

ca. 100°, so löst sich dieser im Reaktionsgemisch wieder vollständig auf. Aus der eingeeengten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein braunschwarzer Niederschlag ab, welcher wie üblich isoliert, durch scharfes Trocknen von anhaftendem Pyridin befreit und gereinigt wird.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man eine frisch bereitete, filtrierte Lösung von $[\text{Fe pyr}_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ in Dimethylformamid oder Methanol entsprechend früheren Vorschriften^{2,3)} mit *o*-Phenanthrolin versetzt; ihre Identität zeigt auch ein Vergleich der IR-Spektren.

$[\text{Fe phen}_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ (1184.0) Ber. Fe 23.55 N 7.09 CO 30.8

Gef. Fe 23.60 N 7.13 CO 28.9

Wie beim Oktacarbonyl-diferrat beschrieben, läßt sich auch hier das kationische Eisen durch Natriumtetraphenylborat fällen. Aus einer Lösung von 257.3 mg $[\text{Fe phen}_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ werden 256.3 mg $[\text{Fe phen}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$, entspr. 19.3 % des Gesamteisens, erhalten.

KARL DIMROTH und HERWIG FREYSLAG

Über ungesättigte heterocyclische Siebenringsysteme mit aromatischen Eigenschaften, III¹⁾

DERIVATE DES OXA-TROPILIDENS

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 23. April 1957)

Die Synthese eines Derivates des Oxa-cycloheptatriens („Oxa-tropilidens“), das ungewöhnlich stabil und weder durch starke Säuren noch durch Alkalien spaltbar ist, wird beschrieben. Es ist weitaus beständiger als die bisher untersuchten Derivate von Siebenringsystemen mit N und S als Heteroatomen.

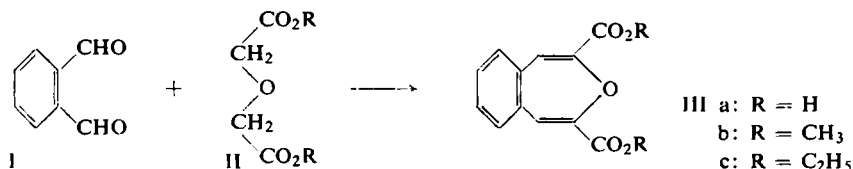
Heterocyclische, dreifach ungesättigte Siebenringsysteme mit einem Sauerstoff als Heteroatom waren u. W. bisher unbekannt. Nachdem wir vor kurzem¹⁾ die Darstellung ungesättigter Siebenringverbindungen mit einem N und mit einem S als Heteroatom beschreiben konnten und gefunden hatten, daß diese Verbindungen in mancher Hinsicht „aromatische“ Eigenschaften besitzen, schien die Synthese der entsprechenden O-Verbindung von besonderem Interesse: Von allen in Frage kommenden Ringatomen zeichnet sich nämlich das O-Atom durch den geringsten Raumbedarf aus; er ist sogar noch kleiner als der des C-Atoms²⁾. Da auch der Valenzwinkel des Sauerstoffs etwa ebenso groß ist wie der des gesättigten Kohlenstoffs, müßte unter allen diesen ungesättigten Siebenringen der O-enthaltende derjenige sein, welcher in seinem räumlichen Bau einem ebenen Ring am nächsten kommt. Diese Tatsache sowie die Möglichkeit, mit Hilfe des am O-Atom befindlichen un-

¹⁾ I. Mitteil.: K. DIMROTH und H. FREYSLAG, Chem. Ber. **89**, 2602 [1956]; Angew. Chem. **68**, 518 [1956]; II. Mitteil.: K. DIMROTH und G. LENKE, Chem. Ber. **89**, 2608 [1956]; Angew. Chem. **68**, 519 [1956]; vorläufige Mitteil.: K. DIMROTH und H. FREYSLAG, ebenda **69**, 95 [1957].

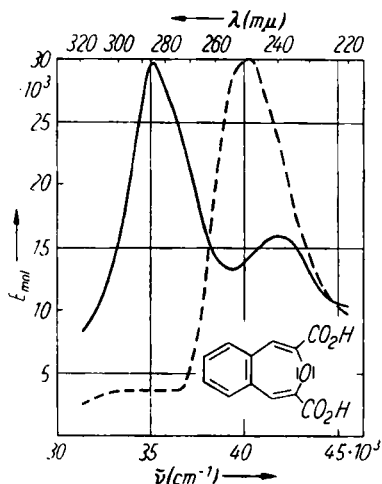
²⁾ G. BRIEGLEB in Fortschr. chem. Forsch. I, 642 [1949/1950].

gebundenen Elektronenpaars ein ringgeschlossenes Elektronensystem zu bilden, sollte eine besonders hohe Mesomeriestabilisierung bewirken³⁾.

Zur Synthese des gesuchten Derivates des Oxa-cycloheptatriens wählten wir einen den früheren Synthesen analogen Weg: Wir kondensierten *o*-Phthalaldehyd (I) mit Diglykolsäure-diäthylester (II, $R = C_2H_5$) in *tert*-Butanol mittels Kalium-*tert*-butylats und erhielten unter gleichzeitiger Hydrolyse der Estergruppen die 4.5-Benzoxa-tropoliden-dicarbonsäure-(2.7) (IIIa) in etwa 40-proz. Ausbeute. Es ist ein in prächtigen, blaßgelben Nadeln kristallisierender Stoff, der nach deutlicher Umwandlung der Kristalle in derbe Nadeln zwischen 215–235° bei 258–260° schmilzt:



Die gleiche Säure erhält man auch, allerdings in wesentlich schlechterer Ausbeute, wenn man I mit II in Methanol mit Natriummethylat kondensiert. Es fällt auf, daß hier wie in der Thia-Reihe, unabhängig von dem bei der Kondensation verwandten Alkohol, stets die freie Säure entsteht, während in der Aza-Reihe nur in *tert*-Butanol Verseifung zur freien Säure, in Methanol oder Äthanol hingegen — auch u. U. unter Umesterung — stets die Bildung von Estern eintritt.



Abbild. 1. Absorptionsspektren von IIIa. — in konz. Schwefelsäure; --- in Äthanol

Berichtigung zu den Spektren der I. und II. Mitteil.¹⁾: Auf den Ordinaten ist an Stelle von 10^6 die Zahl 10^3 einzusetzen.

Die Dicarbonsäure IIIa ist außergewöhnlich stabil gegenüber Mineralsäuren, verhält sich jedenfalls ganz anders als ein gewöhnlicher Enoläther. In konz. Schwefelsäure löst sie sich ohne Veränderung mit intensiv orangeroter Farbe. Hierbei wird das Absorptionsspektrum, wie Abbild. 1 zeigt, in ganz analoger Weise wie bei den entsprechenden Siebenring-N-Heterocyclen verändert: Das hohe, in Alkohol bei 248 $m\mu$ ($\epsilon = 30150$) liegende Maximum rückt in Schwefelsäure nach 284 $m\mu$ ($\epsilon = 29900$), gleichzeitig entsteht ein kurzwelliges Maximum bei 239 $m\mu$ ($\epsilon = 15930$) und ein niedriges, längerwelliges bei 343 $m\mu$. Ähnliche Absorptionsänderungen treten auch beim Ester auf, wenn man ihn einmal in Alkohol, einmal in Schwefelsäure löst. Eine solche Lösung in konz. Schwefel-

³⁾ Nach einer Privatmitteil. von Prof. Dr. H. KUHN, Marburg, deuten Betrachtungen des verzweigten Elektronengasmodells darauf hin, daß durch symmetrische Anellierung eines heterocyclischen Siebenrings an einen Benzolkern das sich ergebende 12π -Elektronensystem eine Mesomeriestabilisierung aufweist, die mit zunehmender Elektronegativität des Heteroatoms wächst und mit O etwa ebenso groß ist wie bei Azulen.

säure kann man wochenlang aufbewahren; das Absorptionsspektrum ändert sich nicht, durch Verdünnen mit Wasser läßt sich die Säure unverändert zurückgewinnen.

Wahrscheinlich lagert sich unter dem Einfluß der starken Säure ein Proton an; mit 70-proz. Perchlorsäure erhält man eine rote, feste Substanz, die aber mit Wasser oder Eisessig sofort wieder unter Hydrolyse in die Ausgangssäure übergeht. Es ist aber fraglich, ob das Proton an das Heteroatom gebunden ist und dadurch die Elektronenleitung des Siebenringsystems blockiert; in diesem Fall müßte das Molekül seine Mesomeriestabilisierung verlieren und wahrscheinlich einem hydrolytischen Abbau anheim fallen. Wir halten es vielmehr für möglich, daß das Proton dem *Gesamtsystem* zugehört, so daß der Ring als ganzes kationisch wird und seine Stabilisierung behält. Hierfür spricht vor allem auch, daß es uns bisher weder in der Reihe der N- noch der O-Heterocyclen gelungen ist, ein quartäres bzw. tertiäres Salz durch Methylierung zu erhalten.

Die Stabilität gegenüber *Säuren* erstreckt sich auch auf *wäßrige* Mineralsäuren. Die Dicarbonsäure III a verändert sich weder bei 4wöchentlichem Aufbewahren in 80-proz. Schwefelsäure noch bei längerem Kochen mit 50-proz. Schwefelsäure. Hierin unterscheidet sie sich deutlich von der homologen N-Methyl-Verbindung, die eine charakteristische Aufspaltung erfährt⁴⁾.

Sehr auffallend und überraschend ist, daß auch mit *Alkali* keine Veränderung erfolgt. So konnten wir nach 10stdg. Kochen mit 25-proz. methanol. Kalilauge die Säure III a wieder unverändert zurückgewinnen. Sie verhält sich in dieser Beziehung gänzlich anders als die gegen Alkalien äußerst labile Thia-Verbindung. Auch die Aza-Verbindungen werden durch Alkalien leicht zerstört. Das Absorptionsspektrum der leicht in wäßriger Lauge löslichen Alkalisalze von III a ist gegenüber dem der freien Säure III a nur wenig verändert; das Maximum im UV ist nur um wenige m μ ins Langwellige verschoben und etwas intensiver ($\lambda_{\max} = 252 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 35\,200$ in 0.1 n NaOH).

Durch Diazomethan läßt sich die Säure III a in ihren kristallisierten, gelben Dimethylester III b überführen; er verhält sich gegenüber Mineralsäuren im Prinzip gleichartig wie die freie Säure. Erst bei längerem Kochen mit alkoholischer Salzsäure wird er verseift. Die Hydrolyse kann hier auch ohne Schwierigkeiten durch Alkali bewirkt werden, da die Oxa-Verbindung, wie bereits oben erwähnt, gegen Alkali stabil ist.

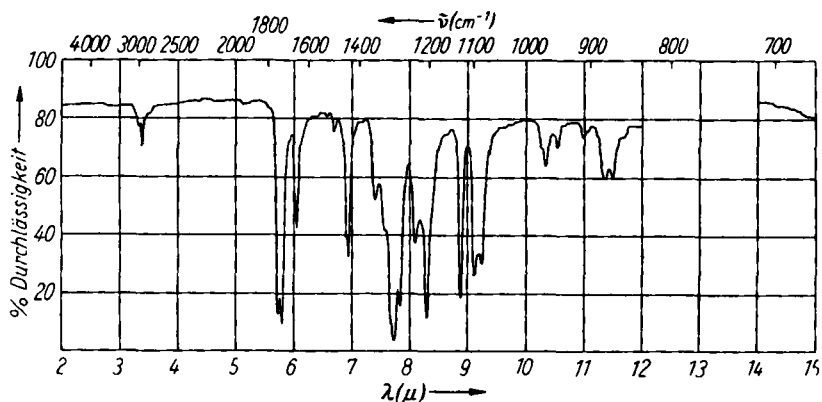
Ein Überschuß von Diazomethan wirkt nicht auf das Molekül ein; die Doppelbindungen sind, anders als in der Thia-Reihe, jedoch ebenso wie in der Aza-Reihe, nicht mehr in der Lage, Diazomethan zu addieren. Auch Brom wird nicht entfärbt⁵⁾. Dagegen werden durch sorgfältige katalytische Hydrierung mit frischem Platinmohr in Eisessig 2 Moll. Wasserstoff aufgenommen; das Hydrierungsprodukt gibt das Absorptionsspektrum eines Benzolderivates, das in 1.2-Stellung zwei gesättigte Reste trägt.

Mit KMnO_4 in Aceton tritt in neutraler Lösung langsam, in alkalischer oder saurer dagegen rasch Entfärbung ein. Die Oxydationsprodukte wurden noch nicht untersucht.

⁴⁾ K. DIMROTH und H. FREYSLAG, Chem. Ber. **90**, 1628 [1957], folgende Mittel.

⁵⁾ *Ann. b. d. Korrr.*: Beim Einengen der Lösung erhält man jedoch ein krist. Dibromid, mit Chlor ein krist. Tetrachlorid.

Das IR-Spektrum des Esters III b in Tetrachlorkohlenstoff (Abbild. 2) ist dem der Thia- und Aza-Verbindung (mit N-CH₃) sehr ähnlich, so daß man hieraus auf eine gleichartige Struktur der drei Verbindungsklassen schließen darf.



Abbild. 2. IR-Spektrum von III b in etwa 2-proz. Lösung in CCl₄, Schichtdicke 100 μ

Gescheitert sind bisher alle Versuche, die Dicarbonsäure zu decarboxylieren. Die CO₂-Abspaltung trat auch in Gegenwart von Kupferpulver stets erst bei einer so hohen Temperatur ein, daß eine weitgehende Zersetzung des gesamten Materials eintrat. Die Versuche werden aber noch fortgesetzt.

Dem FONDS DER CHEMIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet. Frau H. HOFMANN danken wir für geschickte Mitarbeit, Herrn Dr. W. BRÜGEL (Badische Anilin- & Soda-Fabrik) für die Aufnahme des IR-Spektrums.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *4.5-Benzo-oxatropiliden-dicarbonsäure-(2.7) (IIIa)*: Eine Lösung von 22.8 g *Diglykolsäure-diäthylester* und 10.7 g *o-Phthalaldehyd* in 80 ccm tert.-Butanol läßt man bei Raumtemp. im Laufe einer Stde. zu einer Lösung von 12 g Kalium in 320 ccm tert.-Butanol tropfen, rührt noch 1 Stde. bei Raumtemp. und destilliert dann das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird in 200 ccm Wasser aufgenommen, mit etwas Kohle geklärt und tropfenweise zu 80 ccm konz. Salzsäure gegeben. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert: 7.1 g, 38% d. Th. auf Phthalaldehyd bezogen, Schmp. 258–260° (nach einer Kristallumwandlung zwischen 215–235°).

C₁₂H₈O₅ (232.3) Ber. C 62.04 H 3.48 Gef. C 62.08 H 3.66

Die Säure ist in den meisten organischen Lösungsmitteln gut mit gelbroter Farbe löslich; in Wasser ist sie unlöslich, dagegen ist sie gut löslich in Alkalien oder in starken Säuren, wobei eine orangefarbene Farbe auftritt. Absorptionsspektrum siehe Abbild. 1.

2. *4.5-Benzo-oxatropiliden-dicarbonsäure-(2.7)-dimethylester (IIIb)*: Eine Suspension der Säure IIIa in wenig Äther versetzt man mit einem kleinen Überschuß äther. *Diazomethan*, läßt einige Stunden stehen, bis die sofort einsetzende Stickstoffentwicklung beendet ist, ver-

dampft den größten Teil des Äthers und kristallisiert aus Methanol um: Gelbe Prismen, Schmp. 108–109°; Ausbeute quantitativ.

$C_{14}H_{12}O_5$ (260.2) Ber. C 64.62 H 4.65 Gef. C 64.66 H 4.85

Läßt man die Säure oder den Ester mit einem großen Überschuß einer Diazomethanolösung mehrere Tage im Eisschrank stehen, so tritt keine Addition von Diazomethan an eine der Doppelbindungen ein, wie dies bei der entsprechenden Thia-Verbindung der Fall ist. Man erhält beim Aufarbeiten den Ester quantitativ zurück.

3. *4,5-Benzo-oxatropiliden-dicarbonsäure-(2,7)-diäthylester (IIIc)*: Läßt man die Suspension von 2 g der *Säure IIIa* in 50 ccm Benzol 1 Stde. mit 2 ccm Pyridin und 5 ccm Thionylchlorid stehen, so tritt teilweise Lösung unter orangeroter Färbung ein. Man erwärmt noch $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß und destilliert dann das Lösungsmittel i. Vak. ab, wobei sich das Säurechlorid als gelbe feste Kristallmasse abscheidet. Ohne es zu isolieren, löst man in 75 ccm trockenem Chloroform und gibt sodann 70 ccm absol. *Alkohol* und 30 ccm Pyridin zu, läßt zunächst bei Raumtemperatur stehen und kocht schließlich noch kurz unter Rückfluß. Wenn man das Reaktionsgemisch dann mit Wasser zerlegt, mit verd. Schwefelsäure und Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausschüttelt, erhält man aus der Chloroformphase nach dem Abdampfen den in prächtigen Plättchen kristallisierenden gelben *Äthylester*, der sich aus wenig Äthanol umkristallisieren läßt, fast quantitativ.

$C_{16}H_{16}O_5$ (288.3) Ber. C 66.65 H 5.60 Gef. C 67.27 H 5.75

Quantitative Hydrierung: 28.2 mg *Dimethylester IIIb*, in etwa 10 ccm reinem Eisessig gelöst, werden in einer Mikrohydrierapparatur mit etwa 500 mg mit Wasserstoff beladenem Platinmohr und Wasserstoff geschüttelt. Nach 20 Min. ist die Wasserstoffaufnahme nach Verbrauch von 5.06 ccm (für 2 Moll. ber. 4.85 ccm) beendet. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung liefert als Destillationsrückstand ein farbloses Öl; λ_{\max} 262 m μ ($\epsilon \cong 200$), zwei kleine Nebenmaxima bei 267 und 270 m μ .