

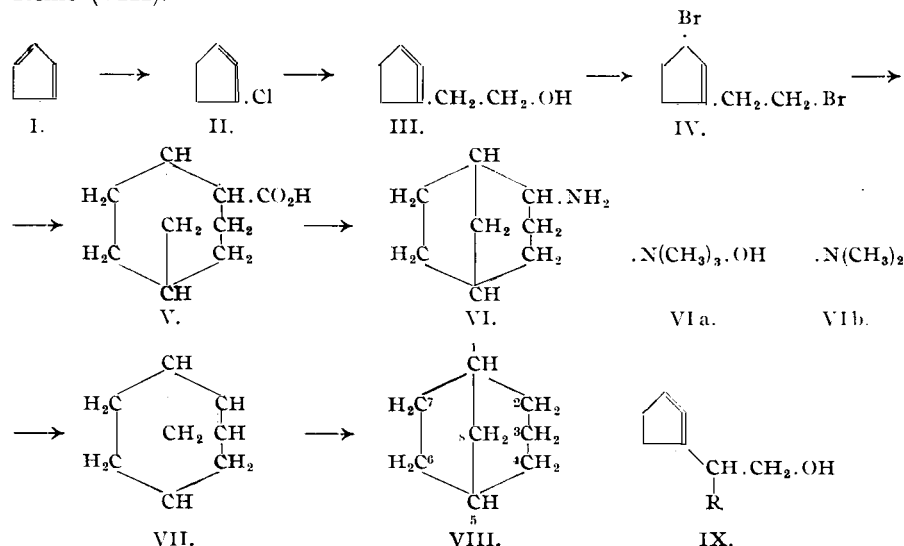
39. Julius v. Braun† und Johanna Reitz: Über das 1.5-meso-Methylen-cycloheptan, das bicyclische Ringhomologe des Norcamphans.

[Aus d. Laborat. v. J. v. Braun, Heidelberg.]

(Eingegangen am 11. November 1940.)

Wie von uns gezeigt worden ist¹⁾, kann man vom Cyclopentadien (I) aus auf dem Wege über II den ungesättigten Alkohol III und das Dibromid IV zur Carbonsäure V kommen, in welcher das bicyclische Skelett des Homonorcamphans (VIII) enthalten ist. Wir haben uns im Anschluß an diese Synthese der bicyclischen Säure V bemüht, die Kohlenwasserstoff-Stamm-substanz der Homonorcamphan-Reihe zu gewinnen und konnten das Ziel auf folgendem Wege erreichen:

Durch Abbau — am besten nach dem N_3H -Verfahren — läßt sich die Säure recht glatt in das ihr entsprechende Amin (VI) verwandeln. Methyliert man dieses erschöpfend und spaltet die quartäre Base VIa thermisch, so kann man aus ihr neben dem tertiären Amin VIb den ungesättigten bicyclischen Kohlenwasserstoff C_8H_{12} in recht guter Ausbeute gewinnen, wenn man — wie es vor 11 Jahren J. v. Braun, W. Teuffert und K. Weissbach vorgeschlagen haben²⁾ — in Gegenwart von konz. Alkali arbeitet. Der Kohlenwasserstoff, dem im Sinne der Bredtschen Regel mit voller Sicherheit Formel VII zu erteilen ist, nimmt mit $Pd + H_2$ scharf 2 Atome Wasserstoff auf und liefert in glatter Weise die gesuchte gesättigte Stammsubstanz der Homonorcamphan-Reihe (VIII).



Ihr weiterer Ausbau wird, wie uns Vorversuche gezeigt haben, sich vor allem von zwei Seiten her durchführen lassen: einmal dadurch, daß der von II zu III mit Hilfe der Malonester-Umsetzung führende Weg sich sicher auch der monoalkylierten Malonester bedienen kann, wobei die alkylierten Alkohole IX entstehen müssen, und zweitens dadurch, daß VII durch Halogenwasserstoff-Aufnahme in für weitere Synthesen verwertbare Monohalogenderivate des Homonorcamphans übergeht, wobei allerdings noch zu entscheiden ist, ob das Halogen an C_3 oder C_4 fixiert wird.

¹⁾ B. 70, 1750 [1937].²⁾ A. 472, 121 [1929].

Beschreibung der Versuche.

Die früheren Versuche zur Synthese der Homonorcamphancarbonsäure V verliefen bei der Wiederholung in größerem Maßstab mit etwa der gleichen Ausbeute: aus je 400 g Cyclopentenylchlorid (II) gewinnt man in 9 Stufen 33 g Säure. Vereinfachen gegen früher ließ sich die Umwandlung des Alkohols III in das Dibromid IV: man sättigt den Alkohol unter Eiskühlung mit HBr und erwärmt, ohne seine Zuflucht zum zugeschmolzenen Rohr zu nehmen, 4—5 Stdn. auf 70°. — Die Derivate der Säure V sind wenig krystallisationsfreudig; selbst das unter 0.4 mm bei 205° siedende Anilid stellt noch nach Wochen ein zähes, nicht fest werdendes Öl dar.

2-Amino-1.5-*meso*-methylen-cycloheptan.

Die *meso*-Methylen-cycloheptancarbonsäure wurde in dem doppelten Volumen konz. H_2SO_4 gelöst und in der üblichen Weise langsam mit etwa 2 Mol. einer 2.6-*n*. Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform umgesetzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abtreiben des Chloroforms hinterblieb eine klare Flüssigkeit, die mit konz. Alkali versetzt wurde. Das abgeschiedene basische Öl siedete zum größten Teil bei 14 mm unterhalb von 100° und hinterließ 36% als ein höher siedendes dickköliges braunes Produkt (vermutlich das Harnstoffderivat), das sich beim Destillieren zersetzte.

Nochmaliges Fraktionieren der Amino-Verbindung lieferte sie als scharf bei 69—70° (14 mm) siedende dünne farblose Flüssigkeit von typisch basischem Geruch. Ausb. 60% d. Theorie.

0.0357 g Sbst.: 0.1002 g CO_2 , 0.0381 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 76.73, H 12.08. Gef. C 76.55, H 11.94.

Das Chlorhydrat fällt in ätherischer Lösung in glänzenden sehr hygroskopischen Blättchen aus, das sich erst käsig ausscheidende, in heißem Wasser leicht lösliche Platinsalz krystallisiert in gelben Kryställchen, die sich bei 210° verfärben und bei 275—280° zersetzen, das Pikrat setzt sich in Äther beim Stehenlassen langsam in schönen Nadelchen ab, die sich leicht in Alkohol lösen und bei 180° schmelzen, die Benzoyl-Verbindung endlich ist fest, in Äther leicht, in Petroläther schwer löslich, aber nicht besonders krystallisationsfreudig (Schmp. nicht ganz scharf bei 95°).

Bei der üblichen Behandlung der Base mit Dimethylsulfat und Alkali entsteht eine dickkölige, leicht in Chloroform gehende quartäre Verbindung, die mit Äther als ein erst nach Tagen krystallisierendes Öl gefällt wird. Sie ist ungemein hygroskopisch. Verseift man sie mit verd. H_2SO_4 ³⁾, fällt die Schwefelsäure quantitativ mit Bariumhydroxyd aus, dampft das Filtrat vom Bariumsulfat ein, setzt zu dem festen Eindampfrückstand 50-proz. Kalilauge und destilliert unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers, so erhält man ein Destillat, das mit verd. Salzsäure in einen basischen und einen neutralen Teil zerlegt wird.

Der basische Teil stellt das

2-Dimethylamino-1.5-*meso*-methylen-cycloheptan (VIb)

dar. Es siedet unter 13 mm bei 83° als farbloses dünnes Öl von typisch basischem Geruch. Ausb. 38% d. Theorie. d_4^{20} 0.9062.

0.0328 g Sbst.: 0.0939 g CO_2 , 0.0353 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$. Ber. C 78.43, H 12.42. Gef. C 78.09, H 12.05.

³⁾ Vergl. J. v. Braun u. E. Anton, B. 64, 2865 [1931].

Auch hier ist das Chlorhydrat fest aber sehr hygroskopisch, das Platinsalz fällt als rotes Öl aus und verwandelt sich beim Reiben in ein orangefarbenes Krystallpulver vom Schmp. 173°.

Pikrat: Dieses löst sich schwer in Alkohol und krystallisiert daraus in schönen gelben Blättchen vom Schmp. 197°.

0.0282 g Sbst.: 3.59 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{16}H_{22}O_7N_4$. Ber. N 14.66. Gef. N 14.80.

Der neben der tertiären Base entstehende Kohlenwasserstoff, das

1.5-*meso*-Methylen-cyclohepten-(2) (VII),

läßt sich mit 45% Ausbeute fassen, siedet nach gutem Trocknen über $CaCl_2$, dann über Na konstant bei 132° und zeichnet sich durch große Flüchtigkeit und durchdringenden Geruch aus. $d_4^{17.5}$ 0.9013. n_D^{17} 1.47599.

0.0305 g Sbst.: 0.0993 g CO_2 , 0.0312 g H_2O .

C_8H_{12} . Ber. C 88.89, H 11.11. Gef. C 88.79, H 11.44.

Mol.-Refr. C_8H_{12} . Ber. 34.33. Gef. 33.81.

Beim Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart von Pd werden scharf 2 Atome aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt, das

1.5-*meso*-Methylen-cycloheptan (VIII),

siedet nur einen Grad tiefer als die Ausgangs-Substanz und riecht etwas weniger durchdringend. Dichte und Lichtbrechung sind geringer. $d_4^{16.5}$ 0.8714. $n_D^{16.5}$ 1.46474.

0.0248 g Sbst.: 0.0794 g CO_2 , 0.0278 g H_2O .

C_8H_{14} . Ber. C 87.19, H 12.81. Gef. C 87.33, H 12.56.

Mol.-Refr. C_8H_{14} . Ber. 34.72. Gef. 34.77.

40. Shin-ichiro Fujise und Haruo Tatsuta: Über verbesserte Synthesen von 7-Oxy- und 5.7-Dioxy-flavanon.

[Aus d. Chem. Institut d. Kaiserl. Tohoku-Universität Sendai, Japan.]

(Eingegangen am 2. Januar 1941.)

Im Laufe unserer Untersuchungen über die Oxyflavanon-Synthesen haben wir uns die Verbesserung der Ausbeuten besonders angelegen sein lassen. Wir geben im folgenden einen vorläufigen Bericht über einige der bisher erzielten Versuchsergebnisse.

In einer früheren Mitteilung haben Fujise und seine Mitarbeiter¹⁾ über die Synthese von 5.7-Dioxy-flavanon, Matteucinol, Desmethoxymatteucinol und 2.6-Dimethyl-polyoxyflavanon berichtet. Die Polyoxyflavanone wurden durch Kondensation von Polyoxybenzol und Zimtsäurechlorid (bzw. seinen Homologen) in Nitrobenzol-Lösung unter Zusatz von Aluminiumchlorid hergestellt. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt etwa 20% der Theorie.

¹⁾ S. Fujise u. T. Nishi, B. 66, 929 [1933]; S. Fujise u. S. Mitui, Bull. Soc. chim. Japan 9, 24 [1934] (C. 1934 I, 3343).