteren Stde. war die Freisetzung des Stickstoffs mit 0.51 Mol beendet. Das erkaltete gelbe Reaktionsgemisch nahmen wir in siedendem Methanol auf und saugten nach Erkalten vom abgeschiedenen 2.6-Dimethylnaphthalin ab. Weitere Anteile des Kohlenwasserstoffs wurden nach mehrfachem Finengen abgetrennt. Nach Entfernen des Solvens destillierten wir den gelbbraunen Rückstand aus dem Claisenkolben. Auf einen Vorlauf, der aus *Fumarsäure-diäthylester* und 2.6-Dimethylnaphthalin bestand, folgten bei 104–127°/0.004 Torr 73.0 g hellgelbes Öl (*Esterfraktion A*) und bei 127–180°/0.004 Torr 18.5 g zähen gelben Öls (*Esterfraktion B*).

Die Fraktion A zeigte bei der Behandlung von 2 mMol-Proben mit Brom in Eisessig und Rücktitration mit Thiosulfat 0.97 Äquival. olefinische Doppelbindung an. Beim Aufbewahren im Kühlschrank kristallisierte die *Esterfraktion A* teilweise. Nach Anreiben mit Petroläther (30–40°) und mehrstdg. Kühlen auf 60° wurde abgesaugt. Durch Wiederholung der Tieftemperaturkristallisation mit dem Mutterlaugenanteil liessen sich 45–55% des Rohesters A abscheiden. Nach mehrfachem Umlösen aus Petroläther schmolzen die farblosen Nadeln des 2.6-Dimethyl-1a.7b-dihydro-1H-cyclopropa[naphthalin-carbonsäure-(1)-äthylesters (VI) bei 73–74°.

(C₁₄H₁₄O₂ (242.3) Ber.: C, 79.31; H, 7.49. Gef.: C, 79.47; H, 7.38).

Isolierung der 1a.5-Dimethyl-1a.7b-dihydro-1H-cyclopropa[naphthalin-carbonsäure-(1) (IX). 12.3 g Fraktion A (nach Abtrennen von VI) wurden mit 0.70 Moläquival. KOH in siedendem Methanol verseift und nach Abziehen des Methanols mit Wasser/Methylenchlorid aufgearbeitet. Die aus der wässrigen Phase mit HCl gewonnene Rohsäure enthielt VII angereichert. Der restliche Ester (3.6 g) wurde mit Überschuss KOH in Methanol verseift und ergab 2.9 g Carbonsäure mit Schmp. 135–138°. Diese wurde in 15 cm² starker Kaliumcarbonatlösung heiss gelöst; beim Erkalten schieden

sich 1.45 g feinkristallinen, schwer filterbaren Kaliumsalzes ab. Die daraus freigesetzte Säure wurde häufig aus Methanol umkristallisiert, wobei als Spitzenfraktion schliesslich 0.34 g farbloser Spiesse der Säure IX mit Schmp. 170–171° anfielen (ca. 1.5% der Esterfraktion A). Der KBr-Pressling zeigte starke IR-Banden bei 1678/cm (Carbonyl), 1433, 1324, 1230, 876, 822, 801/cm.

(C₁₄H₁₄O₂ (214.3) Ber.: C, 78.48; H, 6.58. Gef.: C, 78.84; H, 6.45.)

Isolierung der 2.7-Dimethyl-5H-benzocyclohepten-carbonsäure-(6)(XI). Aus 50 g Esterfraktion A wurden 21 g VII abgetrennt und der restliche Rohester mit 4 mal 0.2 Molaquival. KOH und schliesslich mit überschüssigem KOH in Methanol fraktioniert hydrolysiert. Aus der 1. und 2. Säurefraktion kam im wesentlichen VII; der 3. und 4. Anteil (8.9 g) liessen sich durch fraktionierte Kristallisation der Säuren aus Methanol in 4.39 g Carbonsäure VII und 0.21 g IX auftrennen. 6.1 g Rohsäure der 5. Fraktion schmolzen bei 113–139° und wurden aus Methanol fraktioniert kristallisiert, wobei 0.89 g der schwerlöslichen Carbonsäure XI (2.0% der Esterfraktion A) erhalten wurden, die Schmp. 186–189° zeigten und in der Mischung mit VII oder IX Schmp.-Depressionen von über 30° aufwiesen. Nach mehrfachem Umlösen aus Methanol schmolzen die farbl. Nadeln bei 190–191°.

(C₁₄H₁₄O₂ (214.3) Ber.: C, 78.48; H, 6.58. Gef.: C, 78.10; H, 6.73.)

Quantitative I.R.-Analyse der Esterfraktion A. Aus 10.5 g Rohester A wurden 5.10 g VI und 0.12 g Dimethylnaphthalin abgetrennt, wobei 5.17 g öliger Ester verblieben. Die Extinktionen des in 5-proz. Cyclohexanlösung mit 0.1 mm-Fixküvette und Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang aufgenommenen I.R.-Spektrums wurden mit denen der reinen Äthylester VI, VIII und X auf der Grundlage von Eichkurven verglichen. Die Banden bei 1320, 880 und 1110 cm erwiesen sich für die drei Ester spezifisch. Ein Gemisch von 49% VI, 29% VIII und 17% X, bezogen auf die Feinwaage an Rohester, ergab ein identisches I.R.-Spektrum. Mit den üblichen Vorbehalten der I.R.-Analyse errechnet sich daraus ein Gehalt der Esterfraktion A von 74% VI, 15% VIII und 9% X.

Zur Kontrolle wurde eine Probe des Rohesters verseift und die Rohsäure in Chloroform auf den Gehalt an VII und IX mittels der Banden bei 867 und 1080 cm I.R.-analysiert; für XI fand sich keine spezif., durch das Solvens nicht gestörte Bande. Das Resultat weist auf 70% VII und 17% IX in der Rohsäure.

2.6-Dimethyl-1a.7b-dihydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin-carbonsäure-(1) (VII)

Carbonsäure VII. 7.62 g Ester VI wurden mit 3 g KOH in 50 cm³ Methanol 4 Stdn. rückflussgekocht. Unbeschadet des abgeschiedenen Kaliumsalzes versetzten wir mit Wasser und zogen das Methanol bei 20° im Vak. ab. Mit HCl wurden 6.65 g Säure (98% d.Th.) mit Schmp. 189–191° erhalten. Nach mehrfachem Umlösen aus Methanol schmolzen die farblosen Spiesse der Carbonsäure VII bei 195–197°. Die Säure VII wurde nach mehrstdg. Kochen mit 60-proz. KOH unverändert zurückisoliert. Das I.R.-Spektrum (KBr-Pressling) weist neben der Carbonylschwingung bei 1676/cm folgende kräftigen Banden auf: 695, 813, 845, 954, 1210, 1304, und 1440/cm.

(C₁₄H₁₄O₂ (214.3) Ber.: C, 78.48; H, 6.58. Gef.: C, 78.56; H, 6.43.)

Zur Prüfung auf mögliche Stereoisomerisierung bei der Verseifung wurde eine Probe von VII mit Äthanol und H₂SO₄ erneut verestert; im Schmp. und Mischschmp. identisch mit VI. Der Ester erwies sich bei 250° noch als stabil. I.R.-Spektrum (KBr-Pressling): CO-Bande bei 1710/cm, weitere Banden bei 752, 809, 821, 832, 866, 889, 917, 1016, 1177, 1290, 1304 und 1370/cm.

2.6-Dimethyl-3-brom-1a.7b-dihydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin-carbonsäure-(1) (XIII). 0.50 g VII wurden mit Brom in Chloroform behandelt, bis keine Entfärbung mehr stattfand. Der Rückstand nach Entfernen des Solvens zeigte beim raschen Erhitzen Zers. P. 133–135°. Nach dem Umlösen aus Cyclohexan lag der Zers.P. tiefer; auch die CH-Analyse wies auf die beginnende HBr-Abspaltung. Nach mehrstdg. Erhitzen auf 120° war die Gasentwicklung abgeschlossen. Aus Cyclohexan/Essigester kamen farbl. Nadeln mit Schmp. 208–209°.

(C₁₄H₁₃BrO₂ (293.2) Ber.: C, 57.35; H, 4.47. Gef.: C, 57.53; H, 4.64.)

2.3-Oxido-2.6-dimethyl-1a.2.3.7b-tetrahydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin-carbonsäure-(1)-äthylester (XII). 2.0 g VI wurden mit 110 Mol% Perbenzoesäure in 20 cm³ Chloroform 6 Tage bei –12° aufbewahrt. Nach Ausziehen der Benzoesäure mit Sodalösung und Entfernung des Chloroforms kristallisierte der Rückstand aus Äther/Petroläther. Mehrfaches Umlösen aus dem gleichen Mittel sowie aus Cyclohexan ergab farbl. Stäbchen mit Schmp. 112–113°.

(C₁₄H₁₄O₃ (258.3) Ber.: C, 74.39; H, 7.02. Gef.: C, 74.50; H, 7.10.)

Zur quantitativen, zeitlichen Verfolgung der Epoxydation wurde eine Lösung von 1.27 mMol Perbenzoesäure in 17 cm³ frisch gereinigtem Chloroform bereitet (0.075 mMol/ccm). Sofort nach

Zusatz von 272 mg VII (1·27 m.Mol) bei 0° wurde die erste 1 cm³-Probe entnommen und der Persäuregehalt wie üblich¹³ jodometrisch titriert. Aus der bei 0° verschlossen aufbewahrten Lösung wurden innerhalb 15 Stdn. 6 weitere Proben pipettiert; die Abnahme des Thiosulfattiters zeigte den Verbrauch an Persäure an.

2-Hydroxy-2,6-dimethyl-3-oxo-1a.2.3.7b-tetrahydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin-carbonsäure-(I) (XIV). 2·05 g VII wurden in 50 cm³ stabilem Aceton in der Siedehitze spatelspitzenweise mit gepulv. Kaliumpermanganat versetzt, bis die violette Farbe bestehen blieb. Nach Reduktion mit schwefliger Säure und Abziehen des Acetons im Vak. schieden sich 1·15 g farbl. *Ketol* XIV (49% d. Th.) mit Schmp. 186-189° aus. Umlösen aus Benzol führte zu Nadeln mit Schmp. 202-203°.

(C₁₄H₁₄O₄ (246·2) Ber.: C, 68·28; H, 5·73; Säureäquiv. 252. Gef.: C, 67·90; H, 5·83; Säureäquiv. 246.)

Aus der wässr. Mutterlauge von XIV kristallisierten nach längerem Stehen 0·37 g der *Ketodicarbonsäure* XV (15% d.Th.) mit Schmp. 225-231°.

Die Ketogruppe in XIV lässt sich durch Bildung eines 2,4-Dinitrophenylhydrazons nachweisen; aus Äthanol orangefarbene feine Nadeln mit Zers.-P. 245-246°. Das *Semicarbazon* kam aus Alkohol: Wasser und zeigte Zers.-P. 194-195°.

2-[2'-Carboxy-5'-methyl-phenyl]-3-acetyl-cyclopropan-carbonsäure-(I) (XV). 2·57 g VII wurden in 50 cm³ Essigester bei Raumtemp. mit einem 4-proz. Ozonstrom in 30-proz. Überschuss behandelt. Der Essigester wurde nach Zusatz von 2·65 g Natriumcarbonat in 20 cm³ Wasser im Vak. entfernt. Das amorphe Ozonid ging beim Erwärmen auf dem Wasserbad rasch in Lösung. Nach 1 Stde. bei 90° liesssen wir erkalten und säuerten an: 2·48 g *Ketodicarbonsäure* XV (79% d.Th.), die nach Umlösen aus Essigester und aus Benzol: Methanol bei 252-253° schmolz.

(C₁₄H₁₄O₅ (262·3) Ber.: C, 64·11; H, 5·38. Säureäquiv. 131. Gef.: C, 63·52; H, 5·48. Säureäquiv. 127.)

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von XV zeigte nach Umkristallisieren aus Dioxan:Äthanol Zers.-P. 282-283°. Das *Semicarbazon* von XV wurde zunächst aus Alkohol:Wasser, dann mehrfach aus Essigester:Cyclohexan umgelöst; farbl. Nadeln mit Zers.-P. 198-199°.

(C₁₃H₁₁N₂O₅ (319·3) Ber.: C, 56·42; H, 5·37. Gef.: 55·87; H, 5·58.)

1-[2'-Carboxy-5'-methyl-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(2,3) (XVI). 145 mg *Ketodicarbonsäure* XV wurden in 5 cm³ Dioxan mit 1·0 cm³ 10-proz. NaOH und Jod-Jodkali versetzt, bis die Jodfarbe bestehen blieb. Nach 15 Stdn. bei Raumtemp. wurde das Jodoform abgesaugt (Mischprobe) und das Filtrat mit Schwefelsäure und schwefliger Säure angesäuert; bei zweitägigem Aufbewahren im Kühlschrank schieden sich 120 mg *Tricarbonsäure* XVI (82% d.Th.) in farbl. Drusen ab, die nach Umkristallisieren aus Methanol: Benzol Zers.-P. 285-286° aufwiesen.

(C₁₃H₁₁O₆ (264·2) Ber.: C, 59·07; H, 4·58. Säureäquiv. 88·1. Gef.: C, 58·18; H, 4·59. Säureäquiv. 87·4.)

1-[2'-Carboxy-5'-methyl-phenyl]-2-chlor-cyclopropan-dicarbonsäure-(2,3) (XVII). In die Lösung von 3·6 g NaOH in 20 cm³ Wasser wurde bei 0° Chlor bis zur Lackmus-Neutralität eingeleitet. Nach Zugabe von weiteren 0·6 g NaOH und 2·20 g *Ketodicarbonsäure* XV erwärmten wir je 1 Stde. auf 60° bzw. 80°. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung fielen 1·46 g Chlortricarbonsäure XVII (58% d.Th.) aus, die nach Umlösen aus Benzol: Methanol und aus Essigester bei 258-259° schmolz; farbl. Drusen. Die Verseifungsprobe mit KOH in Äthanol wies Chlor in aliphat. Bindung nach.

(C₁₃H₁₁ClO₆ (298·7) Ber.: C, 52·24; H, 3·71. Säureäquiv. 99·5. Gef.: C, 52·57; H, 3·96. Säureäquiv. 98·0)

2,6-Dimethyl-naphthyl-(4)-essigsäure (XVIII). 2·20 g VII wurden mit 10 cm³ Acetanhydrid in Gegenwart von einigen Tropfen konz. H₂SO₄ 4 Stdn. rückflussgekocht. Nach Erkalten vollzog sich auf Zusatz von 20 cm³ Wasser hin in wenigen Min. die Hydrolyse des Anhydrids. Es schieden sich 1·86 g XVIII (85% d.Th.) aus; nach mehrfachem Umlösen aus Äthanol:Wasser zeigten die farbl. Nadeln Schmp. 158-160°. Die Titration mit n/10 NaOH in Alkohol gegen Phenolphthalein ergab ein Säureäquiv. 214 (Ber. 214).

Der mit Äthanol:HCl aus XVIII bereitete *Äthylester* kristallisierte aus Petroläther in farbl. Nadeln mit Schmp. 72-73°.

(C₁₆H₁₈O₄ (242·3) Ber.: C, 79·31; H, 7·49. Gef.: C, 78·97; H, 7·66.)

¹³ G. Braun, *Org. Synth.*, Coll. Vol. I, p. 431, Note 9. John Wiley, New York (1943).

1a-5-Dimethyl-1a.7b-dihydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin-carbonsäure-(1) (IX)

Äthylester (VIII). Aus Petroläther (30–40°) lange Nadeln mit Schmp. 74–75°. Der KBr-Pressling zeigte das Estercarbonyl bei 1728 cm und weitere starke IR-Banden bei 804, 877, 1030, 1153, 1200 und 1328/cm; die arom. Ringschwingungen bei 1500 und 1603/cm sind nur schwach.

(C₁₄H₁₄O₂ (242.3) Ber.: C, 79.31; H, 7.49. Gef.: C, 79.18; H, 7.59.)

1a.5-Dimethyl-1a.2.3.7b-tetrahydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin-carbonsäure-(1) (XIX). 0.21 g IX nahmen in 15 cm³ Methanol in Gegenwart von Platin aus 30 mg PtO₂ in 4 Stdn. 0.97 Moläquival. Wasserstoff auf. Aus der eingeeengten Lösung kristallisierten 0.17 g farbl. Nadeln (80%), die nach wiederholtem Umlösen aus Methanol bei 181–181.5° schmolzen.

(C₁₄H₁₄O₂ (216.3) Ber.: C, 77.73; H, 7.45. Gef.: 77.46; H, 7.33.)

1a.5-Dimethyl-2.3-dibrom-1a.2.3.7b-tetrahydro-1H-cyclopropa[a]naphthalin-carbonsäure-(1) (XX). 0.38 g IX in 2 cm³ Chloroform wurden tropfenweise mit 20-proz. Bromlösung in Chloroform versetzt. Nach kurzem Stehen schieden sich 0.63 g blassgelbe Nadeln mit Schmp. 143–144° aus, die nach Umlösen aus Äther/Petroläther farblos waren; Ausb. 95%.

(C₁₄H₁₀Br₂O₂ (374.1) Ber.: C, 44.95; H, 3.77; Br, 41.83. Gef.: C, 45.32; H, 3.73; Br, 42.73.)

1-[2'-Carboxy-4'-methyl]-2-methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) (XXI). 1.02 g IX wurden in 30 cm³ Essigester, wie für XV beschrieben, ozonisiert. Im Anschluss an die Zugabe von 1.65 g Natriumcarbonat in 15 cm³ Wasser und die Entfernung des Essigesters wurde mit 3 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt und 3 Stdn. auf 90° erwärmt. Der mit Säure ausgefällte Niederschlag wurde getrocknet und mit Benzol aufgekocht, wobei 0.22 g mit Schmp. 238–244° (17%) ungelöst blieben. Aus Essigester farbl. Polyeder mit Schmp. 246–247°.

(C₁₄H₁₄O₄ (278.3) Ber.: C, 60.43; H, 5.07. Säureäquival. 92.8. Gef.: C, 60.89; H, 5.13. Säureäquival. 93.0.)

2.6-Dimethyl-naphthyl-(1)-essigsäure (XXII). Die Aromatisierung der Säure IX vollzog sich, wie bei VII beschrieben, mit Acetanhydrid/Schwefelsäure und lieferte 68% XXII: Aus Äthanol/Wasser farbl. Nadeln mit Schmp. 172–173°.

(C₁₄H₁₄O₂ (214.3) Ber.: C, 78.48; H, 6.78; Säureäquival. 214. Gef. C, 78.75; H, 6.94. Säureäquival. 214.)

Der *Äthylester* kam aus Petroläther in farbl. Nadeln mit Schmp. 74–75°.

(C₁₄H₁₄O₂ (242.3) Ber.: C, 79.31; H, 7.49. Gef.: C, 79.63; H, 7.49.)

Zur *unabhängigen Synthese* wurden 17 g 2.6-Dimethylnaphthalin mit 4.5 g Paraformaldehyd, 12 cm³ Eisessig, 14 cm³ konz. HCl und 7 g sirupös. Phosphorsäure 5 Stdn. rückflussgekocht. Nach Eingießen in Wasser wurde das rohe Chlormethylierungsprodukt mit Kaliumcyanid in siedendem Alkohol umgesetzt. Die Hydrolyse des Nitrils mit 24-proz. Kalilauge gab 47% einer Rohsäure mit Schmp. 152–156°. Häufiges Umlösen aus Äthanol/Wasser steigerte den Schmp. auf 163–166°. Das Präparat gab mit XXII keine Erniedrigung im Mischschmp., war aber noch nicht rein. Möglicherweise ist die Chlormethylierung nicht ausreichend auf die Position 1 beschränkt.

Isomerisierung zu 2.7-Dimethyl-5H-benzocyclohepten-carbonsäure-(6)-äthylester (X). 0.63 g Äthylester VIII wurden 5 Stdn. auf 250° erhitzt. Anschliessend gingen bei 125–128° (Badtemp.): 0.01 Torr 0.49 g blassgelben Öls über, das im IR-Spektrum völlig mit X übereinstimmte und zu XI hydrolysiert werden konnte.

2.7-Dimethyl-5H-benzocyclohepten-carbonsäure-(6) (XI) *Äthylester* X: Blassgelbes Öl mit Sdp._{0.01} 122–123°.

2.7-Dimethyl-6.7.8.9-tetrahydro-benzocyclohepten-carbonsäure-(6) (XXIII). Die Säure XI nahm in Methanol in Gegenwart von Platin innerhalb 30 Min. 2.1 Moläquival. Wasserstoff auf. Aus Methanol/Wasser kristallisierten farbl. Nadeln mit Schmp. 106–107°. I.R.-Spektrum (KBr): Die CO-Schwingung bei 1686 cm entspricht einer nichtkonjugierten Carboxylgruppe. Die starke Bande bei 820 cm geht auf die CH-Waggingschwingung des 1.2.4-trisubst. Benzols zurück.

(C₁₄H₁₄O₂ (218.3) Ber.: C, 77.10; H, 8.31. Gef.: C, 76.67; H, 8.15.)

Oxydation mit Kaliumpermanganat. 0.32 g XI wurden in 10 cm³ siedendem stabilem Aceton mit KMnO₄ behandelt, bis das Oxydant nicht mehr verbraucht wurde. Dann reduzierten wir mit schwefliger Säure, entfernten das Aceton und perforierten 20 Stdn. mit Äther. Die sich abscheidenden farbl. Kristalle zeigten Zers.-P. 209–210° und erwiesen sich als *Trimellitsäure*; der mit Diazomethan bereitete, bei 192–193°/12 Torr übergende *Trimethylester* wurde identifiziert.

1a.4-Dimethyl-1a.1b.2a.6b-tetrahydro-bis-1.2H-cyclopropa[a,c]naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (XXV) 5.1 g Esterfraktion B (S. 13) wurden mit 30 cm³ 10-proz. methanolischer KOH verseift. Beim Aufkochen der trockenen Rohsäure mit Benzol blieben 3.1 g gelbbraune Kristalle vom Schmp. 221–229° ungelöst. Wiederholtes Umlösen aus Äthanol; Wasser und Methanol: Benzol führte zu farbl. mikrokristallinem Pulver mit Schmp. 250–251°.

(C₁₄H₁₄O₄ (272.3) Ber.: C, 70.57; H, 5.92. Säureäquival. 136. Gef.: C, 69.34; H, 6.09. Säureäquival. 138.)

Die gleiche Dicarbonsäure XXV erhielten wir auch bei der thermischen oder kupferkatalysierten Umsetzung des Äthylesters VI mit Diazoessigester und nachfolgender Verseifung des im Hochvak. destillierten Produkts.

1-Methyl-bicyclopropyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3') (XXVI). 2.0 g XXV wurden mit Diazomethan in den Dimethylester übergeführt und in 40 cm³ Essigester 15 Stdn. bei Raumtemp. mit einem 4-proz. Ozonstrom behandelt. Nach Zugabe von 15 cm³ Wasser und 2 cm³ 30-proz. H₂O₂ wurde der Essigester entfernt; die zunächst trübe Lösung war nach 24 Stdn. klar. Mit NaOH wurde kräftig alkalisch gemacht und mit Äther perforiert. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure erlaubte die 24-stdige Ätherperforation die Isolierung von 0.35 g farbl. Kristallkrusten, die nach Umlösen aus Äther Zers.-P. 291–292° zeigten. Die U.V.-Absorption besitzt ein Maximum bei 216 mμ (log ε = 3.0) und einen langsamen Abfall nach dem Langwelligen mit Sätteln bei 271 und 297 mμ (log ε = 1.90 und 1.75). Das Spektrum der methylenfreien Tetracarbonsäure* ist sehr ähnlich.

(C₁₁H₁₂O₄ (272.2) Ber.: C, 48.54; H, 4.45. Säureäquival. 68. Gef.: C, 48.89; H, 4.35. Säureäquival. 66.)

Konkurrenzversuch Naphthalin:2.6-Dimethylnaphthalin

Die Mischung von je 0.25 Mol der beiden Kohlenwasserstoffe wurde bei 140° mit 10.0 g Diazoessigsäure-äthylester wie S. 13 umgesetzt. Nach Abtrennung der überschüssigen Kohlenwasserstoffe durch Kristallisation aus Methanol wurde das bei 99–135°/0.05 Torr übergehende Estergemisch I.R.-analysiert. Die Extinktion der Bande des Rohesters A (S. 13) bei 805/cm wurde als Mass für den Angriff des Carbäthoxycarbens auf 2.6-Dimethylnaphthalin gewählt, während die Banden bei 747, 775 und 980/cm für den Rohester aus Naphthalin und Diazoessigester typisch erschienen. In 112 mg Mischester wurden so 70 und 23 mg der Konkurrenzprodukte nachgewiesen. Das Molverhältnis, in dem 2.6-Dimethyl-naphthalin und Naphthalin angegriffen wurden, beträgt somit 10:3.6.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung des Arbeitsprogrammes. Frl. I. Ziegler schulden wir für die Aufnahme der U.V.- und I.R.-Spektren Dank.