

WILLI ZIEGENBEIN und WOLFRAM LANG

**Eine neue Darstellung von 2-Chlor-cycloalken-(1)-carbonsäuren-(1)
und deren Hydrolyse zu α,ω -Dicarbonsäuren**

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemische Werke Hüls AG

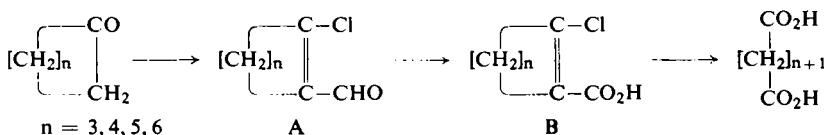
(Eingegangen am 12. August 1960)

Herrn Prof. Dr. Wilhelm Treibs zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

Die aus cyclischen Ketonen mit Dimethylformamid und Phosgen oder Phosphor-oxychlorid zugänglichen 2-Chlor-1-formyl-cycloalkene-(1) (A) werden mit Sauerstoff in guten Ausbeuten zu 2-Chlor-cycloalken-(1)-carbonsäuren-(1) (B) oxydiert, die sich hydrolytisch in α,ω -Dicarbonsäuren spalten lassen.

Substituierte β -Chlor-acroleine und deren Homologe sind in letzter Zeit auf bequemem Wege, mit einfachen Mitteln und in guter Ausbeute zugänglich geworden¹⁻³⁾. Sie sind z. T. wenig beständige und wegen ihrer Struktur als Enolabkömmlinge von 1,3-Ketoaldehyden sehr reaktionsfähige Verbindungen. Über ihre Überführung in 4-, 2,4- und 4,5-substituierte Pyrimidine wurde bereits berichtet^{1,4,5)}.

Nunmehr gelang es uns, die aus Ringketonen gewonnenen 2-Chlor-1-formyl-cycloalkene-(1) der Formel A zu den bisher nur meist umständlich auf anderen Wegen herstellbaren 2-Chlor-cycloalken-(1)-carbonsäuren-(1) (B)⁶⁻⁹⁾ zu oxydieren und aus diesen durch hydrolytische Spaltung α,ω -Dicarbonsäuren herzustellen; denn die Verbindungen B sind als Enolabkömmlinge von 1,3-Ketocarbonsäuren der Säure-spaltung zugänglich.



Die Oxydation der 2-Chlor-1-formyl-cycloalkene-(1) (A) zu den entsprechenden Säuren B verlief am besten in Gegenwart eines aus wasserlöslichen Silbersalzen und

¹⁾ W. ZIEGENBEIN und W. FRANKE, Angew. Chem. **71**, 573 [1959], Dtsch. Bundes-Pat. 1 071 684 v. 20. 12. 57/24. 12. 1959.

²⁾ Y. V. QUNG, P. CADIOT und A. WILLEMART, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **248**, 2356 [1959].

³⁾ Z. ARNOLD und J. ŽEMLIČKA, Proc. chem. Soc. [London] **1958**, 227.

⁴⁾ W. ZIEGENBEIN und W. FRANKE, Angew. Chem. **71**, 628 [1959].

⁵⁾ H. BREDERECK, H. HERLINGER und J. RENNER, Chem. Ber. **93**, 230 [1960]; L. RYLSKI, F. ŠORM und Z. ARNOLD, Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 1667 [1959]; C. A. **53**, 20066 [1959].

⁶⁾ G. HESSE und G. KREHBEL, Liebigs Ann. Chem. **593**, 42 [1955].

⁷⁾ M. MOUSERON und R. JACQUIER, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **226**, 256 [1948]; Bull. Soc. chim. France **1950**, 648.

⁸⁾ M. S. RAPSON und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1540.

⁹⁾ G. HESSE und F. URBANEK, Chem. Ber. **91**, 2733 [1958]; vgl. auch Dissertat. F. URBANEK, S. 45, Univ. Erlangen 1958.

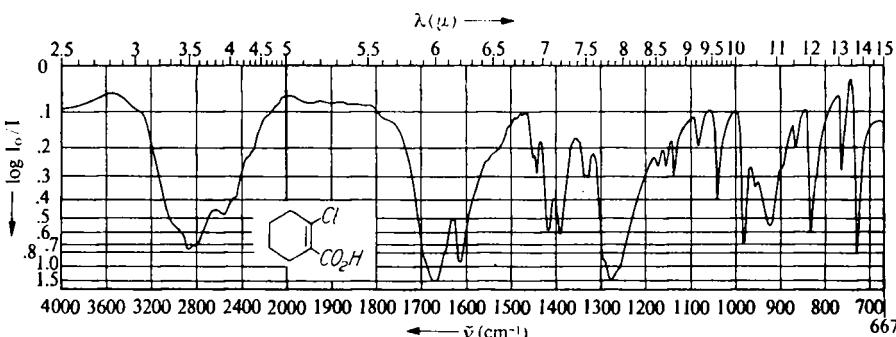
Wasserstoffperoxyd in alkalischem Milieu hergestellten Silberkatalysatoren mit Sauerstoff oder Luft. Die Säurespaltung gelang bei den von uns hergestellten Verbindungen der Formel $B, n = 3, 4$ und 5 , mit $40-50\text{-proz.}$ wäßriger Natrium- oder Kaliumhydroxydlösung in der Siedehitze in guten Ausbeuten, obwohl die Ketonspaltung als Konkurrenzreaktion denkbar wäre. Lediglich die 2-Chlor-cycloocten-(1)-carbonsäure-(1) ($B, n = 6$) erwies sich als ausnehmend schwer hydrolysierbar.

Wir erhielten so aus 2-Chlor-1-formyl-cyclopenten-(1) ($A, n = 3$), das aus Cyclopentanon leicht herstellbar ist, über die in 75% Ausbeute gewonnene 2-Chlor-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) ($B, n = 3$) Adipinsäure ($80\% d. Th.$).

Cyclohexanon lieferte über das in über 80% Ausbeute erhaltene 2-Chlor-1-formyl-cyclohexen-(1) ($A, n = 4$) und die daraus in $80\% d. Th.$ zugängliche 2-Chlor-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) ($B, n = 4$) die Pimelinsäure in 88% Ausbeute.

Während aus der auf anderem Wege hergestellten 2-Brom-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) keine Korksäure (Säurespaltung), sondern nur Suberon (Ketonspaltung) erhalten wurde⁹⁾, ließ sich aus der von uns aus Suberon über das 2-Chlor-1-formyl-cyclohepten-(1) ($A, n = 5$) gewonnenen 2-Chlor-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) ($B, n = 5$) in 70% Ausbeute Korksäure herstellen. Suberon fiel nur in geringer Menge an. Aus Cyclooctanon erhielten wir über die Chlor-formyl-Verbindung $A, n = 6$, die 2-Chlor-cycloocten-(1)-carbonsäure-(1) ($B, n = 6$). Die mit geringem Umsatz erfolgende Spaltung von $B, n = 6$, mit Alkalihydroxyd ergab Azelainsäure in nur mäßiger Ausbeute. Sowohl bei der Oxydation von $A, n = 6$, als auch bei der hydrolytischen Spaltung von $B, n = 6$, erhielten wir Korksäure als Nebenprodukt.

Die Abbild. 1 zeigt das IR-Spektrum der 2-Chlor-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) ($B, n = 4$)¹⁰⁾.



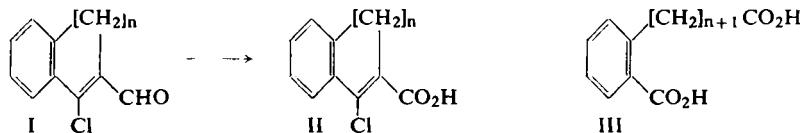
Abbild. 1. IR-Spektrum der 2-Chlor-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) ($B, n = 4$); in KBr

Ein an kondensierter Benzolkern stört die „Chlorformylierung“ der Cyclanone nicht⁴⁾. Auch die Oxydation der Chlor-formyl-Verbindung $I, n = 2$, hergestellt aus Tetralon, gelang unter den gleichen Bedingungen wie für 2-Chlor-1-formyl-cyclohexen-(1). Hingegen ist ein Einfluß des aromatischen Systems auf die Spaltung von II ,

¹⁰⁾ Die IR-Spektren der 2-Chlor-cyclohepten-(1)- und 2-Chlor-cycloocten-(1)-carbonsäure-(1) werden in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“ (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.) veröffentlicht.

$n = 2$, unverkennbar. Unter den zur Spaltung der einfachen 2-Chlor-cycloalken-(1)-carbonsäuren-(1) (B, $n = 3, 4, 5$ und 6) angewendeten Bedingungen oder mit alkoholischer Alkalihydroxydlösung entstand als Hauptprodukt die Naphthoesäure-(2).

Auch W. HÜCKEL und E. GOTTH¹¹⁾ erhielten aus der α -Tetralon- β -carbonsäure mit Natriumhexylat die γ -[2-Carboxy-phenyl]-buttersäure (III, $n = 2$) nur mit 20% Ausbeute neben 1-Hydroxy-naphthoesäure-(2), Tetralin-carbonsäure-(2) und 3,4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2).



Es lag nahe, für die bevorzugte Bildung der Naphthoesäure-(2) die Aromatisierungstendenz des 6-Ringes in II, $n = 2$, zum Naphthalinsystem verantwortlich zu machen. Mit einem Benzolring kondensierte höhergliedrige Ringe sollten demnach der Ring-spaltung zugänglich sein. Zur Untersuchung dieser Frage stellten wir uns aus 1,2-Benzo-cyclohepten-(1)-on-(3) (Benzosuberon) das 3-Chlor-4-formyl-1,2-benzo-cycloheptadien-(1,3) (I, $n = 3$) her, aus dem wir durch Oxydation das 3-Chlor-4-carboxy-1,2-benzo-cycloheptadien-(1,3) (II, $n = 3$) unter den genannten Reaktionsbedingungen gewannen.

Beim Spaltungsversuch mit Alkalihydroxyd erhielten wir aus II, $n = 3$, jedoch auch in diesem Falle nicht die erwartete Dicarbonsäure der Formel III, $n = 3$, sondern eine durch Dehydrohalogenierung aus II, $n = 3$, entstandene, gut kristallisierte Monocarbonsäure $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ (Schmp. 160–161°)¹²⁾. Abbild. 2 zeigt das IR-Spektrum der Säure.

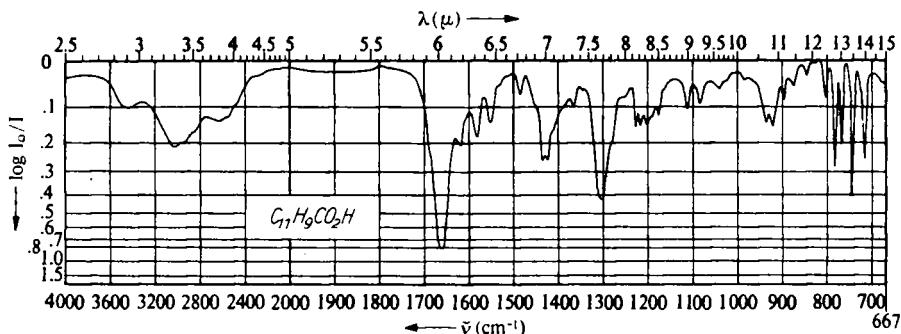


Abbildung 2. IR-Spektrum der Monocarbonsäure $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{CO}_2\text{H}$ (Schmp. 160–161°); in KBr

Da vor allem die einfachen cyclischen Ketone heute nach verschiedenen Verfahren z. T. technisch leicht zugänglich sind, stellt der hier aufgezeigte Weg eine allgemeine

¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1285 [1924].

¹²⁾ Anm. b. d. Korr.: Die Säure dürfte die 1,2-Benzo-cycloheptatrien-(1,3,5)-carbonsäure-(4) darstellen; denn wir erhielten bei der Decarboxylierung mit Kupfer/Kupferchromit in Chinolin bei 215° das bereits von G. WITTIG u. Mitarbb. (Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 [1958]) auf anderem Wege erhaltene 1,2-Benzo-cycloheptatrien-(1,3,5). Siedepunkt, Brechung, UV- und IR-Spektren stimmen mit den dort für diesen Kohlenwasserstoff angegebenen Daten überein. Ausb. 55–60% d. Th.

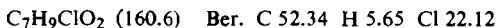
und bequeme Synthese von aliphatischen Dicarbonsäuren dar, zumal so aus Ringketonen mit gerader Anzahl von C-Atomen die nächsthöheren Dicarbonsäuren mit ungerader Zahl von C-Atomen hergestellt werden können.

Herrn Dr. W. FRANKE danken wir für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes förderndes Interesse.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹³⁾

*2-Chlor-1-formyl-cyclohexen-(1) (A, n = 4)*¹⁴⁾: Unter Ausschluß von Feuchtigkeit läßt man zu der Lösung von 97 g Dimethylformamid in 250 ccm Trichloräthylen bei 5 bis 10° 170 g Phosphoroxychlorid unter Röhren zutropfen, danach bei Raumtemperatur die Lösung von 100 g Cyclohexanon in 250 ccm Trichloräthylen. Das Gemisch wird 3 Stdn. unter leichtem Rückfluß (55–60°) gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit einer Lösung von 350 g krist. Natriumacetat in 1200 ccm Wasser, anfangs vorsichtig, zersetzt. Nach Extrahieren mit Trichloräthylen oder Äther wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgetrieben und der Rückstand i. Vak. unter Stickstoff destilliert. Nach einem geringen Vorlauf erhält man bei 65–70/3–4 Torr 122 g (82.5% d. Th.) 2-Chlor-1-formyl-cyclohexen-(1) als farblose Flüssigkeit. Das Produkt wird redestilliert, Sdp.₁₁ 88–90°, n_D^{20} 1.5198. Eine Ausbeute um 80% erhält man, wenn man das Reaktionsprodukt aus Phosgen und Dimethylformamid mit Cyclohexanon nach der für die Darstellung von 2-Chlor-1-formyl-cyclohepten-(1) gegebenen Vorschrift umsetzt.

2-Chlor-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) (B, n = 4): In eine Lösung von 24 g Silbernitrat und 135 ccm Wasser leitet man durch die Achse eines schnell laufenden Rührers einen kräftigen Sauerstoffstrom. Nach allmählichem Zugeben von 20 ccm einer Lösung von 25 g Natriumhydroxyd in 140 ccm Wasser und 6 ccm einer 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung bringt man die Temperatur der Mischung auf 25°. Anschließend wird der Rest dieser Lösung gleichzeitig mit 50 g 2-Chlor-1-formyl-cyclohexen-(1) während einer Stde. zugefügt. Die Temperatur soll während der Oxydation 29° nicht übersteigen. Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und mit Wasser und Äther gewaschen. Er ist für weitere Ansätze verwendbar. Nicht umgesetztes Ausgangsprodukt wird sodann mit Äther extrahiert. Die 2-Chlor-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) wird aus der alkalischen Lösung mit halbkonz. Schwefelsäure ausgefällt und abfiltriert. Sie kann aus Wasser umkristallisiert werden. Durch Extraktion der wäßrigen Phase vervollständigt man die Aufarbeitung. Bei einem Umsatz von 38.6 g (77.2%) erhält man 34 g (80% d. Th.). Schmp. 107–107.5° (aus Wasser, farblose Blättchen).



Gef. C 52.02 H 5.67 Cl 22.00 Mol.-Gew. 160.5 (durch Titration)

Pimelinsäure: Zu 240 ccm auf 146° (Siedetemperatur) erhitzter 50-proz. wäßriger Natriumhydroxydlösung wird die Lösung von 16 g 2-Chlor-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) in 50 ccm Wasser und der zur Lösung erforderlichen Menge Natriumhydroxyd im Laufe von 3 Stdn. zugegeben, wobei die Siedetemperatur auf 132° sinkt. Nach 1 stdg. Kochen läßt man abkühlen, gießt auf Wasser, säuert mit halbkonz. Schwefelsäure an und extrahiert mit Äther. Die nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende rohe Dicarbonsäure kristallisiert man aus

¹³⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

¹⁴⁾ In der unter ³⁾ zitierten Arbeit werden keine Arbeitsvorschriften mitgeteilt. Da wir unter Bedingungen arbeiteten, wie wir sie in der unter ¹⁾ zitierten Mitteilung anwendeten und dabei zumeist höhere Ausbeuten erhielten als die genannten Autoren, teilen wir unsere Arbeitsvorschriften mit.

Wasser um. Man erhält 14.2 g (88.5% d. Th.) *Pimelinsäure*. Schmp. 105.5–106.5°. Der Misch-Schmp. mit authent. Material ist ohne Depression.

2-Chlor-1-formyl-cyclopenten-(1) (*A*, $n = 3$)¹⁴: 314 g *Phosphoroxychlorid* werden unter Röhren und Ausschluß von Feuchtigkeit langsam in eine Lösung von 194 g *Dimethylformamid* in 500 ccm Trichloräthylen gebracht. Dabei wird die Temperatur bei 5–10° gehalten. Man bringt anschließend dazu unter Röhren eine Lösung von 168 g *Cyclopentanon* in 500 ccm Trichloräthylen und erwärmt die Reaktionsmischung unter weiterem guten Röhren während 3 Stdn. auf 55–60°. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (oder nach Röhren über Nacht) wird wie bei der Darstellung von 2-Chlor-1-formyl-cyclohexen-(1) aufgearbeitet. Nach geringem Vorlauf erhält man bei 52–55°/3 Torr 214 g (82% d. Th.) *2-Chlor-1-formyl-cyclopenten-(1)* als farblose Flüssigkeit. Die Substanz wird redestilliert, Sdp.₁ 42–44°, n_D^{20} 1.5145.

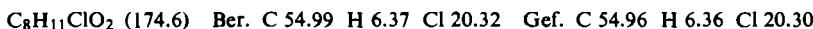
2-Chlor-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) (*B*, $n = 3$): Analog zu der Darstellung der 2-Chlor-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) werden an Stelle von 50 g 2-Chlor-1-formyl-cyclohexen-(1) unter gleichen Bedingungen 45 g *2-Chlor-1-formyl-cyclopenten-(1)* oxydiert. Bei einem Umsatz von 40.3 g (entspr. 89.5%) erhält man 33.7 g (75% d. Th.) *2-Chlor-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)*. Schmp. 114–114.5° (aus Wasser).



Adipinsäure: Die Lösung von 28 g *2-Chlor-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)* in 130 g einer ca. 8-proz. wäßrigen Natriumhydroxydlösung läßt man innerhalb von 4 Stdn. in 690 g siedende 40-proz. wäßrige Natriumhydroxydlösung eintropfen. Die Temperatur sinkt dabei von 147° auf 133–135°. Man kühl ab, gießt in 500 ccm Wasser und säuert mit halbkonz. Schwefelsäure an. Die ausfallende Säure wird abfiltriert, mit dem Rückstand des Ätherauszuges der wäßrigen Phase vereinigt und aus Wasser umkristallisiert. Man erhält 22.5 g (80% d. Th.) *Adipinsäure*. Schmp. 149–150°. Der Misch-Schmp. mit authent. Säure ist ohne Depression.

2-Chlor-1-formyl-cyclohepten-(1) (*A*, $n = 5$)¹⁴: In eine Lösung von 190 g *Dimethylformamid* und 250 ccm Trichloräthylen werden unter Röhren und Feuchtigkeitsausschluß bei 0–5° 115 g *Phosgen* eingeleitet. Zu der sich in farblosen Kristallen ausscheidenden VILSMEIER-Verbindung bringt man allmählich unter Röhren eine Lösung von 112 g *Suberon* in 250 ccm Trichloräthylen. Die Mischung wird unter dauerndem Röhren 2–3 Stdn. auf 55–60° erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird wie bei der Darstellung des 2-Chlor-1-formyl-cyclohexens-(1) aufgearbeitet. Man erhält bei der Destillation i. Vak. unter Stickstoff bei 65–90° (Hauptmenge bei 80–95°) /4 Torr 139 g (87.5% d. Th.) rohes *2-Chlor-1-formyl-cyclohepten-(1)*. Die Redestillation des Rohproduktes liefert bei 74–77°/3 Torr 120 g (73.5% d. Th.) der schon recht reinen Verbindung, Sdp.₁₉ 108–111°, n_D^{20} 1.5215. Die gleiche Ausbeute erhält man, wenn das Reaktionsprodukt aus *Dimethylformamid* und *Phosphoroxychlorid* mit *Suberon* nach der bei der Darstellung des 2-Chlor-1-formyl-cyclohexens-(1) angegebenen Vorschrift umgesetzt wird.

2-Chlor-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) (*B*, $n = 5$): In eine Lösung von 30 g Silbernitrat und 185 ccm Wasser leitet man einen kräftigen Sauerstoffstrom. Man gibt dazu allmählich 30 ccm einer Lösung aus 25 g Natriumhydroxyd, 200 ccm Wasser und 8.5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd und bringt die Temperatur auf 25°. Anschließend wird der Rest dieser Lösung gleichzeitig mit 79.4 g *2-Chlor-1-formyl-cyclohepten-(1)* während 1½ Stdn. zugefügt. Es wird weiter wie bei der Darstellung der 2-Chlor-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) verfahren. Bei einem Umsatz von 31.6 g (entspr. 40%) werden 20.2 g (58% d. Th.) *2-Chlor-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)* erhalten. Schmp. 96° (aus Wasser).



Korksäure: Zu 120 ccm siedender 40-proz. wäßriger Natriumhydroxydlösung lässt man innerhalb 1 Stde. eine Lösung aus 3 g Natriumhydroxyd, 60 ccm Wasser und 6 g 2-Chlor-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1) zutropfen. Man kocht noch 5 Stdn., kühlt ab und extrahiert mit Äther. Nach Verdampfen des Äthers verbleiben 1.0 g (26 % d. Th.) Suberon. Die wäßrige Phase wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 5.6 g als festen Rückstand, der nach Umkristallisation aus Wasser 4.2 g (70 % d. Th.) **Korksäure** liefert. Schmp. und Misch-Schmp. 139 -- 140°.

2-Chlor-1-formyl-cycloocten-(1) (A, n = 6)¹⁴⁾: Die Herstellung und Aufarbeitung erfolgen wie beim 2-Chlor-1-formyl-cyclohexen-(1) (A, n = 4). Aus 126 g Cyclooctanon werden nach 12 g Vorlauf bei 118 -- 128°/15 -- 16 Torr 132 g (76.5 % d. Th.) 2-Chlor-1-formyl-cycloocten-(1) als farblose Flüssigkeit erhalten. Man redestilliert und erhält bei 121 -- 123°/18 Torr 122 g (70.5 % d. Th.), n_D^{20} 1.5240.

2-Chlor-cycloocten-(1)-carbonsäure-(1) (B, n = 6): 50 g des mit Aceton gereinigten Silberkatalysators, dessen Herstellung im Beispiel der 2-Chlor-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) (B, n = 4) beschrieben ist, suspendiert man mit einer Lösung aus 250 ccm Wasser und 50 g Natriumhydroxyd. Durch den kräftig turbinierenden Rührer leitet man bei 27 -- 30° einen raschen Sauerstoffstrom ein und lässt gleichzeitig mit 80.6 g 2-Chlor-1-formyl-cycloocten-(1) eine Lösung aus 20 g Natriumhydroxyd und 20 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd in 120 ccm Wasser innerhalb von 2 Stdn. zutropfen. Man lässt noch 1/2 Stde. reagieren und arbeitet wie im Beispiel der 2-Chlor-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) (B, n = 4) auf. Es werden 47.6 g Ausgangsprodukt zurückgewonnen (Umsatz 40%). Das beim Ansäuern ausfallende Säuregemisch, bestehend aus 2-Chlor-cycloocten-(1)-carbonsäure-(1) und etwas Korksäure, wird mit kaltem Äther und Chloroform digeriert. Die in Äther und Chloroform lösliche 2-Chlor-cycloocten-(1)-carbonsäure-(1) (18.3 g, 51 % d. Th.) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 93 -- 95°. Daneben werden 2.8 g Korksäure (9.4 % d. Th.) erhalten.

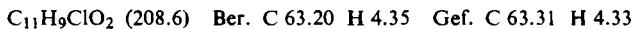
C₉H₁₃ClO₂ (188.6) Ber. C 57.16 H 6.94 Cl 18.78 Säurezahl 297
Gef. C 57.47 H 6.98 Cl 19.00 Säurezahl 298

1-Chlor-2-formyl-3,4-dihydro-naphthalin (I, n = 2): Zu einer Mischung aus 48 g Dimethyl-formamid und 125 ccm Trichloräthylen lässt man bei 5 -- 10° unter gutem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 85 g Phosphoroxychlorid zutropfen. Dazu bringt man allmählich unter Rühren ein Gemisch aus 80 g *α*-Tetralon (76-proz. nach Carbonylzahl) und 125 ccm Trichloräthylen. Anschließend erwärmt man die Reaktionsmischung 2 -- 3 Stdn. auf 55 -- 60°. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur lässt man unter gutem Durchmischen anfangs vorsichtig eine Lösung von 200 g Natriumacetat in 600 ccm Wasser eintropfen. Man extrahiert mit Äther, trocknet über Natriumsulfat, saugt die Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand unter Stickstoff i. Vak. Dabei erhält man von 65 -- 145°/5 Torr 26 g als Vorlauf und bei 145 -- 153°/5 Torr (Hauptmenge bei 150°) 61 g I, n = 2, (entspr. 77 % d. Th.) als schwach gelbes Öl. Man redestilliert und erhält ein Öl, das nach einigem Stehenlassen im Eisschrank kristallisiert. Nach Abdrücken auf Ton (Schmp. 35 -- 37°) und Umkristallisieren aus Äther fällt die Substanz in Form schwach gelber Kristalle an, die bei 37° schmelzen.

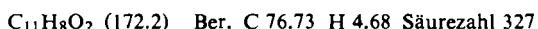
C₁₁H₉ClO (192.6) Ber. C 68.50 H 4.72 Cl 18.42 Carbonylzahl 290
Gef. C 68.37 H 4.96 Cl 18.20 Carbonylzahl 273
Mol.-Gew. 191 (kryoskop. in Dioxan)

1-Chlor-3,4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (II, n = 2): Zu einer vorgelegten Lösung aus 44 g Silbernitrat in 110 ccm Wasser lässt man 25 ccm einer Lösung aus 37 g Natriumhydroxyd, 250 ccm Wasser und 14 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd tropfen. Während man

eine Badtemperatur von 25–30° einhält und einen kräftigen Sauerstoffstrom durch die Achse des Rührers einleitet, lässt man innerhalb von 4 Stdn. den Rest der alkalischen Lösung und eine Lösung von 86 g I, $n = 2$, in 100 ccm Äther eintropfen. Es wird noch 1/2 Stde. nachgeführ. Man extrahiert mit Äther und gewinnt nicht umgesetztes Ausgangsprodukt (55.6 g) zurück. Die wäßrige Phase wird angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers erhält man 24 g II, $n = 2$, als rohes Kristallisat. Umsatz 37.5%, Ausb. 75.5% d. Th. Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser oder Essigester/Petroläther Schmp. 136–137°.

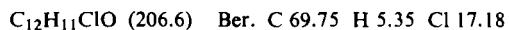


Naphthoësäure-(2): 150 ccm 50-proz. wäßrige Natriumhydroxydlösung und 75 ccm Glykol werden zum Sieden erhitzt. Dazu lässt man während 1 Stde. eine Lösung aus 9 g II, $n = 2$, 75 ccm Wasser und 2 g Natriumhydroxyd tropfen. Man kocht 5 Stdn. unter Rückfluß und gibt nach dem Erkalten so viel Wasser hinzu, bis eine klare Lösung entstanden ist. Sie wird mit halbkonz. Schwefelsäure angesäuert. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 185°; Ausb. 80% d. Th.



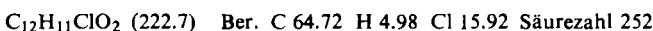
Gef. C 76.64 H 4.69 Säurezahl 325 Mol.-Gew. 175 (kryoskop. in Dioxan)

3-Chlor-4-formyl-1,2-benzo-cycloheptadien-(1,3) (I, n = 3): Die Verbindung wird analog I, $n = 2$, aus dem Umsetzungsprodukt von 24 g Dimethylformamid in 70 ccm Trichloräthylen und 42 g Phosphoroxychlorid und der Lösung von 47 g Benzsuberon in 60 ccm Trichloräthylen hergestellt. Die Destillation i. Vak. unter 1–2 Torr liefert nach einem Vorlauf von 8 g (im wesentlichen Benzsuberon) bei 114–128° 46 g (75% d. Th.) eines gelblichen Öles. Die Fraktion wird redestilliert. Bei 104–106°/0.5 Torr erhält man 38 g I, $n = 3$, als schwach gelbes, angenehm riechendes Öl, n_{D}^{20} 1.6142. Nach Ausfrieren aus einer Ätherlösung und Umkristallisieren aus Äther Schmp. 30–31°.



Gef. C 70.27 H 5.62 Cl 16.78 Mol.-Gew. 214 (kryoskop. in Dioxan)

3-Chlor-4-carboxy-1,2-benzo-cycloheptadien-(1,3) (II, n = 3): 55 g des Silberkatalysators, der aus einer Lösung von 120 g Silbernitrat, 200 ccm Wasser, 40 g Natriumhydroxyd und 20 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd in 200 ccm Wasser ausgefällt wird, werden in einer Lösung von 40 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Wasser suspendiert. Bei 30° leitet man in diese Suspension durch einen kräftig turbinierenden Rührer einen raschen Sauerstoffstrom und lässt gleichzeitig mit 37.4 g I, $n = 3$, eine Lösung aus 40 g Natriumhydroxyd, 40 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd und 200 ccm Wasser innerhalb von 4 Stdn. zutropfen. Man röhrt noch 1 Stde. nach, verdünnt mit 200–300 ccm Wasser, schüttelt mit Äther aus und säuert die wäßrige Phase mit halbkonz. Schwefelsäure an. Die ausfallende Säure II, $n = 3$, schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetonitril bei 139–140°. Ausb. 27.3 g (67.5% d. Th.).



Gef. C 64.58 H 4.98 Cl 15.60 Säurezahl 253

Monocarbonsäure C₁₂H₁₀O₂: Zur siedenden Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 80 ccm Wasser lässt man innerhalb von 4 Stdn. eine Lösung aus 9.5 g II, $n = 3$, und 3 g Kaliumhydroxyd in 64 ccm Wasser zutropfen. Man lässt noch 2 Stdn. unter Rückfluß reagieren, verdünnt mit 200 ccm Wasser und kühl ab. Nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure scheidet sich ein zähflüssiges braunes Öl ab, das auf Ton gepreßt wird. Die Trockensubstanz lässt sich aus Acetonitril und Essigester umkristallisieren, Schmp. 160–161°. Ausb. 30% d. Th.

