

ROLF HUISGEN, IVAR UGI, ERICH RAUENBUSCH, VOLKER VOSSIUS
und HARALD OERTEL

Mittlere Ringe, IX¹⁾

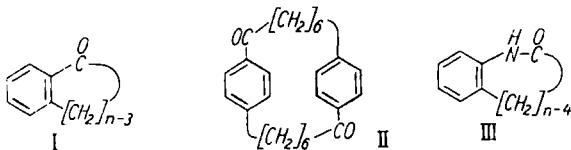
WEITERES ZUR STERISCHEN MESOMERIEHINDERUNG IN
1.2-BENZO-CYCLEN-(1)-ONEN-(3)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 7. Juni 1957)

Die intramolekulare FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung der ω -Phenyl-fettsäurechloride in hoher Verdünnung gestattet auch die Schließung des 9- und evtl. des 10-gliedrigen Ringes, wenn man Aluminiumbromid als Kondensationsmittel verwendet. Daneben werden mehrere Methylabkömmlinge des 1.2-Benzo-cycloocten-(1)-ons-(3) bereitet. An den UV-Spektren all dieser Ringketone wird das Zusammenspiel von Mittlerer-Ring-Torsion und Konjugationskraft diskutiert. Die Oszillatorenstärken ermöglichen eine Abschätzung des Torsionswinkels in den mesomeriegehinderten Systemen.

A. 1.2-BENZO-CYCLONONEN-(1)-ON-(3)

Die *intramolekulare Acylierung* des ϵ -Phenyl-capronsäure-chlorids in hoher Verdünnung lieferte im System Aluminiumchlorid-Schwefelkohlenstoff 77% d. Th. an 1.2-Benzo-cycloocten-(1)-on-(3) (I, $n=8$)²⁾; spätere Beschreibungen von anderer Seite^{3,4)} blieben in der Ausbeute nicht unwe sentlich hinter dem Resultat unserer Verdünnungsbedingungen zurück. Weder uns noch anderen Bearbeitern^{3,4)} gelang es, unter gleichen Bedingungen den Ring zum nächsthöheren Homologen I, $n=9$, zu schließen. Hier nähert man sich bereits dem Bildungsminimum mittlerer Ringe⁵⁾.



Erst die Verwendung des in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen *Aluminiumbromids* brachte einen Fortschritt⁶⁾. Mit AlBr₃ als Kondensationsmittel wurde I, $n=8$, in 84%

1) VIII. Mitteil.: R. HUISGEN, Angew. Chem. **69**, 341 [1957].

2) a) R. HUISGEN und W. RAPP, Chem. Ber. **85**, 826 [1952]; b) R. HUISGEN, W. RAPP, I. UGI, H. WALZ und I. GLOGGER, Liebigs Ann. Chem. **586**, 52 [1954].

3) G. D. HEDDEN und W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3744 [1953].

4) W. M. SCHUBERT, W. A. SWEENEY und H. K. LATOURETTE, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5462 [1954].

5) Auch bei der Dinitril-Cyclisierung nach K. ZIEGLER und R. AURNHAMMER, Liebigs Ann. Chem. **513**, 43 [1934], sinkt die Ausbeute von 90% am 8-gliedrigen auf 1% des 9- und einen Bruchteil davon am 10-gliedrigen Ring.

6) Beide Aluminiumhalogenide sind in der Lösung dimer. Die geringe Löslichkeit des AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff hat ihre Ursache im Ionengitter mit Schmelzwärme von 17 kcal; dem AlBr₃ kommt ein Molekülgitter mit 5.4 kcal als Schmelzwärme zu.

Ausbeute trotz einer dreimal größeren Zutropfgeschwindigkeit des Säurechlorids erhalten. Die Cyclisierung von 125 mMol ω -Phenyl- ω -anthsäure-chlorid in 100 Stdn. ergab in 2.5% Rohausbeute das flüssige 1,2-Benzo-cyclononen-(1)-on-(3) (I, $n = 9$), das in kristallisierte Derivate übergeführt wurde; daneben fielen 12% d. Th. an kristallinem Dimeren II an. Daß das rohe I, $n = 9$, eine bescheidene Menge α -Tetralon als Verunreinigung enthielt, erscheint umso bemerkenswerter, als der Syntheseweg der ω -Phenyl- ω -anthsäure einen Gehalt an der -buttersäure ausschließt.

Die entsprechende intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung des ω -Phenyl-capryl-säure-chlorids mit AlBr_3 lieferte ein vakuumflüchtiges Keton, das jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnte. Auch die Kristallisation der Carbonylderivate von I, $n = 10$, bereitete Schwierigkeiten; ein schwer zu reinigendes Oxim gab mit Benzolsulfochlorid ein definiertes Isoxim der richtigen Bruttoformel. Die UV- und IR-Absorption ist mit III, $n = 11$, vereinbar; die sterische Mesomeriehinderung zwischen Carbonamidsystem und aromatischem Kern ist wie bei III, $n = 9$ ⁷⁾, eine vollständige. Die Konstitution des Cyclisierungsprodukts bedarf weiterer Sicherung.

Die UV-Absorption des 1,2-Benzo-cyclononen-(1)-ons-(3) zeigt ein weiteres Fortschreiten der schon bei I, $n = 7, 8$, nachgewiesenen „Mittleren-Ring-Torsion“, einem von der Pressung der Wirkungsradien innerhalb der Polymethylenkette ausgelösten Herausdrehen der Carbonylgruppe aus der Koplanarität mit dem aromatischen Kern^{2a, 8)}. Die auf die Konjugationsbeziehung empfindlich ansprechende, auf einen $N \rightarrow V_1$ -Übergang⁹⁾ zurückgehende Bande des aromatischen Ketons bei 240–250 m μ hat in I, $n = 9$, (Abbildung 1) im Vergleich mit $n = 8$ eine Extinktionssenkung um $1/3$ erfahren. Nach H. B. KLEVENS und J. R. PLATT¹⁰⁾

ist die Oszillatorenstärke in erster Näherung proportional der Koppelungsenergie, die bei sterischer Mesomeriehinderung mit $\cos^2\Theta$ des Torsionswinkels abnimmt. Wenn man die Oszillatorenstärke auf I, $n = 6$, als vollkonjugierten koplanaren Vertreter

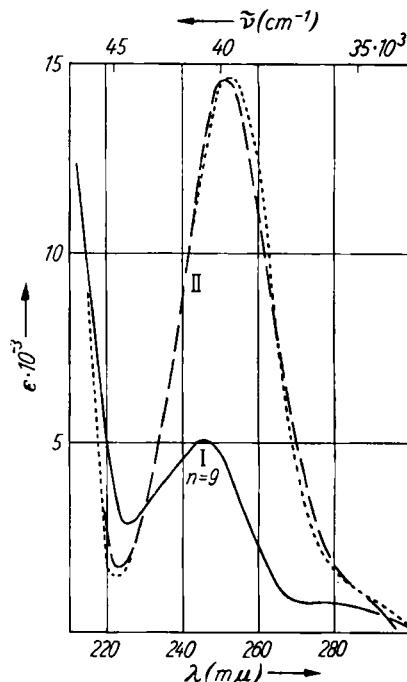


Abbildung 1. UV-Absorption des 1,2-Benzo-cyclononenons (I, $n = 9$), des Diketons II ($1/2$ der molaren Extinktion) und des *p*-Methyl-acetophenons (----) in Äthanol

7) R. HUISGEN, I. UGI, H. BRADE und E. RAUENBUSCH, Liebigs Ann. Chem. **586**, 30 [1954].

8) R. HUISGEN, W. RAPP, I. UGI, H. WALZ und E. MERGENTHALER, Liebigs Ann. Chem. **586**, 1 [1954].

9) Vgl. die Zusammenfassung bei G. W. WHELAND, Resonance in Organic Chemistry, Verlag J. Wiley, New York 1955, S. 278.

10) J. Amer. chem. Soc. **71**, 1714 [1949].

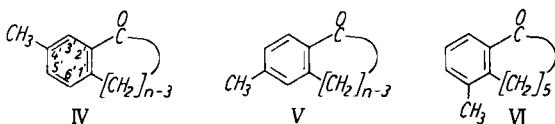
bezieht, ergeben sich für I, $n=7, 8$ und 9 , Torsionswinkel von 29° , 37° und 44° ; in I, $n=9$, erscheint die Konjugationsenergie auf rund den halben Wert reduziert¹¹⁾.

Das Oxim von I, $n=9$, zeigt das gleiche UV-Spektrum wie das von I, $n=8$ ⁸⁾; in beiden ist die Konjugation zwischen CN-Doppelbindung und Kern völlig gelöscht. Die gelbe Farbe des krist. 2,4-Dinitrophenylhydrazons ist ununterscheidbar von der der benzolkernfreien Verbindung, des Cyclohexanon-2,4-dinitrophenylhydrazons.

Das *Dimere II* mit seinem 22-gliedrigen Ring wurde neben dem Trimeren bereits von W. M. SCHUBERT⁴⁾ beschrieben und gehört der Paracyclophan-Reihe¹²⁾ an. Der Bildung von II liegt eine zweimalige *p*-Acylierung mit inter- und intramolekularem Verlauf zugrunde. Wie wir schon früher zeigen konnten^{2b)}, tritt diese begünstigte Orientierung bei der Friedel-Crafts-Acylierung von Benzolhomologen auf, sobald das *p*-Ringketon frei von BAEYER-Spannung ist. Die UV-Absorption von II stimmt mit der von 2 Molekülen *p*-Methyl-acetophenon gut überein (Abbild. 1). Auch das Spektrum des Dioxims von II — die Oxim-Absorption ist ein empfindlicheres Indiz für kleine Mittlere-Ring-Torsionen⁸⁾ — ist normal. Der 22-gliedrige Ring bietet somit stets die Möglichkeit der Koplanarität für Carbonyl und Kern.

B. METHYL-SUBSTITUIERTE 1,2-BENZO-CYCLOOCTEN-(1)-ONE-(3)

Der *Torsionswinkel* zwischen Carbonyl- und Kernebene in I, $n=7-9$, wurde als das Resultat zweier einander *entgegengerichteter* Kräfte, nämlich der Konjugation der π -Bindungssysteme und der Mittleren-Ring-Torsion, erkannt⁸⁾. Die spektralen Eigenchaften der Methylderivate bieten eine willkommene Ergänzung. Im Einklang mit der theoretischen Voraussage und der Betrachtung am Molekülmodell lässt sich nach Belieben die eine oder die andere der beiden antagonistischen Kräfte verstärken; die UV-Absorption registriert zuverlässig die Änderung des Torsionswinkels.

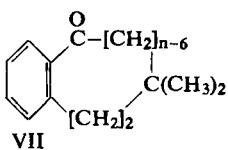


Das 4'-Methyl-1,2-benzo-cycloocten-(1)-on-(3) (IV, $n=8$) wurde durch Cyclisierung der ϵ -[*p*-Tolyl]-capronsäure bereitet. Die Umsetzung des Adipinesterchlorids mit *m*-Tolyl-cadmium und nachfolgende WOLFF-KISHNER-Reduktion der Ketosäure lieferte die ϵ -[*m*-Tolyl]-capronsäure; die intramolekulare Acylierung fand in der bevorzugten *p*-Stellung zur Methylgruppe unter Bildung von V, $n=8$, statt. Auf dem gleichen Wege mit *o*-Brom-toluol als Ausgangsmaterial wurde auch die 6'-Methylverbindung VI dargestellt. Die Zwischenstufe der δ -[*o*-Tolyl]-valeriansäure wurde übrigens auch bei der Reaktion des Benzyl-cadmiums mit Adipinesterchlorid neben

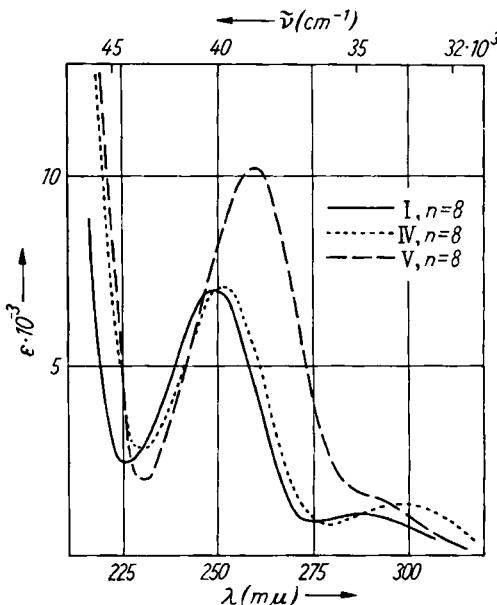
¹¹⁾ Die von G. D. HEDDEN und W. G. BROWN³⁾ für I, $n=7, 8$, angegebenen Torsionswinkel beziehen sich auf das Spektrum des Acetophenons als Basis. Diese Autoren führen auch den Vergleich mit den offenkettigen sterisch-mesomeriegehinderten Abkömmlingen des Acetophenons durch.

¹²⁾ C. J. BROWN und A. C. FARTHING, Nature [London] 164, 915 [1949]; D. J. CRAM und H. STEINBERG, J. Amer. chem. Soc. 73, 5691 [1951], sowie spätere Arbeiten von D. J. CRAM und Mitarb.

dem normalen Produkt, der ζ -Phenyl- ϵ -oxo- ϵ -nanthsäure, erhalten; diese Zweideutigkeit im Reaktionsablauf ist bei Benzyl-Grignardverbindungen hinlänglich bekannt¹³⁾. Die Acylierung des Benzols mit β,β -Dimethyl-glutarsäure-anhydrid eröffnete den Weg zu den Ringketonen VII, $n=7, 8$, mit gem. Dimethylgruppe. Von mehreren mesomerie-behinderten Ketonen wurden geometrisch-isomere Semi-carbazone und 2.4-Dinitrophenylhydrazone isoliert.



Das Methyl in 4' (IV, $n=8$) beeinflußt die Lichtabsorption des 1.2-Benzo-cyclooctenons-(3) nur wenig, wie Abbild. 2 lehrt. Dagegen hat die zum Ketoncarbonyl *p*-ständige Methylgruppe in V, $n=8$, mit einer Verstärkung der elektronischen Koppe-



Abbild. 2. UV-Absorption
kernmethylierter
1.2-Benzo-cyclooctenone-(3)
in Äthanol
(Röm. Ziffern = Formel-
nummern des Textes)

lung durch Hyperkonjugation einen starken Anstieg der Extinktion zur Folge (Abbild. 2); bezogen auf V, $n=6$, weisen die Oszillatorenstärken auf einen *verringerten Torsionswinkel* (Tab. S. 1950). Überraschend ist der Einfluß des Methyls in 6': In VI hat die *Schubwirkung* der dem gesättigten Teil des Ketonringes benachbarten Methylgruppe eine mächtige Erhöhung der Mittleren-Ring-Torsion zur Folge (Abbild. 3). Wenn man dem Molekülmodell Glauben schenken darf, ist nicht die bloße Raumfüllung der Methylgruppe, sondern die Aufrechterhaltung ihrer *Rotationsfähigkeit* für diesen Effekt verantwortlich.

Ist im 1.2-Benzo-cyclooctenon-(3) das „Gedränge“ innerhalb der Polymethylenkette schon erheblich, so darf man von der Einführung der geminalen Dimethylgruppe (VII, $n=8$) eine Steigerung erwarten. Die Mittlere-Ring-Torsion nimmt der-

¹³⁾ Vgl. die Übersicht bei M. S. KHARASCH und O. REINMUTH, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Verlag Prentice-Hall, New York 1954, S. 1133.

artig zu, daß die Carbonylgruppe fast völlig auf die Konjugation verzichten muß. Die Bande des konjugierten Systems ist nur noch als Schulter erkennbar (Abbildung 3); der Torsionswinkel errechnet sich zu 72° . Bemerkenswert ist dabei, daß erst im 8-gliedrigen Ring die gem. Methylgruppen die Pressung der Wirkungsradien erhöhen: Das

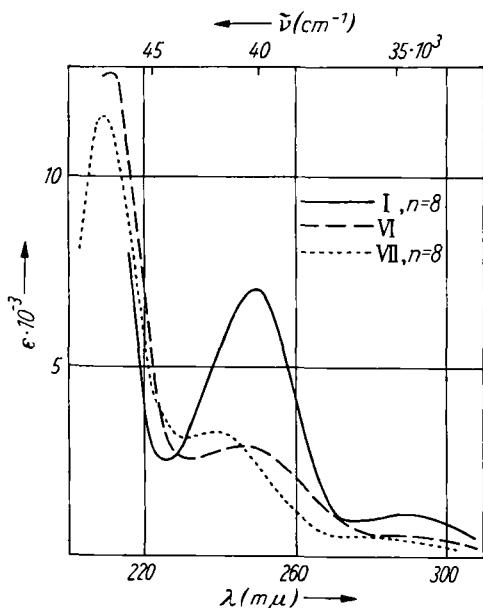


Abbildung 3. UV-Absorption einiger Methyl-Derivate des 1,2-Benzo-cyclooctenons-(3) in Äthanol

Spektrum von VII, $n=7$, stimmt mit I, $n=7$, überein, zeigt sogar wenig höhere Extinktion. Jedoch weisen die Oxime von I, $n=7$, und VII, $n=7$, bereits spektrale Unterschiede in der Richtung stärkerer Mittlerer-Ring-Torsion in VII auf (Abbildung 4). Die Oxime von I, $n=8$, und VII, $n=8$, sind beide völlig entkoppelt als Folge der geringeren Mesomerie-Energie für die Wechselwirkung einer CN-Doppelbindung mit dem

UV-Absorption in Äthanol, Oszillatorenstärken und Torsionswinkel aromatischer Ringketone

	Bande des $N \rightarrow V_1$		Oszillatorenstärke f	Torsionswinkel Θ
	$\nu_{\text{max}} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$		
I, $n=6$	40.4	12.20	0.181	0
I, $n=7$	40.8	9.15	0.139	29°
I, $n=8$	41.0	7.20	0.114	37°
I, $n=9$	40.8	5.00	0.097	44°
VII, $n=7$	40.4	10.34	0.157	21°
VII, $n=8$	41.7	3.25	0.018	72°
VI	40.6	2.91	0.029	67°
V, $n=6$	38.8	14.74	0.234	0
V, $n=8$	38.5	10.20	0.176	30°
IV, $n=6$	40.0	11.55	0.164	0
IV, $n=8$	49.6	7.00	0.094	41°

aromatischen Kern. In Abbild. 4 wurde auch noch das Oxim des *o*-Methyl-acetophenons aufgenommen, das in bezug auf die sterische Mesomeriehinderung zwischen den Oximen von I, $n=7$ und 8, steht.

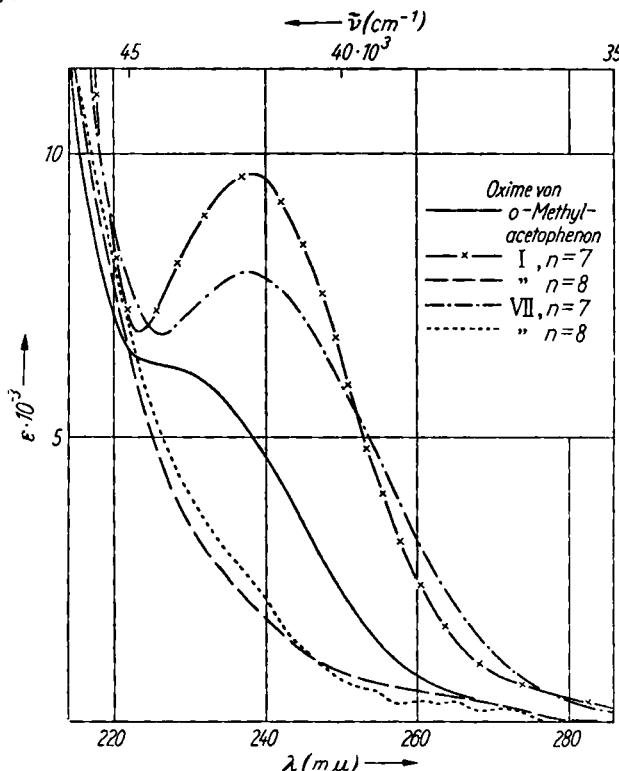


Abbildung 4. UV-Spektren der Oxime einiger Ringketone in Äthanol
(Röm. Ziffern = Formelnummern)

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE für die Förderung dieser Arbeit mit Sachbeihilfen. Den FARBFABRIKEN BAYER, Leverkusen (Herrn Prof. Dr. O. BAYER und Herrn Dr. O. BÖHME), sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK (Herrn Prof. Dr. W. REPPE) dürfen wir auch an dieser Stelle für die Überlassung von Chemikalien danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.2-Benzo-cyclononen-(1)-on-(3) (I, $n=9$)¹⁴⁾

7-Phenyl-4-oxo-heptansäure: 70 g 3-Phenyl-propyl-(1)-bromid wurden, wie früher für die Reaktion mit Adipinesterchlorid beschrieben^{2b)}, über die Grignard- in die Organocadmium-Verbindung übergeführt und in Benzol mit 52.5 g Bernsteinsäure-monoäthylester-chlorid umgesetzt. Bei 130–140°/0.02 Torr gingen 49 g des Keto-esters (60% d. Th.) als Öl über. Die Verseifung mit methanol.-währ. Natronlauge gab 42 g feste Rohsäure vom Schmp. 54–58°; nach Umlösen aus Cyclohexan farblose, bei 77–78° schmelzende Nadeln.

$C_{13}H_{16}O_3$ (220.2) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 71.21 H 7.40

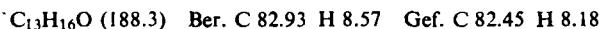
¹⁴⁾ Dissertation. E. RAUENBUSCH, Universität München 1955.

ω -*Phenyl-önanthsäure* erhielten wir seinerzeit durch Malonester-Synthese aus 5-Phenyl-n-amylbromid^{2b)}. Die vorstehende Ketosäure wurde, wie früher für ω -Phenyl-pelargonsäure beschrieben^{2b)}, nach WOLFF-KISHNER mit 77% Ausbeute reduziert. Nach Destillation bei 135–145°/0.05 Torr kristallisierte die Säure aus Petroläther bei Tiefkühlung. Schmp. 23–24° (als Öl beschrieben¹⁵⁾).

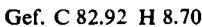


Intramolekulare Acylierung zu I, n = 9: Es ist bedeutsam, daß das *Aluminumbromid* kein freies Brom enthält. Nach zweimaliger Destillation über Aluminiumgriff im Wasserstrahlvakuum wurde es in abgeschmolzenen Ampullen aufbewahrt. Der für die Cyclisierung verwendete Schwefelkohlenstoff wurde zuvor 4 Stdn. mit AlBr_3 gekocht und dann abdestilliert.

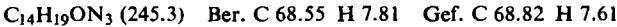
In der früher beschriebenen Apparatur^{2b)} wurden 270g AlBr_3 (1.02 Mol) in 3l Schwefelkohlenstoff vorgelegt; die Lösung von 28.5g *Phenyl-önanthsäure-chlorid* (125 mMol) in 3.5l Schwefelkohlenstoff ließ man im Laufe von 100 Stdn. unter Rühren und Rückflußkochen eintropfen. An der Kolbenwand schied sich ein dunkelbrauner Film ab. Nach Abdestillieren von 5.5l Lösungsmittel wurde die hellgelbe Schwefelkohlenstofflösung auf Eis gegossen, mit konz. Schwefelsäure versetzt und nach Abtrennen im Scheidetrichter und Waschen mit Wasser über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde i. Hochvak. destilliert, wobei ein 30mg starker Vorlauf von *p*-Dibrombenzol (Schmp. 85–87°) überging. Bei 90–110° folgten 0.58g rohes *1.2-Benzo-cyclononenon* als blaßgelbes Öl. Nach zweimaliger Destillation aus dem Mikrokölbchen bei 100–105° (Badtemp.)/0.1 Torr wurde das farblose Ringketon analysiert.



Eine schwache UV-Bande bei 227.5 m μ deutete auf eine kleine Verunreinigung durch *p*-Dibrombenzol. Durch Zerlegung des Semicarbazons mit 20-proz. Schwefelsäure-Äthanol (2:1) wurde das *1.2-Benzo-cyclononenon-(3)* rein erhalten.



Das *Semicarbazon* kristallisierte aus Äthanol in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 204–205°.

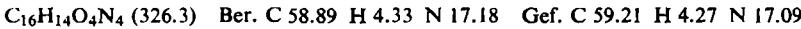


Oxim: Aus Petroläther (45–55°) in rhombischen Täfelchen, die bei 143–145° schmelzen.

2.4-Dinitro-phenylhydrazone: Das über das Semicarbazon gereinigte Keton gab sofort ein schmelzpunktreines Produkt. Aus Cyclohexan zu Sternen vereinigte, gelbe Nadeln vom Schmp. 151–151.5°.



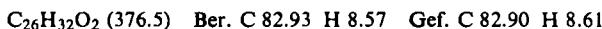
Beim Behandeln des Rohketons mit dem alkoholisch-schwefelsauren Reagenz schied sich neben dem gelben in bescheidener Menge ein rotes Hydrazon aus, das in Cyclohexan nicht löslich ist. Umlösen aus Äthanol-Essigester sowie Benzol-Äthanol führte zu feinen dunkelroten Nadeln vom Schmp. 246–247° (Zers.).



Die Analyse weist auf α -Tetralon-2.4-dinitrophenyl-hydrazone; der Mischprobe mit einem authent. Präparat (Schmp. 250–251°, Zers.) kommt bei Zersetzungspunkten keine große Beweiskraft zu. Die Möglichkeit eines Methyl-indanon-hydrazons bleibt daher offen.

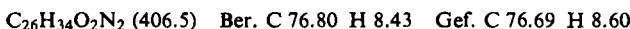
¹⁵⁾ J. v. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2867 [1911]; H. STETTER und W. DIERICHS, Chem. Ber. **85**, 1061 [1952].

(7.7)-*Paracyclophan-dion-(1.14)* (II): Der im Cyclisierungskolben hinterbliebene braune Film wurde mit Benzol und konz. Salzsäure aufgeweicht und nach Absaugen und Trocknen gründlich mit Benzol ausgekocht. Nach Entfernen des Benzols gingen i. Hochvak. bis 160° Badtemp. 0.4 g zähen Öls über. Der krist. Rückstand gab beim Digerieren mit Benzol-Petroläther 2.83 g rohes Diketon, Schmp. 138 bis 143°. Die Verbindung ging ohne Zersetzung bei 200—210°/0.05 Torr über. Nach Umlösen aus Äthanol, Schmp. 145.5—146° (147—148°⁴⁾). Die Schmelzpunktsdepression in Campher bestätigte das Molekulargewicht gemäß Formel II.



Das rote *Dinitrophenylhydrazone* ist sehr schwer löslich und zersetzte sich beim Erhitzen ohne Schmelzerscheinung unter Schwinden.

Das *Dioxim* des Diketons bildete sich ohne Schwierigkeit und wurde aus Dioxan-Äthanol umkristallisiert; Schmp. 256—256.5° (Zers.). Die Substanz hält hartnäckig Lösungsmittel fest; erst nach 15 Stdn. bei 100° i. Vak. war sie analysenrein.

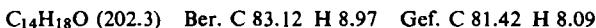


Das Absorptionsmaximum des Dioxims wurde in Dioxan bei 248 m μ und $\epsilon = 26000$ gefunden. Der doppelte molare Extinktionskoeffizient des *p*-Methyl-acetophenon-oxims betrug im gleichen Solvens 26800 bei 251 m μ .

1.2-Benzo-cyclodecen-(1)-on-(3) (I, n=10 ?)¹⁶⁾

ω -*Phenyl-caprylicsäure* wurde früher von uns aus ϵ -Phenyl-capronsäure über Phenyl-hexanol durch Kettenverlängerung erhalten^{2b)}. 100g β -Phenyl-äthylbromid wurden wie üblich in die cadmium-organische Verbindung übergeführt und mit 92.5g Adipinsäure-äthylester-chlorid umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung gingen bei 133—137°/0.04 Torr 104g des *8-Phenyl-6-oxo-octansäure-äthylesters* (83% d. Th.) über. Die WOLFF-KISHNER-Reduktion in Diglykol bei 220° vollzog sich mit 78% Ausbeute am bei 22—27° schmelzenden Rohprodukt; Sdp. 135—138°/0.008 Torr. Umlösen aus Petroläther (30—40°) unter Tiefkühlung gab die reine Säure mit Schmp. 27—28°.

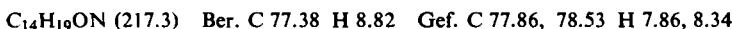
Cyclisierung: 33g Säure wurden mit 33g PCl_5 in 70ccm absol. Methylenchlorid 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Solvens und des Phosphoroxychlorids i. Vak. wurde das Säurechlorid in 2 l Schwefelkohlenstoff aufgenommen und innerhalb von 110 Stdn. in die siedende Lösung von 220g AlBr_3 in 5 l Schwefelkohlenstoff eingerührt. Nach Aufarbeitung wie oben gab die Destillation bis 160°/1 Torr 1.6g eines dunkelbraunen Öls. Zur Beseitigung färbender Verunreinigungen wurde mit 5ccm 10-proz. äthanolischer Kalilauge auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Behandeln mit Benzol-Wasser und Entfernen des Lösungsmittels schieden sich restliche Verunreinigungen beim Aufbewahren in Petroläther (30—40°) als dunkles Harz ab. Aus dem Mikrokölbchen wurden bei 150—160°/11 Torr 0.94g eines nur noch blaßgelb gefärbten Öls übergetrieben; es war nicht analysenrein zu erhalten.



Gegenüber Semicarbazid erwies sich das Keton als sehr reaktionsträge. Jedoch gelang die *Oximierung*: Je 200mg Rohketon und Hydroxylamin-hydrochlorid wurden mit 0.3g KOH in 2ccm 80-proz. Äthanol 4 Stdn. im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Nach Aufarbeitung mit verd. Essigsäure und Benzol kristallisierte das Oxim im Kühlschrank aus tiefsied. Petroläther in hellbraunen Nadeln. 103mg Oxim wurden in 5ccm reinem Pyridin mit 0.1ccm Benzol-sulfochlorid 16 Stdn. bei 20° stehengelassen. Nach Aufgießen auf 20g Eis, 7ccm konz. Salz-

¹⁶⁾ Dissertation. I. UGI, Universität München 1954.

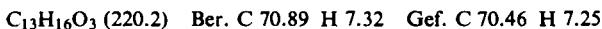
säure und 5ccm Benzol wurde nach mehrstündigem Stehenlassen mit Ammoniak auf p_{H} 3 gebracht. Der gelbe Rückstand der gewaschenen und getrockneten Benzollösung wurde mit Petroläther (80–100°) ausgekocht, wobei Verunreinigungen als viscoses Öl zurückblieben. Aus kleinem Volumen kristallisierten 31mg des *Isoxims* beim Erkalten. Nach Umlösen aus Cyclohexan und Methanol nahezu farblose Nadeln vom Schmp. 180–181°.



Die Chloroformlösung des *Isoxims* zeigte die NH-Schwingung bei 2.99 μ , die Amid-I-Bande bei 6.06 μ , die Amid-II-Bande (?) bei 6.40 μ .

6'-Methyl-1,2-benzo-cycloocten-(1)-on-(3) (VI)¹⁷⁾

δ-(o-Tolyl)-valeriansäure: In einem 2-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und kräftigem, drahtversteiftem Rührer wurden 98g *o-Brom-toluol* (0.56 Mol) mit 16.5g Magnesiumspänen unter 150ccm absol. Äther innerhalb von 2 Stdn. zur Reaktion gebracht. Nach 45 Min. Rückflußkochen wurden bei 0° unter Stickstoff bei energischer Rührung 65g (0.35 Mol) bei 110° getrockneten Cadmiumchlorids portionsweise eingetragen, wobei sich die zähe, graue Organocadmiumverbindung abschied. Nach 1stdg. Kochen unter Rückfluß wurde unter ständigem Rühren der größte Teil des Äthers abdestilliert, mit 150ccm thiophenfreiem Benzol angeleitet und bis zur Badtemp. von 90° ca. 50ccm Äther-Benzolgemisch abdestilliert. Während des Zutropfens von 96g *Adipinsäure-äthylester-chlorid* (0.49 Mol) in 200ccm Benzol blieb die Lösung in gelindem, spontanem Sieden. Nach einer weiteren Stunde Rückflußkochen wurde nach Stehenlassen über Nacht mit 150ccm Eiswasser + 50ccm 20-proz. Schwefelsäure behandelt und nach der Schichtentrennung die wäßrige Phase noch mit 2 × 75ccm Benzol ausgezogen. Aus den vereinigten Benzolphasen wurde nach Waschen mit Natriumcarbonatlösung und Wasser das Solvens entfernt. Zwischen 155 und 180°/4 Torr gingen 80g Ketoester als farblose Flüssigkeit mit n_{D}^{20} 1.5143 über (67% d.Th.). Nach 4stdg. Kochen mit 32g KOH in 250ccm Methanol und 50ccm Wasser wurde in Wasser gegossen und mit Salzsäure-Benzol aufgearbeitet, wobei sich einige g Adipinsäure ausschieden. Beim Einengen der Benzollösung kristallisierten 61g Ketosäure in noch blaßgefärbten Spießen. Nach Umlösen aus Cyclohexan Schmp. 44.5–45°.



ε-(o-Tolyl)-capronsäure: 29.5g *Ketosäure* wurden mit 25ccm 80-proz. Hydrazinhydrat und 175g Diäthylenglykol 12 Stdn. auf 135° erwärmt. Nach Erkalten wurde mit 35g KOH versetzt und am absteigenden Kühler im Wasserstrahlvakuum langsam bis 140° Badtemp. erhitzt. Während des 3stdg. Erhitzens auf 185° entwich die Hauptmenge des Stickstoffs; innerhalb von 3 Stdn. bei 220–230° wurde die Reaktion vervollständigt. Die erkalte Lösung wurde in 500ccm Eiswasser eingegossen und mit Salzsäure-Benzol aufgearbeitet. Bei 169–172°/0.4 Torr gingen 19g eines hellgelben Öls über, das im Kühlschrank zu einem Kristallkuchen vom Schmp. 36–37° erstarnte (70% d.Th.). Umlösen aus Petroläther steigerte den Schmp. nicht. Ein frisch destilliertes Präparat wurde analysiert.



ε-(o-Tolyl)-capronsäure-chlorid: Mit Thionylchlorid bereitet; Sdp.₁₁ 163–164.5°.

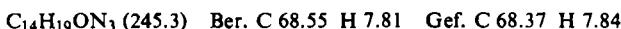
Ringschluß zu VI: 60g Säurechlorid in 2.5l Schwefelkohlenstoff wurden innerhalb von 150 Stdn. in die gerührte Suspension von 200g Aluminiumchlorid in 5l des gleichen Solvens einfließen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung einschließlich des Auskochens der poly-

¹⁷⁾ Diplomarb. H. OERTEL, Universität München 1957.

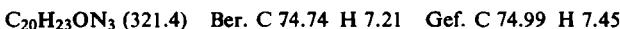
meren Anteile mit Benzol wurde das Ringketon bei 159 – 160°/11 Torr destilliert: 35.2 g = 71 % d. Th. Ein mehrfach destilliertes Präparat wurde analysiert.



Semicarbazon: Das fast quantitativ erhaltene rohe Semicarbazon zeigte ein breites Schmelzintervall, was das Vorliegen von Isomeren, wahrscheinlich geometrischen Isomeren, nahelegt. Häufiges Umlösen aus wenig Äthanol führte zu einer Spitzenfraktion vom Schmp. 192.5 – 194°.



Phenyl-semicarbazone: Dreistündigtes Rückflußkochen von 5.0 g Rohketon mit 7.0 g Phenylsemicarbazid in 90 ccm Methanol und 2.5 ccm Eisessig gab 8.6 g Rohprodukt. Beim Auskochen mit Äthanol blieb das schwerlösliche Isomere zurück (2.6 g); eine kleine Menge wurde aus viel Äthanol umgelöst; Schmp. 210 – 211.5°.

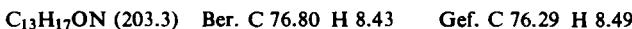


Aus der alkoholischen Mutterlauge kristallisierte nach dem Einengen das in größerer Menge vorhandene, leichter lösliche Isomere, das nach häufigem Umlösen bei 184 – 185.5° schmolz.

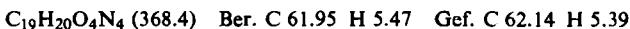


Die Phenyl-semicarbazone eignen sich besser zur Identifikation als zur Reinigung. Das mit starker Schwefelsäure freigesetzte Keton wies einen geringen Stickstoffgehalt auf und gab keine besseren Analysenwerte (Gef. C 82.10, 82.24; H 8.52, 8.76) als das nur durch Destillation gereinigte Rohketon. Die UV- und IR-Spektren der aus den geometrisch-isomeren Phenyl-semicarbazonen freigesetzten Ketone stimmten unter sich und mit dem des destillierten Rohketons innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Das **Oxim**, mit KOH in 80-proz. Alkohol bereitet, schmolz nach mehrfachem Umlösen aus Methanol bei 129 – 130.5°.



2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Das Rohketon gab mit dem schwefelsauren Reagenz 80 % d. Th. eines bei 164 – 165° schmelzenden Rohkristallisats. Nach Umlösen aus Essigester-Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 168.5 – 169°.



6'-Methyl-1,2-benzo-cyclooctenol-(3): Quantitativ aus dem Keton mit Lithiumaluminiumhydrid. Schmp. 78 – 79°.



Isoxim: Das Oxim wurde in Pyridin mit Benzolsulfochlorid umgesetzt, wie S. 1953 beschrieben. Das in 35 % d. Th. anfallende Lactam schmolz nach Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 140 – 141°; farblose Nadeln.



Daß bei der Beckmann-Umlagerung der Arylrest gewandert ist, zeigt die Kupplungsfähigkeit nach Ringöffnung mit heißer konz. Salzsäure und Diazotierung.

Oxydation: 0.40 g Keton wurden in 20 ccm Pyridin + 2 ccm 2n NaOH mit 3 g Kaliumpermanganat 8 Stdn. bei 90 – 100° oxydiert. Nach Verdrängen des Pyridins gegen Wasser, Reduktion des Mangandioxyds mit SO₂ und Perforation mit Äther wurden 0.31 g nahezu farbloser **Benzol-tricarbonsäure-(1,2,3)** isoliert, die bei 188 – 189° unter Anhydrisierung schmolz. Der mit Diazomethan bereitete Methylester schmolz nach Umlösen aus Methanol bei 100.5 bis 101.5° und gab in der Mischung mit authent. **Hemimellitsäure-trimethylester** keine Depression.

*5'-Methyl-1,2-benzo-cycloocten-(1)-on-(3) (V, n=8)*¹⁸⁾

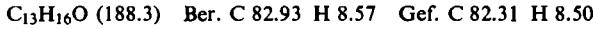
δ-[m-Tolyl]-valeriansäure: Die Organocadmiumverbindung aus 0.43 Mol *m-Brom-toluol* wurde mit 0.50 Mol *Adipinsäure-äthylester-chlorid* wie oben umgesetzt. Nach der Verseifung wurden 50% d.Th. an *m-Tolyl-valeriansäure* vom Sdp._{0.6} 193–196° erhalten. Nach Umlösen aus Cyclohexan Schmp. 79–80°.

ε-[m-Tolyl]-n-capronsäure: Die WOLFF-KISHNER-Reduktion in Diäthylenglykol lieferte 90% d.Th. an der bei 144–148°/0.8 Torr siedenden Säure. Nach zweimaligem Fraktionieren lag der Schmp. bei 27.5–28.5°.

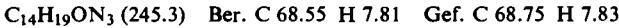


ε-[m-Tolyl]-n-capronsäure-chlorid: Das mit reinem Thionylchlorid bereitete Säurechlorid siedete bei 118–122°/0.6 Torr. Ausb. 85% d.Th.

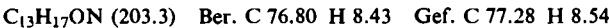
Cyclisierung zu V, n = 8: 18.5 g Säurechlorid in 1/ Schwerkohlenstoff ließ man innerhalb von 32 Stdn. in die gerührte Lösung von 150 g feingepulvertem Aluminiumchlorid in 3/ Schwerkohlenstoff eintropfen. Bei 156–161°/12 Torr gingen 13.1 g des Ringketons über (82% d.Th.). Das Analysenpräparat des flüssigen Ketons wurde über das Semicarbazone gereinigt.



Semicarbazone: Aus Benzol federartige, farblose Kristalle vom Schmp. 169–170°.



Oxim: Aus Petroläther bei 129.5–130.0° schmelzende Nadeln.



2,4-Dinitro-phenylhydrazone: Orangegegelbe Tafeln aus Methanol. Schmp. 88–89°.

*4'-Methyl-1,2-benzo-cycloocten-(1)-on-(3) (IV)*¹⁸⁾

Die Darstellung und Cyclisierung der *ω-[p-Tolyl]-fettsäure-chloride* finden sich in der Mitteil. XII dieser Reihe beschrieben.

*5,5-Dimethyl-1,2-benzo-cyclohepten-(1)-on-(3) (VII, n=7)*¹⁸⁾

*β,β-Dimethyl-γ-benzoyl-buttersäure*¹⁹⁾: Die Lösung von 190 g *β,β-Dimethyl-glutarsäure-anhydrid* (1.34 Mol)²⁰⁾ in 450 ccm thiophenfreiem Benzol wurde unter Außenkühlung mit Eiswasser portionsweise mit 360 g Aluminiumchlorid (2.70 Mol) versetzt, alsdann noch 3 Stdn. bei Raumtemp. und 1 Stde. bei 80° gerührt. Die Aufarbeitung mit Eis und Salzsäure gab nach dem Abdestillieren des Benzols 192 g der bei 162–170°/0.8 Torr übergehenden Ketosäure (65% d.Th.).

β,β-Dimethyl-δ-phenyl-valeriansäure: Die WOLFF-KISHNER-Reduktion von 190 g Ketosäure in 1/ Diglykol mit 140 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat und 140 g KOH lieferte 114 g Säure (64% d.Th.) vom Sdp._{0.8} 147–149°.



Säurechlorid: Mit Thionylchlorid in 92-proz. Ausb.; Sdp._{0.2} 90–92°.

Ringketon VII, n=7: 41.5 g Säurechlorid in 2/ CS₂ wurden innerhalb von 60 Stdn. in 4/ CS₂ mit 200 g AlCl₃ eingetragen. Die übliche Aufarbeitung gab 30 g des bei 147–150°/

¹⁸⁾ Dissertat. V. VOSSIUS, Universität München 1955.

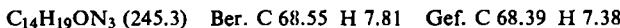
¹⁹⁾ A. ALI, R. D. DESAI, R. F. HUNTER und S. M. M. MUHAMMAD, J. chem. Soc. [London] 1937, 1013.

²⁰⁾ W. H. PERKIN und W. GOODWIN, J. chem. Soc. [London] 69, 1457 [1896].

12 Torr übergehenden Ketons (86 % d. Th.). Der Roh-Schmp. der angenehm pfefferminzartig riechenden Verbindung lag bei 51—52°. Nach Reinigung über das Semicarbazon schmolz das Keton bei 54.5—55°.



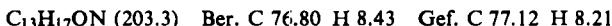
Semicarbazone: Das zunächst ölig anfallende Derivat kristallisierte beim Anreiben mit Petroläther. Die geometrisch-isomeren Semicarbazone wurden mit siedendem Cyclohexan getrennt. Der heiß lösliche, in der Kälte auskristallisierende Anteil schmolz bei 147—148°.



Das in Cyclohexan unlösliche Semicarbazone kam aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 194.5—195.5°.



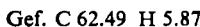
Oxim: Aus Petroläther Nadeln vom Schmp. 118—119°.



2,4-Dinitro-phenylhydrazone: Das in Benzol schwer lösliche, rotorangefarbene Isomere schmolz nach dreimaligem Umlösen aus Benzol bei 218—219°.



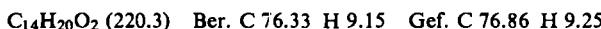
Nach Eindampfen der benzol. Mutterlauge wurde mit sied. Petroläther (40—60°) digeriert, wobei der Rest des roten Isomeren ungelöst blieb. Die orangegelben Nadeln des leichter löslichen Isomeren schmolzen nach Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 157—158°.



6.6-Dimethyl-1,2-benzo-cycloocten-(1)-on-(3) (VII, n=8)¹⁸⁾

3,3-Dimethyl-5-phenyl-pentanol-(1): 66 g β,β -Dimethyl- δ -phenyl-valeriansäure-methylester (Sdp. 0.5 112—120°) (0.30 Mol) wurden mit 0.2 Mol Lithiumaluminiumhydrid in Äther reduziert. Die Aufarbeitung mit Eiswasser und Schwefelsäure gab 54 g des bei 127—129°/0.6 Torr übergehenden Carbinols (94 % d. Th.).

γ,γ -Dimethyl- ϵ -phenyl-capronsäure: Der oben erhaltene Alkohol wurde mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rotem Phosphor in das Bromid übergeführt: Sdp. 0.8 129—130°; Ausb. 85 % d. Th. 66 g Bromid wurden mit 32 g Kaliumcyanid in 300 ccm 80-proz. Alkohol in der Siedehitze umgesetzt. Anschließend wurde das rohe Cyanid durch 5 stdg. Kochen mit dem Gemisch gleicher Volumina konz. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser verseift: 35 g der flüssigen Carbonsäure vom Sdp. 0.5 152—153° (70 % d. Th.).



γ,γ -Dimethyl- ϵ -phenyl-capronsäure-chlorid: Sdp. 12 160—163°.

Cyclisierung zu VII, n=8: 11 g Säurechlorid in 550 ccm Schwefelkohlenstoff ließ man in der Verdünnungsapparatur während 24 Stdn. in die Suspension von 100 g AlCl_3 in 3 l Schwefelkohlenstoff eintropfen: 7.0 g des flüssigen, bei 150—153°/12 Torr übergehenden Ketons (75 % d. Th.).

Semicarbazon: Aus Benzol-Petroläther feine Nadeln vom Schmp. 190—190.5° (Zers.).



Oxim: 2 Isomere, die in rhombischen Tafeln und hexagonalen Säulen kristallisierten. Nur die ersteren konnten rein erhalten werden; Schmp. 92—93°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazone: Aus Cyclohexan in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 184°.



Zur Ermittlung der Oszillatorenstärken aus UV-Absorptionsbanden¹⁸⁾

Die Bestimmung der Oszillatorenstärke, definiert gemäß¹⁰⁾

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon_v d_v$$

ist mit einigen Willkürakten behaftet, da benachbarte Banden der Lösungsspektren „ineinanderzufließen“ pflegen. Wir haben die Banden des N→V₁-Überganges im Wellenzahlmaßstab aufgetragen und zwischen den beiden begrenzenden Minima ausgeschnitten. Zur Korrektur nach der Eigenabsorption der nichtkonjugierten Benzolabkömmlinge im betreffenden Wellenzahlbereich wurde jeweils die Absorptionsfläche des 1,2-Benzo-cyclooctenon-oxims⁸⁾ abgeschnitten. Die Wägung des Papierstreifens bot die einfachste Möglichkeit der Flächenbestimmung. Für die Daten der Tab., S. 1950, dienten die Ketone I, V und IV, jeweils n=6, als vollkonjugierte Standards. Die in der Tab. aufgeführten Torsionswinkel erheben keinen Anspruch auf Präzision, sondern sind nur das Resultat einer recht groben Näherung.

ROLF HUISGEN, ERICH RAUENBUSCH und GÜNTHER SEIDL

Mittlere Ringe, X¹⁾

REAKTIONEN IN DER REIHE DES 1,2-BENZO-CYCLOOCTENS-(1)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 7. Juni 1957)

Die Reaktionen des Formelschemas S. 1959, welche 3- und 4-Abkömmlinge des genannten Ringsystems erschließen, vollziehen sich ohne Änderung des Kohlenstoffskellets. Die Ringöffnungen des 1,2-Benzo-cyclooctadien-(1,3)-oxyds werden in Ablauf und Richtung interpretiert. Das 3-Keton I lagert mit Benzo-persäure den Sauerstoff zwischen Carbonylgruppe und aromatischem Kern ein.

In vorausgehenden Arbeiten wurde die sterische Mesomeriehinderung in 1,2-Benzo-cycloocten-(1)-on-(3) (I) und Derivaten beschrieben¹⁻³⁾. Es bot nun Interesse festzustellen, wie weit die verantwortliche „Mittlere-Ring-Torsion“ auch die Umsetzungen in diesem Ringsystem beeinflußt. Das Studium von Solvolyse-Phänomenen in der 1,2-Benzo-cyclen-(1)-Reihe machte überdies die Bereitung von Ausgangs- und Vergleichspräparaten erforderlich.

Das 1,2-Benzo-cyclooctadien-(1,3) (III) wurde früher durch Thermolyse des 1,2-Benzo-cyclooctenyl-(3)-ammoniumchlorids bereitet³⁾. Bequemer ist die Dehydratisierung des Carbinols II, das nahezu quantitativ aus I mit Lithiummalanat erhalten wird. Die mit Natriumhydrogensulfat, Oxalsäure oder am vorteilhaftesten mit Poly-

¹⁾ IX. Mitteil.: R. HUISGEN, I. UGI, E. RAUENBUSCH, V. VOSSIUS und H. OERTEL, Chem. Ber. 90, 1946 [1957], vorstehend.

²⁾ R. HUISGEN und W. RAPP, Chem. Ber. 85, 826 [1952].

³⁾ R. HUISGEN, W. RAPP, I. UGI, H. WALZ und E. MERGENTHALER, Liebigs Ann. Chem. 586, 1 [1954].