

## SOLVOLYSEN DES 1 : 2-BENZOCYCLOOCTENYL-(3)-METHYLTOSYLATS

### UMLAGERUNG DES 1 : 2-BENZOCYCLONONENYL-(4)-CARBONIUM-IONS\*

R. HUISGEN und G. SEIDL<sup>1</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität München

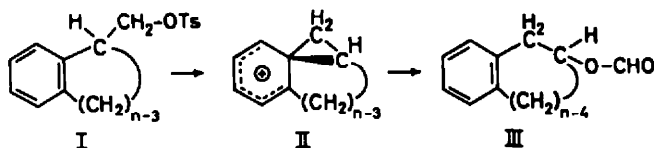
(Received 9 October 1963)

**Zusammenfassung**—Die Formolyse des 1:2-Benzocyclooctenyl-(3)-methyltosylats (IX) bei 65° in ungepuffertem Medium liefert in vielstufiger Reaktion einen nichtolefinischen Kohlenwasserstoff, der sich als Tetrahydroperinaphthan (XII) erweist. Dagegen führt die Formolyse von IX in Gegenwart von Natriumformiat unter Ringerweiterung zu 1:2-Benzocyclononenyl-(4)-formiat (XX) und 1:2-Benzocyclononadien-(1,3) (XXII). Auch die Hydrolyse von IX ist mit vollständiger Umlagerung zu XIX und XXII verbunden. Der Mechanismus der Bildung des Perinaphthan-Skeletts wird diskutiert.

**Abstract**—The formolysis of 1:2-benzocyclooctenyl-(3)-methyl tosylate (IX) in unbuffered medium at 65° yields as result of a multistep process a nonolefinic hydrocarbon which turned out to be tetrahydroperinaphthane (XII). However, formolysis in the presence of sodium formate leads with ring enlargement to 1:2-benzocyclononenyl-(4)-formate (XX) and 1:2-benzocyclonona-1,3-diene (XXII). Also the hydrolysis of IX is accompanied by complete rearrangement to XIX and XXII. The mechanism of the formation of tetrahydroperinaphthane is discussed.

#### A. DIE FORMOLYSE DES 1:2-BENZOCYCLOOCTENYL-(3)-METHYLTOSYLATS BEI 65° UND DIE KONSTITUTION DES KOHLENWASSERSTOFFS C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>

In einer vorausgeh. Mitteilung zeigten wir, dass die Formolyse der 1:2-Benzocyclooctenyl-(3)-methyltosylate I, n = 6,7, unter *Ringerweiterung* quantitativ die 1:2-Benzocyclooctenyl-(4)-formiate III, n = 7,8, liefert.<sup>2</sup> Für das Auftreten des *Phenonium-ions* II als Zwischenstufe sprach neben dem Fehlen von Olefinen im Solvolyseprodukt auch der stereochemische Befund: Die Formolyse und Acetolyse eines optisch nicht ganz reinen  $\alpha$ -Tetraalyl-methyltosylats (I, n = 6) zum Ester des 1:2-Benzocycloheptenols-(4) vollzogen sich mit mindestens 93-proz. bzw. 94-proz. Retention.



ZUM Aufbau des nächsthöheren Homologen IX unterwarfen wir 1:2-Benzocyclooctenon-(3)<sup>3</sup> (IV) der Darzens-Kondensation. Die Decarboxylierung der Glycidssäure ergab den 1:2-Benzocycloocten-(1)-aldehyd-(3) (V). Dessen Konstitution wurde durch Überführung in die zugehörige Carbonsäure VI sowie durch Wolff-Kishner-Reduktion zum bekannten 3-Methyl-1:2-benzocycloocten-(1) (VII)<sup>4</sup> gesichert.

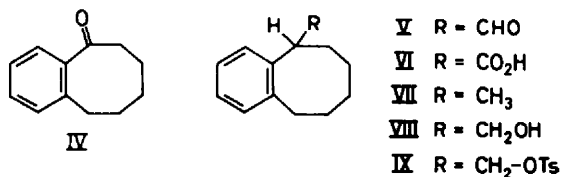
\* Mittlere Ringe, XXIII. Mitteilung.

<sup>1</sup> Aus der Dissertation G. Seidl, Universität München, 1958; vorläuf. Mitteil.: R. Huisgen und G. Seidl, *Angew. Chem.* **69**, 390 (1957).

<sup>2</sup> R. Huisgen und G. Seidl, *Chem. Ber.* **96**, 2740 (1963).

<sup>3</sup> R. Huisgen und W. Rapp, *Chem. Ber.* **85**, 826 (1952).

<sup>4</sup> R. Huisgen, E. Rauenbusch und G. Seidl, *Chem. Ber.* **90**, 1958 (1957).



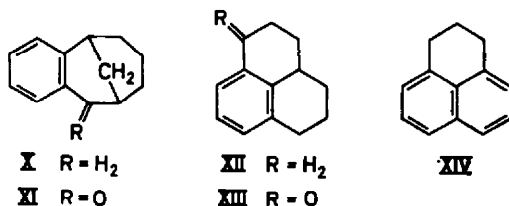
Den Aldehyd II überführten wir mit Lithiumaluminiumhydrid in 3-Hydroxymethyl-1 : 2-benzocycloocten-(1) (VIII) und dieses wie üblich in das Tosylat IX.

Überraschenderweise war das Resultat der 60-stündigen Behandlung von IX mit 96.5-proz. Ameisensäure bei 65° nicht der Ester III,  $n = 9$ . Zu 83% fiel das Gemisch zweier flüssiger Kohlenwasserstoffe C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> im Verhältnis 4 : 1 an, von denen nur dem untergeordnet auftretenden olefinischer Charakter zukam. Das Hauptprodukt war gegenüber Brom und Kaliumpermanganat in der Kälte stabil; da es sich von IX bruttomäßig durch den Verlust von Toluolsulfonsäure unterscheidet, muss seine Bildung mit der *Schliessung eines dritten Ringes* verbunden sein.

Die Oxydation des nichtolefinischen Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure in Essigsäure erbrachte ein Keton gleicher Kohlenstoffzahl. Die Vermutung, dass eine dem aromatischen Kern benachbarte Methylengruppe aufoxydiert wurde, fand Nahrung im UV-Spektrum des leuchtend roten 2,4-Dinitrophenylhydrazons. Dessen Absorptionsmaximum bei 390  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  4.46) entsprach denjenigen des  $\alpha$ -Indanon- und  $\alpha$ -Tetralon-2,4-dinitrophenylhydrazons, deren Maxima in Chloroform bei 388  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  4.48 bzw. 4.46) liegen; diese Lichtabsorption ist charakteristisch für das Derivat eines *vollkonjugierten* aromatischen Ketons. Die Carbonylgruppe kann sich in C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O nicht in einem grösseren als 6-gliedrigen Ring befinden, da sonst die "sterische Mesomeriehemmung im mittleren Ring"<sup>5</sup> zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbande führen müsste. In den gelben 2,4-Dinitrophenylhydrazonen von IV<sup>3</sup> und seines Homologen mit 9-gliedrigem Ring<sup>6</sup> liegen die Absorptionsmaxima nämlich bei 367  $m\mu$ .

Zwischen einem 5- und 6-gliedrigen aromatischen Keton erlaubte die infrarote Carbonylschwingung<sup>7</sup> des freien Ketons zu unterscheiden; mit 1681/cm wies sich dieses als Abkömmling des  $\alpha$ -Tetralons aus; letzteres zeigt ebenfalls 1681/cm im Gegensatz zu  $\alpha$ -Indanon mit 1720/cm.

Wir vermuteten zunächst, dass das primäre Carbonium-ion aus IX in eine transannulare Cyclisierung zu X eingetreten sei. Wir bereiteten das 2:3-Benzobicyclo[3:3:1]nonen-(2) (X) auf einem schon von Cook und Hewett<sup>8</sup> angegebenen Wege. Mit Chromsäure lieferte X das Keton XI, das spektral völlig dem  $\alpha$ -Tetralon-Typus entspricht, aber nicht mit dem Keton aus dem Solvolyseprodukt identisch war.



<sup>5</sup> Übersicht: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **69**, 341 (1957).

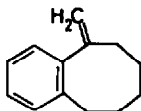
<sup>6</sup> R. Huisgen, I. Ugi, E. Rauenbusch, V. Vossius und H. Oertel, *Chem. Ber.* **90**, 1946 (1957).

<sup>7</sup> D. H. Whiffen und H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.* 1005 (1946).

<sup>8</sup> J. W. Cook und C. L. Hewett, *J. Chem. Soc.* 62 (1936).

Einen Fingerzeig boten die Infrarotbanden zwischen 5 und 6  $\mu$ , die bekanntlich spezifisch auf den Substitutionsgrad des Benzolkerns ansprechen.<sup>9</sup> Während die fünf Banden, die bei Tetralin und dem als Nebenprodukt auftretenden olefinischen Kohlenwasserstoff  $C_{13}H_{16}$  (S.232) in Lage und relativer Intensität dem "Bild" *o*-disubstituierter Benzole entsprechen, verkörpert die gesättigte Verbindung  $C_{13}H_{16}$  (Banden mit fallender Extinktion: 1690, 1898, 1855 und 1785/cm) den Typ des 1,2,3-trisubstituierten Benzols. Tatsächlich erbrachte die energische Permanganat-Oxydation *Benzol-1,2,3-tricarbonsäure*. Die Vermutung, dass es sich bei dem gesättigten Solvolyse-Kohlenwasserstoff um 3a,4,5,6-Tetrahydroperinaphthan (XII) handelt, fand ihre Bestätigung in der Palladium-Dehydrierung zum kristallisierten Perinaphthan (XIV). Sowohl XII als auch das Keton XIII wurden schon von Braun und Reutter<sup>10</sup> beschrieben. Deren mit kleinen Abänderungen durchgeführter Syntheseweg ergab in der Tat identische Produkte.

Wie hat man sich die Bildung von XII bei der Formolyse von IX vorzustellen? Wir mutmassten zunächst im 3-Methylen-1 : 2-benzocycloocten (XV)<sup>4</sup> eine Zwischenstufe. Dieses ist jedoch unter den Solvolysebedingungen stabil. Erst beim tagelangen



XV

Kochen in Ameisensäure in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure veränderte sich XV; das Ergebnis zeigte nicht die IR-Banden von XII. Die bei der Formolyse des Tosylats IX unter milderen Bedingungen auftretenden Produkte boten den Schlüssel zum Reaktionsweg.

#### B. WEITERE SOLVOLYSEN DES 1:2-BENZOCYCLOOCTENYL-(3)-METHYLTOSYLATS (IX)

Wurde bei der Formolyse von IX bei 65° die entstehende *p*-Toluolsulfonsäure durch einen Zusatz von 1–5 Moläquivalenten Natriumformiat abgepuffert, dann war Tetrahydroperinaphthan (XII) im Solvolyseprodukt nicht nachweisbar. Stattdessen trat nach schonender alkalischer Hydrolyse des Rohprodukts zu 90% ein Gemisch eines Alkohols  $C_{13}H_{17}OH$  und eines Olefins  $C_{13}H_{16}$  im Verhältnis 10 : 1 auf.

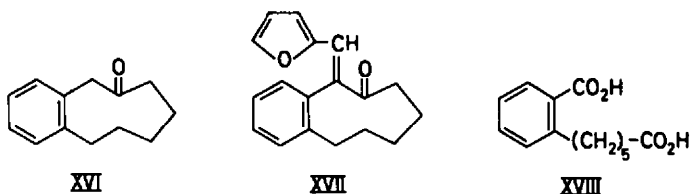
Das flüssige Carbinol war einheitlich, wie die Reinigung über das *p*-Benzolazobenzoat lehrte; die starke CH-Waggingschwingung bei 760/cm befand sich mit 1,2-Disubstitution des aromatischen Kerns im Einklang. Das aus der Oxydation mit Chromsäure in Pyridin hervorgehende Keton liess keine Konjugation zwischen Carbonylgruppe und aromatischem Kern erkennen. Eine oxydative Öffnung des Ketonringes gelang nach Kondensation mit einem Äquivalent Furfurol mithilfe von Kaliumpermanganat. Das Furfurylidenketon XVII lieferte dabei  $\epsilon$ -(*o*-Carboxyphenyl)-capronsäure (XVIII).<sup>11</sup> Bei dem Keton handelte es sich somit um 1 : 2-Benzocyclononenon-(4) (XVI). Dass die Carbonylgruppe von zwei Methylengruppen

<sup>9</sup> C. W. Young, R. B. DuVall und N. Wright, *Analyt. Chem.* **23**, 709 (1951).

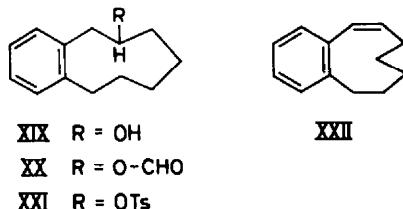
<sup>10</sup> J. v. Braun und J. Reutter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 1922 (1926).

<sup>11</sup> W. S. Johnson, B. Bannister und R. Pappo, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 6331 (1956), bedienen sich der Ozonolyse von Furfuryliden-Ketonen zur oxydativen Ringöffnung.

flankiert wird, liess sich durch Kondensation mit zwei Äquivalenten Furfurol zeigen; die anschliessende Oxydation führte zu  $\delta$ -(*o*-Carboxyphenyl)-valeriansäure.



Das Solvolyse-Carbinol musste somit das 1 : 2-Benzocyclononenol-(4) (XIX) sein, das aus IX über das Phenonium-ion XXIII in der I  $\rightarrow$  III entsprechenden Reaktionsfolge entstanden war. Beim Erhitzen mit Borsäure auf 200° erlitt das Carbinol XIX Dehydratisierung zu einem Olefin, das mit dem Nebenprodukt der Formolyse mit und ohne Formiat-Zusatz identisch war. Die Oxydation des Olefins mit Kaliumpermanganat zur Dicarbonsäure XVIII sprach für das 1 : 2-Benzocyclonadien-(1,3). Die starke infrarote CH-Waggingschwingung bei 696/cm lässt das *cis*-konfigurierte Alken XXII vermuten. Jedoch können wir für die Einheitlichkeit des ungesättigten Kohlenwasserstoffs C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> nicht einstehen, da XIX möglicherweise nach zwei Richtungen Wasser abspaltet. Eine Umlagerung zu XV ist nicht mit der Eliminierung verknüpft, wie die unterschiedlichen IR-Spektren und die glatte Oxydation von XV zu IV lehren.



Das Argument, dass die Wasserabspaltung aus XIX bevorzugt zum konjugierten Styrol-Typ führen müsse, hat wenig Gewicht. Die Fig. 1 vergleicht die UV-Absorption des Olefins XXII mit dessen Homologen kleinerer Ringgrösse; sie lässt keinen Zweifel daran, dass die "Mittlere-Ring-Torsion"<sup>5</sup> hier die Doppelbindung nahezu vollständig *aus der Konjugation* mit dem aromatischen Kern *herausgedreht* hat. Das Molekülmodell bestätigt diesen Befund sowohl für das *cis*- als auch das *trans*-Alken. Warum die charakteristische Absorptionsbande des konjugierten Systems nicht im 1,2-Dihydronaphthalin, sondern im 1 : 2-Benzocycloheptadien-(1,3) ihre höchste Extinktion entfaltet, ist noch ungeklärt. Die Wellenlängen der Maxima legen die erwartete optimale Koppelung der  $\pi$ -Systeme im sechsgliedrigen Ring nahe.

Die *quantitative Infrarotanalyse* ermöglichte eine weitgehende Erfassung der Produkte von Formolyse und Hydrolyse des Tosylats IX. Bei der mehrtägigen Rückflusskochen erfordernden Hydrolyse in 70-proz. Dioxan wurde das Auftreten des Tetrahydroperinaphthans (XII) auch dann nicht beobachtet, wenn die Toluolsulfonsäure nicht abgepuffert wurde. Die Daten der Tabelle 1 erlauben den Schluss, dass der Alkohol XIX durch Säure zu XXII dehydratisiert wird, lassen aber keine Aussage zu, ob eine bescheidene Menge des Olefins XXII auch Primärprodukt der

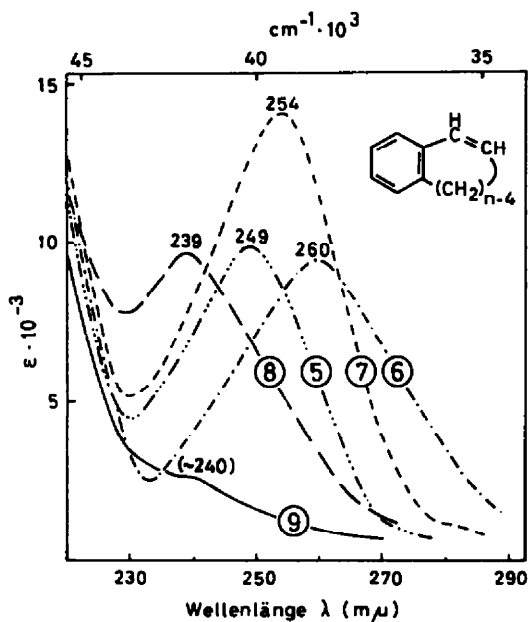


FIG. 1. UV-Absorption der 1:2-Benzocycladiene-(1,3) in Äthanol. Die Wellenlängen der Maxima sind gekennzeichnet. Die Zahlen im Kreis geben die Ringgröße  $n$  an.

TABELLE 1. PRODUKTE DER SOLVOLYSE DES 1:2-BENZOCYCLOOCTENYL-(3)-METHYLTOSYLATS (IX)

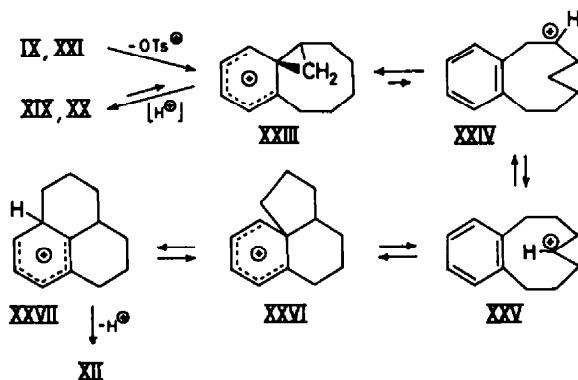
Zusatz in Äquival.	Flüchtiges Produkt % d.Th.	Gew. Prozent des destillierten Produkts		
		Carbinol XIX	Olefin XXII	Tetrahydro- perinaphthan
(a) In 96·5-proz. Ameisensäure bei 65° (60 Stdn.) mit nachfolgender Esterhydrolyse				
ohne	83	—	20	77
1 HCO <sub>2</sub> Na	91	87	13	—
5 HCO <sub>2</sub> Na	90	93	7	—
(b) In siedendem Wasser-Dioxan (30:70 Vol%) während 300–500 Stdn.				
ohne	95	83	17	—
1 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	86	91	9	—
5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	95	95	5	—

Solvolyse ist. Mit dem Phenonium-ion XXIII als produktbestimmender Zwischenstufe wäre *kein* Olefin zu erwarten.<sup>12</sup> Bemerkenswert ist, dass auch die Hydrolyse in verdünnter Natriumcarbonatlösung unter vollständiger Ringerweiterung abläuft, eine  $S_N2$ -Reaktion zu VIII also nicht nachweisbar ist.

### C. DIE FORMOLYSE DES 1:2-BENZOCYCLONONENYL-(4)-TOSYLATS (XXI) UND DER MECHANISMUS DER TETRAHYDROPERINAPHTHAN-BILDUNG

Die Formolyse des sekundären Tosylats XXI mit 9-gliedrigem Ring erfolgt viel rascher als die des primären, verzweigt-kettigen Tosylats IX und liess sich daher bei niedrigerer Temperatur studieren. Die 24-stündige Reaktion ohne Natriumformiat bei 20° lieferte nach Formiat-Hydrolyse entgegen der Erwartung kein Tetrahydroperinaphthan, sondern ein flüchtiges Produkt, das 82% des Carbinols XIX neben dem Olefin XXII enthielt. Bei der Solvolyse in Gegenwart von Natriumformiat stieg der Anteil von XIX gar auf 90%.

Dagegen führte die 2-stündige Formolyse ohne Natriumformiat bei 65° zu einem Gemisch von nahezu gleichen Mengen des Carbinols XIX, bzw. seines Esters XX, und des Tetrahydroperinaphthans. Der tricyclische Kohlenwasserstoff geht also offensichtlich aus dem Formiat XX in einer langsamen säurekatalysierten Reaktion hervor. Auch das freie Carbinol XIX lieferte nach 50-stündigem Erwärmen mit einem Äquivalent Toluolsulfonsäure in Ameisensäure 79% Tetrahydroperinaphthan.



Mit der Sicherung des Esters XX als Zwischenstufe kann man sich den Chemismus der Bildung des Tetrahydroperinaphthans (XII) wohl folgendermaßen vorstellen. In Gegenwart der Toluolsulfonsäure kommt dem Gleichgewicht zwischen dem Formiat XX und dem Phenonium-ion XXIII eine ausreichende Mobilität zu. Mit dem verbrückten Ion XXIII dürfte sich nun eine bescheidene Konzentration des sekundären 4-Carbonium-ions (XXIV) im Gleichgewicht befinden; dies umso mehr als das spiranartige Phenonium-ion XXIII laut Molekülmodell ein wenig verzerrt ist.<sup>13</sup>

Man muss nun annehmen, dass von XXIV aus weitere Umlagerungen "auf Versuch und Irrtum" unternommen werden. Zwei aufeinanderfolgende 1,2-Hydridverschiebungen oder eine 1,3-Verschiebung ergeben das 1,2-Benzocyclononyl-(6)-carbonium-ion (XXV), das nun zur *transannularen Alkylierung* des aromatischen

<sup>12</sup> R. Huisgen und G. Seidl, *Chem. Ber.* 96, 2730 (1963).

<sup>13</sup> R. Huisgen, E. Rauenbusch, G. Seidl und I. Wimmer, *Liebigs Ann.* im Druck.

Kerns befähigt ist. Die Alkylwanderung XXVI  $\rightarrow$  XXVII schliesslich hat zahlreiche Analogien.<sup>14</sup> Man darf wohl für sämtliche Schritte Reversibilität annehmen. Der Übergang des 9-gliedrigen Ringes mit seiner "mittleren Ring-Spannung" in zwei 6-gliedrige Ringe schliesst natürlich ein vorteilhaftes Energiegefälle ein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung des Forschungsvorhabens gedankt.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 1:2-Benzocyclooctenyl-(3)-carbinol (VIII)

#### 1:2-Benzocycloocten-aldehyd-(3) (V)

30.0 g 1:2-Benzocyclooctenon-(3)<sup>8</sup> (IV, 172 mMol) und 26.0 g Chloressigsäure-äthylester (212 mMol) wurden mit 50 ccm wasserfreiem Benzol versetzt. Wir liessen die Mischung in die gerührte Lösung von 8.3 g Kalium (0.21 g-Atom) in 250 ccm absol. t-Butanol bei 0° unter Stickstoff einfließen und rührten anschliessend noch 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Die Aufarbeitung folgte der früher für die niederen Homologen beschriebenen.<sup>2</sup> Während die Ausbeute an der Glycidssäure gut war, schloss sich mit deren Decarboxylierung der verlustreiche Schritt an. Sie wurde mit Kupferpulver in siedendem Toluol vorgenommen und ergab 11.8 g des bei 152–155°/15 Torr übergelenden Aldehyds (36%). Die Reinigung erfolgte über das in Äthanol bereitete *Semicarbazon*, das aus viel Äthanol zu farblosen Blättchen mit Schmp. 206–207° umgelöst wurde; Ausb. 86%. (C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (245.3); Ber: C, 68.52; H, 7.81; Gef: C, 68.66; H, 7.77%).

Zur Freisetzung des Aldehyds wurden 12.5 g *Semicarbazon* mit 150 ccm 37-proz. Formalin 40 Min. auf 95° erhitzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Ausäthern und Destillation bei 92–97°/0.001 Torr führten zu 7.95 g (83%) farblosem V mit  $n_D^{20}$  1.5496.

*Oxim*. Aus Benzol-Benzin kristallisierten farblose Blättchen mit Schmp. 141–142°. (C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ON (203.3); Ber: C, 76.80; H, 8.43; Gef: C, 76.80; H, 8.35%).

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Orangegelbe feine Nadeln mit Schmp. 125–126° (Butanol).

#### 3-Methyl-1:2-benzocycloocten (VII)

1.00 g V wurde in 30 ccm Diäthylenglykol mit 4 ccm Hydrazinhydrat 90 Min. auf 130° erhitzt. Nach Abkühlen auf 60° wurden 4.0 g Kaliumhydroxyd zugesetzt und langsam im offenen Kolben auf 220° hochgeheizt; diese Temperatur wurde 2 Stdn. gehalten. Die übliche Aufarbeitung mit verd. Salzsäure und Äther lieferte bei 140–150° (Badtemperatur)/11 Torr eine farblose Flüssigkeit mit  $n_D^{20}$  1.5360, deren IR-Spektrum mit authent. VII<sup>4</sup> identisch war. (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub> (174.3); Ber: C, 89.59; H, 10.41; Gef: C, 89.54; H, 10.57%).

#### 1:2-Benzocycloocten-carbonsäure-(3) (VI)

Der Aldehyd liess sich mit alkalischer Permanganatlösung in die Carbonsäure überführen, die nach Umlösen aus Benzol-Benzin bei 110.5–111.5° schmolz. (C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (204.3); Ber: C, 76.43; H, 7.90; Gef: C, 76.54; H, 7.90%).

#### Reduktion zum Carbinol VIII

In die gerührte Lösung von 10.0 g V (53 mMol) in 75 ccm wasserfreiem Äther liessen wir bei Raumtemperatur 22 ccm ätherischer 0.75 M Lithiumaluminiumhydrid-Lösung (16.5 mMol) einfließen. Die Aufarbeitung mit N Schwefelsäure und Äther erbrachte 9.65 g viskoses farbloses Öl (96%) mit Sdp.<sub>0.001</sub> 95–97° und  $n_D^{20}$  1.5548. Das IR-Filmspektrum zeigt folgende Banden: O-H 3220/cm, arom. CH-Wagging 752/cm. (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O (190.3); Ber: C, 82.05; H, 9.53; Gef: C, 81.89; H, 9.41%).

*p-Benzolazobenzoat*. Orangerote Kristalldrüsen aus Benzol-Benzin mit Schmp. 128–128.5°. Die Verseifung mit 5-proz. methanolischer KOH gab IR-reines Carbinol.

<sup>14</sup> Vgl. R. B. Woodward und T. Singh, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 494 (1950); S. J. Bloom, *Ibid.* **80**, 6280 (1958); R. Heck und S. Winstein, *Ibid.* **79**, 3105 (1957); R. Baird und S. Winstein, *Ibid.* **84**, 788 (1962).

*Tosylat* (IX). Aus 10.0 g VIII und 12.0 g *p*-Toluolsulfochlorid in 20 ccm trockenem Pyridin erhielten wir nach der früher beschriebenen Aufarbeitung<sup>13</sup> 16.0 g IX (88%) in feinen verfilzten Nadeln mit Schmp. 116–117° (Benzol–Benzin). (C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S (344.5); Ber: C, 69.74; H, 7.02; Gef: C, 69.79; H, 7.27%).

*Der nichtolefinische Kohlenwasserstoff C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>*

*Formolyse des 1:2-Benzocyclooctenyl-(3)-methyltosylats* (IX)

6.89 g IX wurden in 120 ccm 96.5-proz. Ameisensäure 60 Stunden auf 65° erwärmt. Schon während der Formolyse schied sich an der Oberfläche der Lösung ein farbloses Öl ab. Dieses wurde abgehoben und mit einem durch Eingiessen der Ameisensäurelösung in Wasser gewonnenen Anteil vereinigt. Beim Versuch der Esterhydrolyse löste sich das Öl nur wenig in methanolischer Kalilauge. Nach Destillation bei 95–110° (Badtemp.)/0.05 Torr zeigte das Öl  $n_D^{25}$  1.5863. Ausbeute 2.93 g (83%). (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> (172.3); Ber: C, 90.64; H, 9.36; Gef: C, 90.39; H, 9.34%).

*Brom* in Chloroform sowie *Kaliumpermanganat* in Äthanol reagierten nur in geringem Ausmass infolge Anwesenheit eines olefinischen Nebenprodukts.

*Chromsäure-Oxydation*. 100 mg Kohlenwasserstoff wurden in 20 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser gelöst und portionsweise mit 1 g Chromtrioxyd versetzt. Nach 12 Stdn. bei 20° wurde noch 2 Stdn. auf siedendem Wasserbad erwärmt. Das mit Wasser–Äther aufgearbeitete Rohprodukt wurde mit äthanolisch-schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung behandelt, worauf 66 mg carminrotes Kristallpulver (31%) erhalten wurde. Nach Umlösen aus Äthanol schmolz das *Ringketon*-2,4-dinitrophenylhydraton bei 235–237°. Die infrarote NH-Schwingung (KBr-Pressling) lag bei 3280/cm. An der gleichen Stelle fanden sich auch diejenigen des  $\alpha$ -Indanon- und  $\alpha$ -Tetralon-2,4-dinitrophenylhydrazons, während die entsprechenden Derivate von Aldehyden bei niedrigerer Wellenzahl absorbieren.<sup>15</sup> (C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (366.4); Ber: C, 62.29; H, 4.95; N, 15.30; Gef: C, 62.18; H, 4.90; N, 15.23%).

Ein zweiter Oxydationsansatz wurde mit Semicarbazid-acetat in Äthanol aufgearbeitet und erbrachte zu 22% das kristalline *Semicarbazon* mit Schmp. 231–233° (Äthanol). (C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O (243.3); Ber: C, 69.11; H, 7.04; Gef: C, 69.45; H, 7.32%).

Mit starker wässriger Oxalsäure wurde aus dem Semicarbazon das *Keton* C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O freigesetzt, das aus Petroläther in feinen farblosen Nadeln mit Schmp. 71–72° kristallisierte. CO-Valenzschwingung bei 1681/cm (KBr-Pressling).

*Permanganat-Oxydation von C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>*. 150 mg C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> wurden in 10 ccm stabilem Pyridin gelöst und nach Zusatz von 2 ccm N NaOH und 4 ccm Wasser bei 90–100° portionsweise mit gepulvertem Kaliumpermanganat behandelt, bis die violette Farbe während 2 Stdn. erhalten blieb. Durch Zusatz von Wasser und mehrmaliges Eindampfen wurde das Pyridin vertrieben; die wässrige Suspension säuerten wir mit 2 N Schwefelsäure an und reduzierten den Braunstein mit Schwefeldioxyd. Alsdann wurde die wässrige Lösung 50 Stdn. mit Äther perforiert; den festen Rückstand (Schmp. 190–192°) der getrockneten und eingeengten Ätherlösung behandelten wir mit ätherischem *Diazomethan*. Der aus Methanol umgelöste *Hemimellitsäure-trimethylester* schmolz bei 100–101° und ergab in der Mischung mit einem bei 100.5–101.5° schmelzenden authentischen Präparat keine Depression.

*Dehydrierung von C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>*. 240 mg Kohlenwasserstoff wurden mit 50 mg 10-proz. Palladiumkohle im Metallbad erhitzt. Die bei 150° einsetzende Reaktion wurde bei 230° zu Ende geführt; nach 3 Stdn. war die Wasserstoffentwicklung abgeschlossen. Das in Äther aufgenommene Dehydrierungsprodukt kristallisierte bei Einengen der Lösung. In 80% Rohausbeute fiel *Perinaphthan* (XIV) an, das aus Methanol in farblosen Blättchen mit Schmp. 60–61° kam (Lit.<sup>16</sup> 66–67°). Das UV-Spektrum mit Maxima bei 228 und 289 m $\mu$  stimmte mit Literaturangaben überein.<sup>17</sup> Die infrarote CH-Waggungsschwingung findet sich bei 772/cm (KBr-Pressling) (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub> (168.2); Ber: C, 92.81; H, 7.19; Gef: C, 92.35; H, 7.16%).

Die orangegelben Nadeln des XIV-*Pikrats* schmolzen bei 148–149° (Äthanol). (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub> · C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (397.3); Ber: C, 57.43; H, 3.81; Gef: C, 57.57; H, 3.76%).

*1,3,5-Trinitrobenzolat von XIV*. Gelbe Nadeln mit Schmp. 159–160° (Lit.<sup>16</sup> 159–160°). XIV-*Styphnat*. Schmp. 159–160°.

<sup>15</sup> L. A. Jones, J. C. Holmes und K. B. Seligman, *Analyt. Chem.* **28**, 191 (1956).

<sup>16</sup> K. Fleischer und E. Retze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55**, 3280 (1922).

<sup>17</sup> V. Boekelheide und C. E. Larrabee, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 1245 (1950).



Die unabhängige *Synthese des Tetrahydroperinaphthans* nach Braun und Reutter<sup>10</sup> wurde etwas modifiziert. Anstelle der Cyclisierung des  $\beta$ -[Tetra-yl-(2)]-propionsäure-chlorids, die 45% XIII ergab, trat der Ringschluss mit Polyphosphorsäure: 6.1 g  $\beta$ -[Tetra-yl-(2)]-propionsäure wurden mit 250 g Polyphosphorsäure eine Stunde auf 90–100° erhitzt und mit Wasser-Äther aufgearbeitet. Umkristallisieren des Rückstandes der Ätherphase aus Benzol-Benzin erbrachte 5.3 g blassgelbe Nadeln (91%) mit Schmp. 71–72° (Lit.<sup>10</sup> 72°); das Perinaphthanon (XIII) erwies sich als identisch mit dem Ringketon, das aus C<sub>13</sub>H<sub>16</sub> mit Chromsäure erhalten wurde. Das bei 232–233° schmelzende XIII-Semicarbazon (Lit.<sup>10</sup> 235°) und das XIII-2,4-Dinitrophenylhydrazon mit Schmp. 236–238° gaben mit den entsprechenden Derivaten (S.238) keine Schmelzpunkts-Depression. Die Reduktion XIII → XII nahmen wir nach Wolff-Kishner vor unter Verwendung von Diglykol als Lösungsmittel. Der zu 65% isolierte Kohlenwasserstoff XII erwies sich im IR-Spektrum und im chemischen Verhalten mit dem Formolyseprodukt aus IX identisch. Das IR-Filmspektrum zeigt starke Banden bei 1595, 1470, 1345, 1260, 839, 782, 760 und 737/cm.

#### Quantitative Analyse des Formolyseprodukts

Für die IR-analytische Erfassung des Tetrahydroperinaphthans (XII) in 10-proz. Cyclohexanlösung mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang erwiesen sich die Banden bei 785, 840 und 1588/cm als geeignet. Das nach 60-stdg. Formolyse ohne Formiatzusatz bei 65°, alkalischer Hydrolyse und Destillation isolierte Produkt enthielt 77% XII. Die spezifischen Banden des 1:2-Benzocyclononadiens-(1,3) (XXII) sind extinktionsarm und für eine direkte quantitative Analyse wenig geeignet. Jedoch stimmte das IR-Filmspektrum eines Gemischs aus 80% XII und 20% XXII gut mit dem des Solvolys-Kohlenwasserstoffs überein.

#### Derivate des 2:3-Benzobicyclo[3.3.1]nonens-(2) (X)

Halbstündiges Erhitzen des 1-Benzylcyclohexanols mit Diphosphorpentoxyd<sup>8</sup> auf 150° reichte nach unseren Erfahrungen nicht aus, sondern gab lediglich Benzylidencyclohexan. Nach 6-stdg. Reaktionszeit bei 200–220° wurden dagegen 55% X erhalten. Die Oxydation mit Natriumdichromat in siedendem Eisessig zu 2:3-Benzobicyclo[3.3.1]nonen-(2)-on-(4) (XI) vollzog sich wie beschrieben.<sup>8</sup> Sein IR-Spektrum zwischen 5 und 6  $\mu$  ist das eines Benzol-1,2-Disubstitutionsproduktes (vgl.<sup>9</sup>). Semicarbazon: Schmp. 220–221° (Äthanol); Lit.<sup>8</sup> 222–224°. Das XI-2,4-Dinitrophenylhydrazon kam aus Alkohol in leuchtend roten Kristallen, die in Farbe und UV-Spektrum (in Chloroform Maximum bei 390 m $\mu$  mit log  $\epsilon$  4.46) mit XIII-2,4-Dinitrophenylhydrazon (S.238) übereinstimmten, aber Schmp. 193–195° (Äthanol) aufwiesen und in der Mischung mit dem XIII-Derivat eine kräftige Schmelzpunktserniedrigung zeigten. (C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (366.4); Ber: C, 62.29; H, 4.95; Gef: C, 62.17; H, 5.11%).

#### Ringerweiterung zu 1:2-Benzocyclononen-(1)-ol-(4) (XIX)

Formolyse von IX in Gegenwart von Natriumformiat. 50 g 1:2-Benzocyclooctenyl-(3)-methyltosylat (IX, 145 mMol) wurden in 350 ccm Ameisensäure mit 30 g Natriumformiat (440 mMol) 35 Stdn. auf 65–70° erhitzt. Ein Teil der Ameisensäure wurde im Wasserstrahlvakuum abgezogen; dann arbeiteten wir mit Wasser-Äther auf. Im Rückstand der Ätherlösung hydrolysierten wir XX durch 15-stdg. Einwirkung von 100 ccm 10-proz. methanolischer KOH bei Raumtemperatur. Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die fraktionierte Destillation über eine kurze Widmer-Spirale 2.0 g olefinischen Vorlauf (8%) mit Sdp. 60–90°/0.005 Torr; bei 95–105°/0.005 Torr folgten 22.4 g Carbinol XIX (81%) als farbloses Öl mit  $n_D^{20}$  1.5618. Im IR-Filmspektrum fehlten die Banden des isomeren primären Alkohols VIII. Nach Reinigung über das *p*-Benzolazobenzoat erwies sich der Brechungsindex mit  $n_D^{20}$  1.5620 nur wenig verschieden. Valenzschwingung C-O bei 1025/cm, O-H bei 3330/cm. (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (190.3); Ber: C, 82.05; H, 9.53; Gef: C, 81.59; H, 9.27%).

*p*-Benzolazobenzoat von XIX. Orangerote Kristalle mit Schmp. 76.5–77.5° (Benzin). Ausbeute 92%. (C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (398.5); Ber: C, 78.36; H, 6.58; Gef: C, 78.48; H, 6.76%).

Tosylat von XIX. Farblose Nadeln mit Schmp. 64–65° (Benzin).

#### 1:2-Benzocyclononen-(1)-on-(4) (XVI)

10.0 g XIX in 60 ccm stabilem Pyridin wurden mit der Suspension von 10 g Chromsäure in 100 ccm Pyridin portionsweise versetzt und 24 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach Eingießen in Wasser

nahmen wir in Äther auf und schüttelten die organische Phase mit Wasser, 2N HCl und Natriumhydrogencarbonatlösung aus. Das Rohketon lieferte 9.4 g *Semicarbazon* (73%); aus Äthanol kamen farblose Nadeln mit Schmp. 195.5–196.5°. ( $C_{14}H_{19}N_3O$  (245.3); Ber: N, 17.12; Gef: N, 16.96%).

Die Spaltung des *Semicarbazons* führten wir mit siedender wässriger Oxalsäure aus. Das *Keton XVI* ging bei 87–92°/0.001 Torr farblos über. Die infrarote Carbonylschwingung liegt bei 1697/cm, die CH-Waggingschwingung bei 750/cm; die 1600/cm-Aromatenschwingung ist ungewöhnlich schwach. Das UV-Spektrum (Äthanol) lässt keinerlei Konjugation zwischen Carbonylgruppe und aromatischem Kern erkennen. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert.

*2,4-Dinitrophenylhydrazon von XVI*. Gelbe, bei 188–190° schmelzende Kristalle (Äthanol). Die UV-Absorption in Chloroform entspricht mit Maximum bei 366 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.32) weitgehend der des Cyclohexanon-2,4-dinitrophenylhydrazons mit 367 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.34). ( $C_{19}H_{20}N_4O_4$  (368.4); Ber: C, 61.95; H, 5.47; Gef: C, 61.40; H, 5.91%).

#### *Oxydative Ringöffnung des Ketons XVI*

(a) 1.48 g XVI (7.9 mMol) wurden in 40 ccm Äthanol mit 0.76 g Furfurol (8.8 mMol) und 10 ccm 15-proz. NaOH 2 Stdn. bei Raumtemperatur behandelt. Das mit Wasser-Äther aufgearbeitete 3-Furfuryliden-1:2-benzocyclononenon-(4) (XVII) wurde nicht gereinigt, sondern in 30 ccm stabilem Aceton gelöst und portionsweise mit gepulvertem Kaliumpermanganat behandelt; nach 2 Stdn. wurde bleibende Violettfärbung erreicht. Anschliessend an den Zusatz von 2N Schwefelsäure und schwefliger Säure nahmen wir die Oxydationsprodukte in Äther auf. Die sauren Anteile wurden mit Natriumcarbonatlösung entzogen und ihrerseits mit 2N HCl-Äther aufgearbeitet. Das erhaltene blassgelbe Öl wurde als *S-Benzylisothiuroniumsalz* aus Wasser kristallisiert; die farblosen Nadeln schmolzen nach Umlösen aus wässrigem Äthanol bei 151–152°. Die daraus mit Mineralsäure freigesetzte  $\epsilon$ -(*o*-Carboxyphenyl)-capronsäure (XVIII) kristallisierte langsam und zeigte nach Umlösen aus Benzol-Benzin Schmp. 92–93°. Die Mischung mit einem bei 93.5–94° schmelzenden authent. Präparat<sup>18</sup> wies keine Depression auf. Auch das *S-Benzylisothiuroniumsalz* der authent. Säure war mit obigem Präparat identisch.

(b) 1.0 g XVI (5.3 mMol) wurde mit 3.5 g Furfurol (8 Moläquival.) in 35 ccm Alkohol mit Natronlauge wie oben kondensiert. Auch die Permanganatoxydation des doppelt ungesättigten Ketons folgte der oben beschriebenen Arbeitsweise. Die wässrig-alkalische Lösung der sauren Oxydationsprodukte ergab beim Ansäuern eine rasch kristallisierende Carbonsäure, die nach Umlösen aus Benzol bei 147–148° schmolz. Der Misch-Schmp. mit authent.  $\delta$ -(*o*-Carboxyphenyl)-valeriansäure<sup>4</sup> war ohne Depression. Ausbeute 67%.

#### *1:2-Benzocyclononadien-(1,3) (XXII)*

1.0 g Carbinol XIX wurde mit der gleichen Menge Borsäure gemischt und 2 Stdn. auf 180–210° erhitzt. Die Ätherlösung des Produkts wurde mit 2N NaOH gewaschen und eingengt. Bei 135–142°/15 Torr destillierten aus dem Mikrokölbchen 0.72 g farbloses XXII (80%), das nach Destillation über Natrium  $n_D^{20}$  1.5550 aufwies. Das IR-Spektrum war mit dem des olefinischen Vorlaufs des ohne Formiat-Zusatz erhaltenen Formolyseprodukts (S.238) identisch, zeigte jedoch nicht die Banden des Tetrahydroperinaphthans (XII). Die CH-Waggingschwingung bei 696/cm schreiben wir dem *cis*-konfigurierten System —CH=CH— zu, die noch intensivere bei 745/cm dem 1,2-disubstituierten Benzolkern. Bei der Titration mit Brom in Chloroform wurden 0.988 Moläquivalente, bezogen auf eine Doppelbindung in  $C_{12}H_{16}$ , verbraucht. ( $C_{12}H_{16}$  (172.3); Ber: C, 90.64; H, 9.35; Gef: C, 89.94; H, 9.27%).

In stabilem Aceton reduzierte das Olefin XXII rasch Kaliumpermanganat. Das wie oben aufgearbeitete saure Oxydationsprodukt zeigte keine Kristallisationsneigung. Ein *S-Benzylisothiuroniumsalz* kristallisierte nach längerem Stehen und schmolz nach mehrfachem Umlösen aus Äthanol-Wasser bei 152–153°, ohne Depression mit dem Salz der  $\epsilon$ -(*o*-Carboxyphenyl)-capronsäure (XVII) (siehe oben).

#### *Quantitative Analyse der Formolysen- und Hydrolysenprodukte von IX*

Die *Formolysen* wurden im 10 mMol-Masstab im 20-fachen Gewicht 96.5-proz. Ameisensäure in Gegenwart der in Tab. 1 angegebenen Natriumformiat-Mengen ausgeführt. Die Esterhydrolyse

<sup>18</sup> R. Huisgen und E. Rauenbusch, *Liebigs Ann.* **641**, 51 (1961).

erfolgte mit methanolischer KOH. Das hochvakuumdestillierte Produkt wurde in 10-proz. Cyclohexanlösung der IR-Analyse unterworfen. Testanalysen bestätigten die einwandfreie Erfassung des Carbinols XIX neben dem Olefin XXII mithilfe der Bande bei 975/cm. Mangels geeigneter Banden für XXII wurden die IR-Filmspektren der Solvolyseprodukte mit denen künstlicher Mischungen verglichen. Es ergab sich kein Anhaltspunkt für das Auftreten weiterer Komponenten als XIX und XXII.

Die *Hydrolyse* des Tosylats IX in siedendem Dioxan-Wasser (70:30 Vol%) ist langsam; die Halbwertszeit lag in der Grössenordnung von 60 bis 80 Stdn. 5.0 g IX (14.5 mMol) wurden 500 Stdn. in 70-proz. Dioxan rückflussgekocht. Titration mit N/10 NaOH ergab, dass der Umsatz nach 10.5 Stdn. 14% und nach 33 Stdn. 37% betrug. Das über die Ätherphase isolierte Produkt lieferte 1.62 g Destillat, das 95% XIX und 5% XXII enthielt. Aus dem Rückstand liessen sich 0.15 g unverändertes IX gewinnen.

Entsprechende Versuche wurden in Gegenwart von 1 bzw. 5 Äquivalenten Natriumcarbonat ausgeführt. Beim ersten (zweiten) wurden 2.19 g (1.85 g) destilliertes Hydrolysenprodukt erhalten und 5% (37%) des eingesetzten Tosylats IX zurückisoliert. Die Ausbeuten der Tab. 1 beziehen sich auf umgesetztes Tosylat.

#### *Formolyse des 1:2-Benzocyclononenyl-(4)-tosylats (XXI)*

(a) 10 mMol XXI wurden in 55 ccm Ameisensäure 24 Stdn. bei 20° der Formolyse ohne Formiat-Zusatz überlassen; die Halbwertszeit des Tosylats betrug 9 Min. Die übliche Aufarbeitung mit Esterhydrolyse ergab ein hochvakuumdestilliertes Produkt, dessen quantitative IR-Analyse auf einen Gehalt von 82% XIX wies. Bei einem analogen Formolyseversuch in Gegenwart von 10 mMol Natriumformiat stieg der Gehalt an Carbinol XIX auf 90%. Die IR-Banden von XII waren nicht erkennbar. Aus dem Vergleich der Filmspektren künstlicher Gemische wurde geschlossen, dass auch hier wieder das Olefin XXII als zweite Komponente auftrat. Die auf eingesetztes XXI bezogenen Gesamtausbeuten betragen 92 bzw. 95%.

(b) Eine 2 Stdn. bei 65° durchgeführte Formolyse von XXI—die Halbwertszeit beläuft sich grössenordnungsmässig auf 5 Sec<sup>13</sup>—wurde analog aufgearbeitet und IR-analysiert. Das flüchtige Produkt enthielt 43% Tetrahydroperinaphthan (XII), 45% Carbinol XIX und 12% XXII. Gesamtausbeute 93%, auf XXI bezogen.

#### *Einwirkung von p-Toluolsulfonsäure auf XIX*

10 mMol XIX in 40 ccm Ameisensäure wurden mit 10 mMol Toluolsulfonsäure 50 Stdn. auf 65° erhitzt, wobei sich das Reaktionsprodukt als leichtere Phase ausschied. Das IR-Filmspektrum des destillierten Produkts (79%) liess nur XII und XXII erkennen. Die quantitative Analyse (S.239) erbrachte einen Gehalt von 79% Tetrahydroperinaphthan (XII) im Destillat.

*XIX und Ameisensäure.* 1.0 g XIX wurde in 30 ccm Ameisensäure 50 Stdn. auf 65° erwärmt. An die übliche Aufarbeitung schloss sich eine Destillation bei 80–120°/0.1 Torr an (0.852 g). Dieses Destillat wurde mit *p*-Benzolazobenzoylchlorid in 1447 mg Ester übergeführt, was einem Gehalt von 64% XIX entspricht. Die Kohlenwasserstoff-Fraktion wurde aus dem Mikrokölbchen destilliert und liess im IR-Spektrum die Banden von XII und XXII erkennen. Die Titration von 212 mg davon mit Brom in Eisessig zeigte 71 mg XXII an. Damit ergeben sich folgende Ausbeuten im flüchtigen Reaktionsprodukt: 64% XIX, 12% XXII und 24% XII.