

Zur Ermittlung der Oszillatorenstärken aus UV-Absorptionsbanden¹⁸⁾

Die Bestimmung der Oszillatorenstärke, definiert gemäß¹⁰⁾

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon_{\nu} d\nu$$

ist mit einigen Willkürakten behaftet, da benachbarte Banden der Lösungsspektren „ineinanderzufließen“ pflegen. Wir haben die Banden des $N \rightarrow V_1$ -Überganges im Wellenzahlmaßstab aufgetragen und zwischen den beiden begrenzenden Minima ausgeschnitten. Zur Korrektur nach der Eigenabsorption der nichtkonjugierten Benzolabkömmlinge im betreffenden Wellenzahlenbereich wurde jeweils die Absorptionsfläche des 1.2-Benzo-cyclooctenonoxims⁸⁾ 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 Kohlenstoffskeletts. Die Ringöffnungen des 1.2-Benzo-cyclooctadien-(1.3)-oxyds werden in Ablauf und Richtung interpretiert. Das 3-Keton I lagert mit Benzopersäure 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 Solvolysen-Phänomenen in der 1.2-Benzo-cycloocten-(1)-Reihe machte überdies die Bereitung von Ausgangs- und Vergleichspräparaten erforderlich.

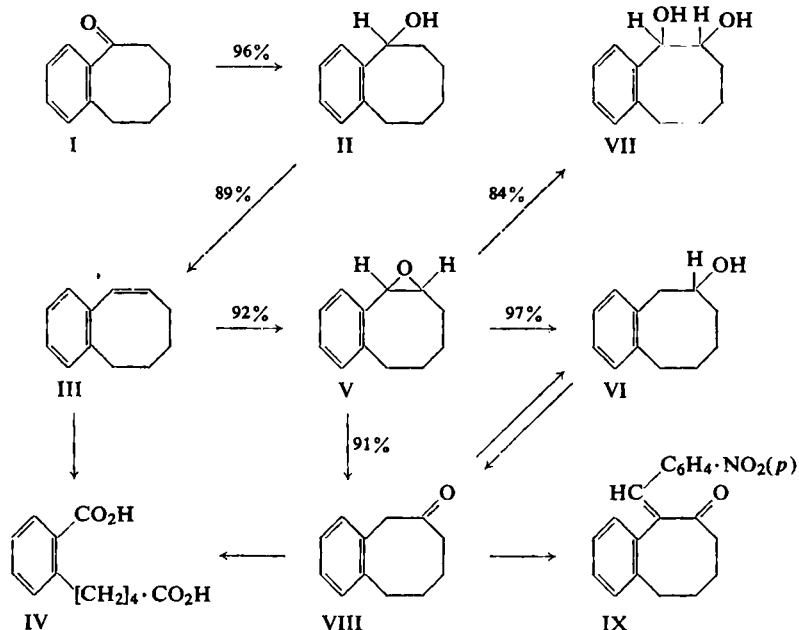
Das 1.2-Benzo-cyclooctadien-(1.3) (III) wurde früher durch Thermolyse des 1.2-Benzo-cyclooctenyl-(3)-ammoniumchlorids bereitet³⁾. Bequemer ist die Dehydratisierung des Carbinols II, das nahezu quantitativ aus I mit Lithiumalanat erhalten wird. Die mit Natriumhydrogensulfat, Oxalsäure oder am vorteilhaftesten mit Poly-

¹⁾ IX. Mittell.: 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].

phosphorsäure bei 100° bereiteten Präparate des Olefins III erwiesen sich in UV- und IR-Spektren als identisch. Daß die Behandlung mit sauren Katalysatoren nicht von einer Skelettänderung begleitet ist, zeigt die Permanganat-Oxydation zur δ -[*o*-Carboxy-phenyl]-valeriansäure (IV). Ein Vergleichspräparat dieser Säure wurde aus 1.2-Benzo-suberon über das Isoxim durch saure Hydrolyse des Lactamringes, Diazotierung und Sandmeyer-Reaktion mit Cyanid sowie anschließende Verseifung des Nitrils erhalten.



In III ist die olefinische Doppelbindung aus der Kernebene herausgedreht. Das UV-Maximum bei 239m μ mit $\epsilon = 9700$ zeigt im Vergleich mit dem 1.2-Benzocycloheptadien-(1.3) (Banden-Maximum bei 254m μ mit $\epsilon = 14600$) bereits ein erhebliches Fortschreiten der sterischen Mesomeriehinderung.

Die Einwirkung von Perbenzoesäure auf III führt glatt zum Epoxyd V, dessen Resistenz gegenüber Alkoholat und Hydroxyl-Anion beachtlich ist. Ohne Schwierigkeit vollzieht sich dagegen die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum 1.2-Benzocycloocten-(1)-ol-(4) (VI); eine hydrierende Ringöffnung zu II ist nicht nachweisbar. Wenn man die reduktive Spaltung des Epoxydringes als S_N2-Prozeß betrachtet, entspricht die Bildung von VI der Erwartung für die bevorzugte Substitution in der Benzylstellung. Allerdings scheint das Zusammenspiel der Substituenteneffekte bei der Reduktion mit komplexen Hydriden komplizierter zu sein⁴⁾; z.B. gibt Styroloxyd α -Phenyl-äthanol.

4) R. F. NYSTROM und W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 70, 3738 [1948]; L. W. TREVOY und W. G. BROWN, ebenda 71, 1675 [1949]; A. FELDSTEIN und C. A. VAN DER WERF, ebenda 76, 1626 [1954]; R. FUCHS und C. A. VAN DER WERF, ebenda 76, 1631 [1954]; E. L. ELIEL und D. W. DELMONTE, ebenda 78, 3226 [1956].

Mit Perameisensäure wird III in das Gemisch zweier isomerer Diöle übergeführt, die sich beide durch positiven Perjodsäure-Test als α -Glykole erweisen; es dürfte sich um die *cis-trans*-isomeren *Diöle VII* handeln. Unsere Vermutung, daß die normale *trans*-Solvolyse des Epoxyds von einer Reaktion über das Phenonium-Ion begleitet wird⁵⁾, erwies sich nicht als zwingend. Sowohl 1-Phenyl-cyclohexen-oxyd als auch Inden-oxyd geben bei der säurekatalysierten Hydrolyse ebenfalls *cis*- und *trans*-Diöle⁶⁾, während die Epoxyde ohne nachbarständiges Phenyl streng nach dem *trans*-Schema reagieren. Auch das 1,2-Dihydronaphthalin-oxyd liefert nach unserer Erfahrung die stereoisomeren Diöle in vergleichbaren Quantitäten. Die einfachste Deutung liegt in einer Ringöffnung des Epoxyd-Protonaddukts zum Carbonium-Ion des Benzyltyps, dem dann die beiden sterischen Möglichkeiten der Vereinigung mit dem Solvens zur Verfügung stehen.

Mit dem für die Isomerisierung von Epoxyden bewährten Magnesiumbromid⁷⁾ gelingt die Überführung von V in eine Carbonylverbindung, die nicht mit I identisch ist, wie der Vergleich der Derivate lehrt. Es muß sich um 1,2-Benzo-cyclooctenon-(4) (VIII) handeln, da die Oxydation mit Chromsäure zur Dicarbonsäure IV führt. Auch die Lichtabsorption zeigt, daß kein aromatisches Keton vorliegt. Die Reduktion zum Carbinol VI und dessen Oxydation zurück zum Keton VIII sichern die konstitutionellen Beziehungen des Formelschemas. Dem Kondensationsprodukt des Ketons mit *p*-Nitrobenzaldehyd teilen wir die Formel IX zu.

Obwohl bei der Isomerisierung des Epoxyds die Hydrid- oder Alkylwanderung möglicherweise synchron mit der Ringöffnung stattfindet, erlaubt die relative Ionisationsneigung der beiden CO-Bindungen des Oxydringes erfahrungsgemäß eine richtige Voraussage des Reaktionsablaufs⁸⁾. Auch hier diktiert also die geschwächte Benzylmesomerie des 1,2-Benzo-cyclenyl-(3)-carbonium-Ions die eindeutige Richtung der Isomerisierung von V nach VIII. Eine Analogie bietet die Bildung von β -Indanon bei der Umsetzung des Inden-oxyds mit Magnesiumbromid⁹⁾.

Bei der Reaktion von α -Tetralon mit Diazomethan isolierte R. B. THOMPSON¹⁰⁾ in geringer Ausbeute ein Keton, das als β -Keton der 1,2-Benzo-cycloocten-Reihe angesprochen wurde. Da nunmehr alle drei Ketone dieser Reihe bekannt sind, kann die mit diesem nicht übereinstimmende Carbonylverbindung von THOMPSON kein Benzo-cyclooctenon sein.

⁵⁾ Das Tosylat von VI bildet bei der Solvolyse ungemein leicht das Phenonium-Ion; vgl. Dissertat. E. RAUENBUSCH, Univ. München 1955.

⁶⁾ J. BÖSEKEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47**, 683 [1928]. Bei einigen Oxyden wurde gar eine saure Solvolyse unter anschließender Konfigurationserhaltung (*cis*-Öffnung) beobachtet: H. H. WASSERMAN und N. E. AUBREY, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1726 [1956]; J. H. BREWSTER, ebenda **78**, 4061 [1956]; D. Y. CURTIN, A. BRADLEY und Y. G. HENDRICKSON, ebenda **78**, 4064 [1956].

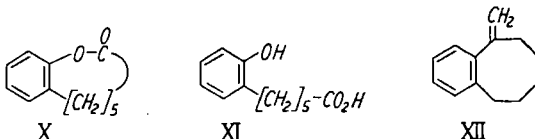
⁷⁾ M. TIFFENEAU und B. TCHOUBAR, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **207**, 918 [1938]; J. PIRSCH, Mh. Chem. **85**, 154 [1954].

⁸⁾ S. WINSTEIN und R. B. HENDERSON in R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, Vol. 1, Verlag J. Wiley, New York 1950, S. 48.

⁹⁾ B. TCHOUBAR, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **214**, 117 [1942]. Ebenso erhielten F. STRAUS und A. ROHRBACHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 40 [1921], aus 1,2-Dihydro-naphthalin-oxyd mit Chlorwasserstoff β -Tetralon.

¹⁰⁾ R. B. THOMPSON, J. Amer. chem. Soc. **66**, 156 [1944].

In einer früheren Arbeit zeigten wir, daß sich die Reaktion des Ketons I mit Stickstoffwasserstoffsäure nach K. F. SCHMIDT unter ausschließlicher Arylwanderung vollzieht¹¹⁾. Eine Ergänzung bietet die Ringerweiterung mit Benzopersäure: In langsamer, aber glatter Umsetzung liefert I das *Benzo-cyclooctenolid* X. Als Ergebnis einer Arylwanderung gibt sich das Lacton X bei der alkalischen Hydrolyse, die zu ϵ -[*o*-Hydroxyphenyl]-capronsäure führt, zu erkennen. Nicht nur die mit der Azokupplung gesicherte Phenolnatur, sondern auch die Identität mit einem aus Nitroso-caprolactam, Phenol und Kaliumcarbonat erhaltenen Präparat¹²⁾ beweist die Formel XI.



Mit Methylmagnesiumjodid liefert das Ringketon I einen olefinischen Kohlenwasserstoff, der zumindest als Hauptbestandteil die Verbindung XII mit exocyclischer Doppelbindung enthält; nur I, nicht aber saure Produkte, sind nach der Permanganat-Oxydation faßbar. Daß 1-Hydroxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin bei der Dehydratisierung vornehmlich 1-Methyl-3.4-dihydro-naphthalin¹³⁾ gibt, ist kein Widerspruch. Mit nur drei trigonalen Gliedern im Achtring weist XII eine geringere, destabilisierende Mittlere-Ring-Torsion auf als das Isomere mit endocyclischer Doppelbindung.

Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der FONDS DER CHEMIE stellten für diese Untersuchung Mittel bereit, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.2-Benzo-cycloocten-(1)-ol-(3) (II)

Die Reduktion des reinen *Ketons I* mit Lithiumaluminiumhydrid²⁾ gab bei größeren Ansätzen 96-proz. Ausbeute. Das Rohprodukt kann ohne Destillation aus Petroläther umgelöst werden. Schmp. 78.5–79°.

3.5-Dinitro-benzoat: Der Ester, mit dem Säurechlorid in Pyridin erhalten, schmilzt nach Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan bei 174–175°.

$C_{19}H_{18}O_6N_2$ (370.3) Ber. C 61.61 H 4.90 Gef. C 61.48 H 4.85

Azoat: Das Carbinol wurde mit 1.5 Äquiv. Azobenzol-*p*-carbonsäurechlorid¹⁴⁾ in reinem Pyridin 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit dem vierfachen Volumen Benzol verdünnt; von einer kurzen Säule mit neutralem Aluminiumoxyd wurde der Reagenz-Überschuß und die freie Carbonsäure zurückgehalten, während der Ester mit Benzol + 5% Pyridin leicht eluierbar ist. Aus Ligroin rote Nadeln vom Schmp. 140–141°. Ausb. 87% d. Th.

¹¹⁾ R. HUISGEN, I. UGI, H. BRADE und E. RAUENBUSCH, Liebigs Ann. Chem. **586**, 30 [1954].

¹²⁾ R. HUISGEN und J. REINERTSHOFER, Liebigs Ann. Chem. **575**, 174 [1952].

¹³⁾ K. v. AUWERS, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 151 [1925]; G. SCHROETER, ebenda **58**, 713 [1925].

¹⁴⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 711, 712.

1.2-Benzocyclooctadien-(1.3) (III)

Dehydratisierung des Carbinols II: 70 g II wurden mit 100 g Polyphosphorsäure, aus gleichen Gewichtsteilen sirupöser Phosphorsäure und Diphosphorpentoxid bereitet, verrührt und im Wasserstrahlvakuum langsam erhitzt. Die Hauptmenge des Diens ging bei 104–110° über; letzte Reste wurden bei 2 Torr übergetrieben. Die Rektifikation lieferte von 107–109°/11 Torr 56 g Dien (89 % d. Th.), n_D^{25} 1.5659. Die Bromtitration in Eisessig entsprach 99.5 % des Wertes einer Doppelbindung. Maleinsäure-anhydrid wurde bei 100° nicht addiert; auch mit Phenylazid trat keine Reaktion ein.

Beim Erhitzen von 1.02 g II mit 4.5 g Natriumhydrogensulfat auf 150° gingen unter 10 Torr 77 % d. Th. an Dien über mit n_D^{25} 1.5658. Die Dehydratisierung mit Oxalsäure beim Erwärmen bis 200° ist mit 41 % Ausb. weniger ergiebig.

Aus 1.2-Benzocyclooctenyl-bromid-(3) mit Trimethylamin: 5.05 g II wurden mit 2 ccml Phosphortribromid in 10 ccml Tetrachlorkohlenstoff über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Nach Hydrolyse wurde in Äther aufgenommen; i. Hochvak. gingen bei 110–120° 6.03 g Bromid (88 % d. Th.) über. 1.77 g des 3-Bromids wurden in 10 ccml Tetrahydrofuran mit 2.5 ccml 33-proz. wäßrigem Trimethylamin im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Aufarbeitung mit verd. Salzsäure/Äther ergab 0.26 g Dien vom Sdp.₁₂ 110–120° und n_D^{25} 1.5658. Alle Dienpräparate erwiesen sich als spektral identisch.

Oxydation: 1.27 g Dien III wurden in 80 ccml stabilisiertem Aceton mit 5.70 g gepulv. Kaliumpermanganat unter gelegentlichem Schütteln 5 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Die Oxydation verläuft erheblich langsamer als die des 1.2-Dihydro-naphthalins. Die Aufarbeitung mit wäßr. schwefeliger Säure und Äther gab 0.77 g δ -[*o*-Carboxy-phenyl]-valeriansäure (IV) (43 % d. Th.). Aus Benzol unter Zusatz von wenig Aceton kristallisierte die Säure in Nadelbüscheln vom Schmp. 146–146.5°.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.65 H 6.47

20.5 mg Säure verbrauchen gegen Phenolphthalein 1.90 ccml n_{10} NaOH (101.5 %). In Schmp. und Misch-Schmp. identisch mit einem authent. Präparat.

Zur Darstellung des Vergleichspräparats wurde Benzosuberon-isoxim¹¹⁾ durch 5 Stdg. Rückflußkochen mit starker Salzsäure hydrolysiert, nach dem Abziehen der Säure i. Vak. in heißem Wasser aufgenommen und mit Kohle gereinigt. Beim Erkalten kristallisierte das δ -[*o*-Amino-phenyl]-valeriansäure-hydrochlorid in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 183–184°. Die Diazotierung und Behandlung mit Kupfer(I)-cyanid gab die *o*-Cyan-Verbindung, die anschließend in Eisessig, Schwefelsäure und Wasser hydrolysiert wurde.

1.2-Benzocyclooctadien-(1.3)-oxyd (V)

Bei der Reaktion von 3 mMol III mit 6 mMol Benzopersäure in 60 ccml Benzol bei 4° war nach 5 Stdn. die Hälfte des Diens verbraucht, wie die Verfolgung mit jodometrischer Titration ergab.

45.5 g Benzocyclooctadien (288 mMol) wurden mit 305 mMol Benzopersäure in 780 ccml Chloroform im Kühlschrank behandelt; nach 48 Stdn. hatten 289 mMol Persäure reagiert. Nach Ausziehen mit Natriumcarbonatlösung und Waschen mit Wasser wurde das Lösungsmittel entfernt. Bei 95–99°/0.03 Torr gingen 49 g Epoxyd über; zur Entfernung einer geringen Menge Methylbenzoat wurde noch einmal fraktioniert: 46 g farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp._{0.5} 109–112° und n_D^{25} 1.5503. Ausb. 92 % d. Th.

$C_{12}H_{14}O$ (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10 Gef. C 82.62 H 8.04

Nach 6 Stdn. Rückflußkochen mit methanol. Kalilauge und nach Erhitzen mit Natrium-methylat in Methanol auf 120° war noch keine Reaktion eingetreten.

1.2-Benzocycloocten-(1)-ol-(4) (VI)

44 g 1.2-Benzocyclooctadien-oxyd (252 mMol) wurden in 300 ccm absol. Äther mit 95 ccm einer 0.85 *m* Lithiumaluminiumhydrid-Lösung 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Behandeln mit verd. Schwefelsäure und Abziehen des Solvens gingen bei 100–130°/0.1 Torr 44 g eines farblosen Öls über, dessen erste Anteile deutlich weniger viscos waren als die Hauptfraktion; vermutlich handelt es sich um einen Rest des Epoxyds. Die Reinigung gelang leicht über das kristallisierte 3.5-Dinitrobenzoat; die Fähdung nach dem Dinitrobenzoat von II war vergebens. Nach der Verseifung des Esters mit 5-proz. methanolischer Kalilauge wurde das Carbinol als farbloses, viscoses Öl vom Sdp._{0.01} 104–108° und n_D^{25} 1.5573 erhalten.

C₁₂H₁₆O (176.2) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 82.20, 81.97 H 9.21, 8.83

3.5-Dinitrobenzoat: Nach Umsetzung mit dem Säurechlorid in Pyridin wurde der Ester aus Cyclohexan oder aus Petroläther/Aceton in farblosen Nadelbüscheln vom Schmp. 123.5 bis 124° erhalten.

C₁₉H₁₈O₆N₂ (370.3) Ber. C 61.61 H 4.90 Gef. C 61.67, 61.78 H 5.05, 4.76

Azobenzol-*p*-urethan: Um die Reinheit der hier sowie bei Tosylat-Solvolysen anfallenden Carbinole chromatographisch prüfen zu können, bedienten wir uns verschiedener farbiger Derivate. Das Azobenzol-*p*-isocyanat wurde bereits aus dem Amin mit Phosgen dargestellt¹⁵⁾. Wir überführten das *p*-Phenylazo-benzoylchlorid nach der für die *m*-Verbindung beschriebenen Methode¹⁶⁾ in das *p*-Phenylazo-benzazid: Rote Nadeln vom Schmp. 118.5–119° (96% d. Th.). Rückflußkochen in Toluol lieferte das orangefarbene Isocyanat in 97% Ausbeute. Schmp. 95.5–96° (94–95° 15%).

Nach 3 stdg. Kochen des Carbinols mit 0.9 Äquiv. Reagenz in Benzol wurde das Urethan als orangefarbenes Kristallpulver in 79% Ausb. erhalten. Nach Umlösen aus Aceton/Ligroin Schmp. 118–120°.

Azoat: Rote Nadelbüschel aus Benzol/Ligroin mit Schmp. 154.5–155° (Ausb. 93% d. Th.).

Oxydation zum Keton: Das bei der Behandlung mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig entstandene Rohprodukt wurde oximiert und gab Kristalle, die im Schmp. mit dem Oxim des Ketons VIII (S. 1964) keine Depression lieferten.

Oxydation zur Dicarbonsäure: 180 mg Carbinol gab man tropfenweise zu der siedenden Lösung von 2.5 g Chromsäure in 50 ccm 2*n* H₂SO₄ und kochte 90 Sek.; nach raschem Abkühlen schied sich 152 mg roher δ -[*o*-Carboxy-phenyl]-valeriansäure aus (67% d. Th.). Nach Umlösen aus Benzol Schmp. 145–147°, ohne Depression mit dem Präparat von S. 1962.

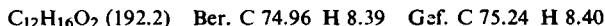
1.2-Benzocycloocten-(1)-diol-(3.4) (VII)

1.0 g 1.2-Benzocyclooctadien-(1.3) wurde mit 6 ccm 90-proz. Ameisensäure und 3 ccm Perhydrol (30%) unter Schütteln langsam auf 55° erhitzt, wobei die Lösung homogen wurde. Tags darauf wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, 1 Stde. mit verd. methanol. Kalilauge gekocht, in Wasser gegossen und in Chloroform aufgenommen. Nach Waschen mit Natriumcarbonatlösung und Wasser, Abziehen des Solvens und Kristallisation aus Cyclohexan erhielt man 1.02 g vom Schmp. 85–112° (84% d. Th.).

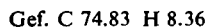
¹⁵⁾ L. C. RAIFORD und H. B. FREYERMUTH, J. org. Chemistry 8, 230 [1943].

¹⁶⁾ P. A. S. SMITH, Org. Reactions III, 337, 387 [1946].

Umlösen aus Alkohol/Wasser ermöglichte eine Trennung der beiden Komponenten. Das höher schmelzende Diol (Schmp. 151—151.5°) kristallisierte in feinen Nadeln und reduzierte Perjodsäure¹⁷⁾.



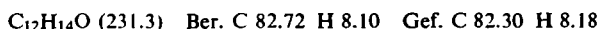
Das leichter lösliche Diol kam aus Cyclohexan/Petroläther in farblosen Prismen vom Schmp. 93—94° und gab ebenfalls positiven Perjodsäure-Test.



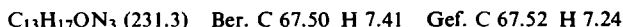
Oxydation des 1.2-Dihydro-naphthalins mit Perameisensäure: Sowohl die Entbromung des 1.2-Dibrom-tetralins¹⁸⁾ als auch die Pyrolyse des α -Tetralol-phenylurethans¹⁹⁾ gab reine Dialinpräparate mit Schmp. —7 bis —6° und 98% Doppelbindungsgehalt bei der Bromtitration. 2.6 g 1.2-Dialin wurden mit 26ccm 98-proz. Ameisensäure und 2.6ccm Perhydrol oxydiert und wie oben aufgearbeitet. Die isomeren Diole unterschieden sich in ihrer Verteilung zwischen Wasser und Benzol, was ihre Trennung ermöglicht. Die Isomeren traten in gleicher Größenordnung auf und stimmten in den physikalischen Daten mit den Literaturangaben²⁰⁾ überein. Die simultan ablaufende Polymerisation des Dialins verminderte die Ausbeute an den Glykolen.

1.2-Benzo-cycloocten-(1)-on-(4) (VIII)

Das *Magnesiumbromid-ätherat* wurde durch langsamen Zusatz von 17.8 g Äthylbromid zu 2.43 g Magnesiumspänen in 50ccm absol. Äther bereitete. Nach Zugabe von 10.0 g des *Epoxyds V* in 50ccm absol. Äther wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Äther abdestilliert und der hellgraue Rückstand noch 3 Stdn. auf 100° und 1 Stde. unter 10 Torr auf 140° erwärmt. Nach Erkalten wurde mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt und in Äther aufgenommen. Bei 105—108°/0.2 Torr gingen 9.04 g des Ketons über. Nach Hydrolyse des Semicarbazons mit 20-proz. Schwefelsäure zeigte das Keton n_D^{25} 1.5522.



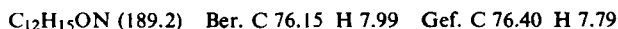
Semicarbazon: Das aus dem Rohketon in 80% Ausb. erhaltene Derivat kam aus Benzol in rechteckigen Prismen vom Schmp. 177.5—178°.



Die Mischung mit dem Semicarbazon des 3-Ketons I (170°) wie seine deutliche Erniedrigung des Schmp. auf (146—167°).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Die gelbe Verbindung erwies sich beim Aufziehen an der Aluminiumoxyd-Säule als einheitlich. Schmp. 151—151.5°.

Oxim: Die Behandlung mit Hydroxylamin-hydrochlorid und NaHCO_3 in sied. Äthanol lieferte feine Nadeln, die nach Umlösen aus verd. Methanol oder aus Cyclohexan bei 129.5 bis 130° schmolzen.



Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid gab ein bei 110—120°/0.3 Torr übergehendes Öl, das als 3.5-Dinitro-benzoat identifiziert wurde. Nach Umlösen aus Cyclohexan Schmp. 123.5—124°, ohne Depression mit 1.2-Benzo-cyclooctenol-(4)-dinitro-benzoat von S. 1963.

¹⁷⁾ R.L. SHRINER, R.C. FUSON und D.Y. CURTIN, *Systematic Identification of Organic Compounds*, Verlag J. Wiley, New York 1956, S. 129.

¹⁸⁾ J. v. BRAUN und G. KIRSCHBAUM, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **54**, 597 [1921].

¹⁹⁾ F. STRAUS und A. ROHRBACHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **54**, 57 [1921].

²⁰⁾ J. BÖSEKEN und H. G. DERX, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **40**, 519 [1921]; H. G. DERX, *ebenda* **41**, 312 [1922].

1.2-Benzo-3-[p-nitro-benzal]-cyclooctenon-(4) (IX): Bei der Kondensation mit *p*-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von KOH in Methanol erhalten, kristallisierte die Verbindung aus Cyclohexan in hellgelben Stäbchen vom Schmp. 134.5–135°.

$C_{19}H_{17}O_3N$ (307.3) Ber. C 74.25 H 5.57 Gef. C 74.59 H 5.53

Oxydation: Mit Permanganat nur schwer zu reinigende Produkte. 180 mg Keton wurden, wie S. 1963 für VI beschrieben, mit Chromsäure in siedender, wäßriger Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Min. behandelt. 159 mg rohe *Dicarbonsäure IV*, die nach Umlösen aus Benzol bei 146–147° schmolz.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 65.13 H 6.42

1.2-Benzo-cycloocten-(1)-olid-(3.4) (X)

Nach 10tägiger Einwirkung von 15 mmol *Perbenzoesäure* auf 2.0 g des Ketons I (11.5 mmol) in Benzol bei Raumtemp. unter Lichtabschluß enthielt die Lösung nur noch 2 mmol *Per-säure*. Nach Ausziehen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Waschen wurde destilliert: Bei 120–130°/0.1 Torr gingen 1.58 g *Lacton* als blaßgelbes Öl über (72% d. Th.).

Hydrazinolyse: Das Lacton löste sich in 80-proz. *Hydrazinhydrat* beim Erwärmen auf dem Wasserbad. Der abgeschiedene Kristallbrei wurde aus verd. Alkohol zu feinen Nadeln vom Schmp. 150–150.5° umgelöst.

$C_{12}H_{18}O_2N_2$ (222.3) Ber. C 64.84 H 8.16 Gef. C 65.16 H 7.95

Das Produkt gab keine Depression mit dem bei 152.5–154.5° schmelzenden ϵ -[*o*-Hydroxy-phenyl]-capronsäure-hydrazid¹²⁾.

Hydrolyse: Nach 2stdg. Kochen mit 10-proz. methanolischer Kalilauge wurde mit Kohle entfärbt und angesäuert. Die ölige Säure kristallisierte nach mehrtägigem Aufbewahren und wurde aus Benzol/Petroläther (50–60°) zu in Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmp. 89–90° umgelöst. Keine Depression mit dem authent., bei 90.5–91.5° schmelzenden Präparat¹²⁾ der ϵ -[*o*-Hydroxy-phenyl]-capronsäure (XI).

$C_{12}H_{16}O_3$ (208.2) Ber. C 69.20 H 7.75 Gef. C 69.05 H 7.67

Die Verbindung kuppelt in alkalischem Medium mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid zum roten Farbstoff, gibt dagegen keine Eisenchloridreaktion.

3-Methylen-1.2-benzo-cycloocten-(1) (XII)

10 g *Benzo-cyclooctenon-(3) (I)* wurden in die Grignard-Lösung aus 10 g *Methyljodid* und 2 g Magnesium in 40ccm absol. Äther eingetragen. Nach Aufarbeitung mit 2*n* H₂SO₄ und Waschen wurde destilliert. Bei 111–115°/13 Torr gingen 9.5 g einer farblosen Flüssigkeit von typischem Olefingeruch über (95% d. Th.). n_D^{25} 1.5516.

$C_{13}H_{16}$ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 90.39 H 9.34

Die Oxydation durch 5tägige Einwirkung von Kaliumpermanganat in Aceton gab keine sauren Produkte; der Neutralanteil lieferte das gelbe, bei 176–177.5° schmelzende 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Ketons I (Ausb. 70% d. Th.).

Bei der *katalytischen Hydrierung* in Alkohol in Gegenwart von Palladiumkohle wurde 1 Äquiv. Wasserstoff aufgenommen. Der Kohlenwasserstoff wurde bei 140–150° (Badtemp.)/11 Torr aus dem Mikrokölbchen übergetrieben. n_D^{25} 1.5400.

$C_{13}H_{18}$ (174.3) Ber. C 89.59 H 10.41 Gef. C 89.74 H 9.85