

ROLF HUISGEN und GÜNTHER SEIDL¹⁾Mittlere Ringe, XXI²⁾**Ringerweiterungen bei der Solvolyse
der 1.2-Benzo- Δ^1 -cyclenyl-(3)-methyltosylate**

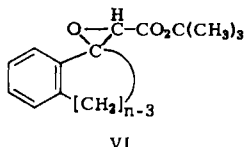
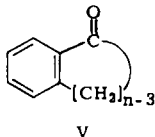
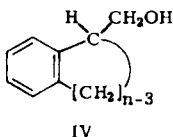
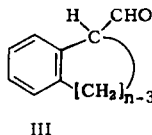
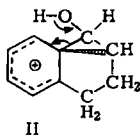
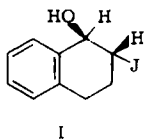
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 10. Mai 1963)

Ausgehend von den 1.2-Benzo-cyclenonen-(3), macht die DARZENS-Kondensation die primären Carbinole IV über die Aldehydstufe zugänglich. Die Formolyse der Tosylate IX, $n = 6, 7$, mit nachfolgender Esterverseifung führt praktisch quantitativ zu den ringerweiterten 1.2-Benzo-cyclenolen-(4) (X, $m = 7, 8$); bei der Hydrolyse in 70-proz. Dioxan in Gegenwart von Alkali tritt die S_N2 als konkurrierender Weg auf. Die Solvolysen des Tosylats IX, $n = 5$, verlaufen in höherem Ausmaß über das Phenonium-Ion VIII, $m = 6$, als die des β -Tetralyl-tosylats.

A. DARSTELLUNG DER 1.2-BENZO-CYCLENYL-(3)-CARBINOLE UND IHRER TOSYLATE

Das 1-Hydroxymethyl-indan (IV, $n = 5$) ist bekannt. Sowohl die Reaktion des Indenyl-magnesiumbromids mit Formaldehyd und anschließende Hydrierung³⁾ als auch die Hydrierung des 1-Acetoxy-methylen-indens und alkalische Hydrolyse⁴⁾ bieten bequeme Synthesen. Weniger rationell ist die Behandlung des 1-Hydroxy-2-jod-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins (I) mit Silber-Ion⁵⁾ und Reduktion des 1-Formyl-indans (III, $n = 5$). Die Überführung des Jodhydrins mit Lithiumaluminiumhydrid in α -Tetralol beweist die Konstitution I; möglicherweise erfolgt die Umlagerung bei der Silbernitrat-Einwirkung über das Phenonium-Ion II.



¹⁾ Dissertat. G. SEIDL, Univ. München 1957, sowie Versuche 1958/59.

²⁾ XX. Mitteil.: R. HUISGEN und G. SEIDL, Chem. Ber. **96**, 2730 [1963], vorstehend.

³⁾ CH. COURTOT, Ann. Chimie [9] **4**, 58 [1915]; **5**, 52 [1915].

⁴⁾ R. HUISGEN, E. LASCHTUVKA, I. UGI und A. KAMMERMEIER, Liebigs Ann. Chem. **630**, 128 [1960].

⁵⁾ M. TIFFENEAU und A. OREKHOFF, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **170**, 465 [1920].

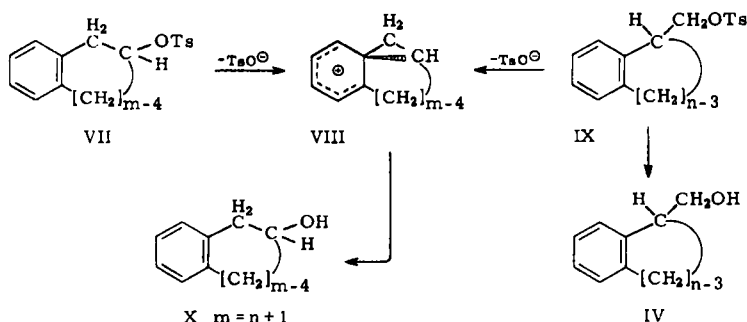
Zur Darstellung des Tetralyl-(1)-carbinols (IV, $n = 6$) unterwarfen wir α -Tetralon der DARZENS-Kondensation mit Chloressigester und Kalium-tert.-butylat. Ohne Isolierung des Glycidesters VI, $n = 6$, und der Glycidsäure ergab die Decarboxylierung der letzteren 84% Tetralin-aldehyd-(1) (III, $n = 6$), bezogen auf α -Tetralon. Der über das Semicarbazon gereinigte Aldehyd wurde mit Lithiumaluminiumhydrid zu 94% IV, $n = 6$, reduziert.

Bei der mit Natriumhydrid ausgelösten Glycidester-Kondensation des Benzosuburons (V, $n = 7$) gelangten F. J. HORTON und F. E. WALKER⁶⁾ zu 73% des Aldehyds III, $n = 7$. Bei der Arbeitsweise mit Kalium-tert.-butylat erhielten wir 75% III, $n = 7$, die bei der Reduktion 96% 1.2-Benzo-cycloheptenyl-(3)-carbinol (IV, $n = 7$) gaben.

Die Überführung der Carbinole in die kristallinen Tosylate mit der früher beschriebenen Arbeitsweise⁷⁾ bereitete keine Schwierigkeiten.

B. SOLVOLYSEPRODUKTE DER TOSYLATE IX, $n = 6$ UND 7

Die Formolyse der sekundären Tosylate VII, $m = 7, 8$, vollzieht sich unter kräftiger kinetischer Phenylbeteiligung⁷⁾ und liefert nach Esterhydrolyse quantitativ die 1.2-Benzo-cyclenole-(4) (X); das Fehlen jeglicher Eliminierung und der stereochemische Ablauf befinden sich mit dem *Phenonium-Ion VIII* als produktbestimmender Zwischenstufe im Einklang. Das gleiche verbrückte Ion sollte nun auch aus den primären Tosylaten IX hervorgehen; bei der Wechselwirkung von VIII mit Ameisensäure würde der in IX vorhandene Ring um ein C-Atom erweitert.



Tatsächlich ergab die Behandlung von IX, $n = 6, 7$, mit 97.5-proz. Ameisensäure bei 40 bzw. 50° über die Formiate nach alkalischer Esterverseifung praktisch quantitativ die sekundären Alkohole X, $m = 7, 8$, (Tab. 1). Die Formolyse ließ sich leicht im 200 g-Maßstab ausführen. Die präparative Bedeutung dieser Ringerweiterung liegt auf der Hand; die Bereitung des Achtring-Carbinols X, $m = 8$, auf dem früher beschriebenen Weg⁸⁾ ist weit mühsamer.

Das Fehlen jeglicher olefinischer Solvolyseprodukte überzeugt ebenso wie bei der Formolyse von VII, $m = 7, 8$, davon, daß das klassische sekundäre Carbonium-Ion *nicht* auftritt, sondern die Reaktion vollständig über VIII stattfindet.

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 758 [1952].

⁷⁾ R. HUISGEN, E. RAUENBUSCH, G. SEIDL und I. WIMMER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

⁸⁾ R. HUISGEN, E. RAUENBUSCH und G. SEIDL, Chem. Ber. **90**, 1958 [1957].

Tab. 1. Solvolyse der 1.2-Benzo-cyclenyl-(3)-methyltosylate IX, $n = 6, 7$. Die Ausbeuten beziehen sich auf das zu 92–96% isolierte flüchtige Produkt

IX, $n =$	Solvens	Reakt.-Temp. °C	Zeit (Std.)	Zusatz in Äquivv.	% Reinprodukte X	IV
6	Ameisensäure	40	40	—	99	—
6	Ameisensäure	40	40	1 HCO_2Na	92	wenig
6	Ameisensäure	40	40	5 HCO_2Na	90	wenig
6	Dioxan/Wasser	90	30	—	89	(11)
6	Dioxan/Wasser	90	30	1 Na_2CO_3	84	(16)
6	Dioxan/Wasser	90	30	5 Na_2CO_3	81	(19)
6	Dioxan/Wasser	90	30	2 NaOH	74	(26)
7	Ameisensäure	50	48	—	99	—
7	Ameisensäure	50	48	1 HCO_2Na	100	—
7	Ameisensäure	50	48	5 HCO_2Na	99	—
7	Dioxan/Wasser	90	80	—	97	—
7	Dioxan/Wasser	90	80	1 Na_2CO_3	85	(15)
7	Dioxan/Wasser	90	80	5 Na_2CO_3	76	(24)

Wenn man die Formolyse in Gegenwart von Natriumformiat zur Pufferung der entstehenden Toluolsulfonsäure vornahm, trat ein Unterschied zwischen IX, $n = 6$ und $n = 7$ auf. Während der IR-analytisch ermittelte Gehalt des Solvolyse-Carbinols an X, $m = 8$, weiterhin bei 99–100% lag, ging der an X, $m = 7$ (aus IX, $n = 6$) auf 90% zurück. Das verzweigt-kettige primäre Carbinol IV, $n = 6$, ließ sich qualitativ nachweisen.

Daß IV bzw. sein Formiat auf eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion des primären Tosylats IX zurückgeht, davon überzeugen die Produkte der *Hydrolyse* in 70-proz. Dioxan. Mit steigendem Alkaligehalt des Solvens vermindert sich der Gehalt an den Carbinolen X, $m = 7, 8$, zugunsten von IV. Mangels spezifischer IR-Banden wurden IV, $n = 6, 7$, allerdings nicht direkt, sondern nur aus der Differenz bestimmt (in Tab. 1 Werte in Klammern). Es ist immerhin erstaunlich, daß das *primäre* Tosylat IX, $n = 6$, in 0.3*n* NaOH noch zu 74% über das Phenonium-Ion VIII abreagiert. Die Beteiligung des β -Phenyls ist also so stark, daß sie selbst im nucleophilen Solvens Wasser + Hydroxylionen eine Ionisation erzwingt bzw. ermöglicht.

Der Unterschied zwischen IX, $n = 6$ und $n = 7$, ist auch bei der Hydrolyse ohne Alkalizusatz bemerkenswert. Im Gegensatz zu IX, $n = 6$, konkurriert beim primären Tosylat mit 7gliedrigem Ring die zu IV führende direkte Wechselwirkung mit Wasser nicht mit dem Weg über das verbrückte Ion VIII. In VIII, $m = 8$, verursacht die Tetramethylenkette keine Extraspannung, während die Methylenbrücke in VIII, $m = 7$, noch eine gewisse Deformation auslöst⁹⁾. Wir vermuten daher, daß VIII, $m = 8$, eine höhere Bildungstendenz zukommt als VIII, $m = 7$.

Umlagerungen und Ringerweiterungen bei Solvolysen sind nicht neu. Der Vergleich mit den benzolkernfreien Analoga überzeugt aber von der Bedeutung des β -ständigen Aryls in IX für die Ringerweiterung. Bei der Formolyse und Acetolyse des Cyclohexyl-methyltosylats treten keine Cycloheptanderivate auf, während die des Cyclooctyl-methyltosylats 9–11% Abkömmlinge des 9gliedrigen Rings liefert^{1,9)}. Stark wird die Triebkraft der Ringerweiterung erst in Gegenwart β -ständiger Doppelbindungen oder aromatischer Kerne, wovon mehrfach

⁹⁾ Dissertat. E. A. REINSCH, Univ. München 1962; Dissertat. W. GÜNDER, Univ. München 1963; vgl. R. S. BLY und H. L. DRYDEN, Chem. and Ind. 1959, 1287.

zur Synthese von Cycloheptatrien-¹⁰⁾, Phenanthren-¹¹⁾ oder Dibenzo-cycloheptatrien-Derivaten¹²⁾ Gebrauch gemacht wurde.

Über den *sterischen Ablauf* der Solvolyse von IX, $n = 6$, sind nur vorläufige Aussagen möglich. Die Desaminierung des optisch aktiven α -Tetralyl-methylamins führte zu einem Gemisch der aktiven Carbinole X, $m = 8$, und IV, $n = 7$. Da die zugehörigen Tosylate beide das gleiche Solvolyseprodukt liefern und die 100-proz. Retention bei der Formolyse des sekundären Tosylats schon bekannt ist²⁾, lassen sich aus der Solvolyse des an IX, $n = 6$, angereicherten Tosylats Rückschlüsse ziehen. Danach vollzog sich die Umlagerung bei der Formolyse von IX, $n = 6$, (80°) mit 93% Retention und 7% Racemisierung; für die Acetolyse bei 80° ergaben sich entsprechend 94% und 6%. Da alle Fehler zu einer scheinbaren Erhöhung der Racemisierung führen, vermuten wir, daß die Konfigurationserhaltung, wie für VIII, $m = 8$, als Zwischenstufe zu erwarten, eine vollständige ist.

C. SOLVOLYSEPRODUKTE DES α -INDANYL-METHYLTOSYLATS (IX, $n = 5$)

Die Resultate der Tab. 2 überraschen in mehrfacher Hinsicht. Da das Phenonium-Ion VIII, $m = 6$, stark gespannt und daher energiereich ist, sollte man hier eine stärkere Konkurrenz seitens der S_N2 erwarten. Jedoch ergab sich bei der Formolyse kein Anhaltspunkt für das Auftreten des α -Indanyl-methanols bzw. seines Esters. Auch bei der Hydrolyse stehen die Prozentwerte an IV, $n = 5$, hinter denen an IV, $n = 6$, beim höheren Homologen (IX, $n = 6$) zurück.

Tab. 2. Solvolysen des α -Indanyl-methyltosylats (IX, $n = 5$). Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Tosylat

Zusatz in Äquivv.	% β - Tetralol	% Indanyl- methanol	% Dihydronaphthaline 1.2- 1.4-		% Rück- stand
a) <i>Formolyse</i> (97.5-proz. Ameisensäure, 350 Stdn. 20°)					
—	63	—	4	—	26
1 HCO ₂ Na	68	—	6	—	18
5 HCO ₂ Na	68	—	10	2	14
b) <i>Hydrolyse</i> (Dioxan/Wasser 70:30 Vol.-%, 70 Stdn. 90°)					
—	37	8	18	11	20
1 Na ₂ CO ₃	45	12	14	9	12
5 Na ₂ CO ₃	45	15	13	10	9

Auch für die Solvolyse des β -Tetralyl-tosylats (VII, $m = 6$) wurde das Ion VIII, $m = 6$, als Zwischenstufe diskutiert²⁾. Die wichtigste Abweichung in der Zusammensetzung des ringerweiterten Produkts aus IX, $n = 5$, fanden wir im höheren Gehalt an

¹⁰⁾ N. A. NELSON, J. H. FASSNACHT und J. U. PIPER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5009 [1959]; O. L. CHAPMAN und P. FITTON, ebenda **85**, 41 [1963].

¹¹⁾ A. WERNER und A. GROB, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2887 [1904]; W. G. BROWN und B. BLUESTEIN, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3256 [1940]; C. J. COLLINS, D. N. HESS, R. H. MAYOR, G. M. TOFFEL und A. R. JONES, ebenda **75**, 397 [1953]; P. M. G. BAVIN und M. J. S. DEWAR, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4477; F. A. L. ANET und P. M. G. BAVIN, Canad. J. Chem. **34**, 991 [1956].

¹²⁾ J. RIGAUDY und P. TARDIEU, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **240**, 1347 [1955]; F. A. L. ANET und P. M. G. BAVIN, Canad. J. Chem. **35**, 1084 [1957]; E. D. BERGMANN und M. RABINOVITZ, J. org. Chemistry **25**, 827, 828 [1960]; P. N. CRAIG, B. M. LESTER, A. J. SAGGIOMO, C. KAISER und C. L. ZIRKLE, ebenda **26**, 135 [1961].

β -Tetralol. Während die Formolyse von VII, $m = 6$, 22–28% und die Hydrolyse 22–26% β -Tetralol lieferten²⁾, waren hier aus IX, $n = 5$, 63–68% bzw. 37–45% β -Tetralol entstanden. Dabei hätten sich die längeren Reaktionszeiten bei IX, $n = 5$, sogar in einem höheren Verlust im Carbinol-Anteil äußern sollen. Die Ringerweiterung bei der Solvolyse von IX, $n = 5$, muß wohl über das Phenonium-Ion VIII, $m = 6$, erfolgen, während die von VII, $m = 6$, über das verbrückte Ion ablaufen kann; als Parallelweg steht VII, $m = 6$, aber derjenige über das klassische sekundäre Carbonium-Ion zu Verfügung. Offensichtlich macht das β -Tetralylosylat von beiden Möglichkeiten Gebrauch.

Unsere Bemühungen, α -Tetralol bzw. dessen Formiat im Produkt aus IX, $n = 5$, nachzuweisen, waren vergebens. In Ameisensäure war angesichts der 350stdg. Solvolysedauer ein Überleben dieser Komponente auch kaum zu erwarten.

Im Olefinanteil fehlte das Dihydrobenzofulven, das als E₁-Produkt des primären Tosylats möglich erschien. Das prozentuale Verhältnis von 1.2- zu 1.4-Dihydronaphthalin ist für die Hydrolyse etwa gleich, für die Formolyse dagegen größer als im Produkt aus VII, $m = 6$.

Die Förderung seitens der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei mit Dank vermerkt. Frau I. WIMMER beteiligte sich an den Versuchen. G. S. dankt der STUDIENSTIFTUNG DES DEUTSCHEN VOLKES für ein Stipendium.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der 1.2-Benzo- Δ^1 -cyclenyl-(3)-carbinole

1-Hydroxymethyl-indan (IV, $n = 5$)

Statt mit Trioxymethylen³⁾ setzten wir *Indenyl-magnesiumbromid* in Toluol bei 40–50° mit gasförmigem *Formaldehyd* um und gelangten zu 59% des gelben, bei 136–141°/15 Torr übergehenden *Benzofulvanols*³⁾; die blaßgelben Nadeln des *p-Nitrobenzoats* schmolzen bei 123–125°. Die mit Platinschwarz in Äther beschriebene katalyt. Hydrierung³⁾ wurde mit Raney-Nickel ausgeführt; 43.0 g in 150 ccm Essigester nahmen in 3 Tagen 7.0 l *Wasserstoff* (95%) auf und lieferten 37.5 g IV, $n = 5$, (86%). Das über das *p-Nitrobenzoat* durch Hydrolyse mit 10-proz. methanolischer Kalilauge gereinigte Carbinol zeigte Sdp.₁₅ 134–135° und n_D^{25} 1.5560.

p-Nitrobenzoat: Aus Benzol/Benzin hellgelbe Kristalle mit Schmp. 64–66°.

$C_{17}H_{15}NO_4$ (297.3) Ber. C 68.67 H 5.08 Gef. C 68.71 H 5.05

Das mit *p-Toluolsulfochlorid* in Pyridin bereitete⁷⁾ *Tosylat IX*, $n = 5$, kam aus Äther/Petroläther in farblosen, bei 48–49° schmelzenden Nadeln.

$C_{17}H_{18}O_3S$ (302.4) Ber. C 67.52 H 6.00 Gef. C 67.23 H 6.05

Benzoat: Mit *Benzoylchlorid* in Pyridin wurden 96% farblose Nadeln mit Schmp. 52.5 bis 53.5° (Benzin) und Sdp._{0.02} 150–160° (Badtemp.) erhalten.

Phenylurethan: Aus Benzol/Petroläther farblose Nadeln mit Schmp. 113–114°.

1-Hydroxy-2-jod-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (I): In der Lösung von 6.0 g *1.2-Dihydronaphthalin* in 100 ccm feuchtem Äther suspendierte man 5.5 g gelbes *Quecksilberoxyd* und setzte unter häufigem Schütteln innerhalb von 2 Stdn. 8.5 g *Jod* zu⁵⁾. Nach Abfiltrieren der Quecksilberverbindungen wurde die Ätherphase nacheinander mit wäßr. Kaliumjodidlösung,

Natriumsulfatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Beim Aufbewahren im Kühlschrank schieden sich 5.9 g *I* (47%) in farbl. Kristallen aus, die nach Umlösen bei 120–121° (Lit.⁵⁾: 126°) schmolzen. Zum Konstitutionsbeweis wurde mit äther. *Lithium-aluminiumhydrid* 2 Stdn. rückfließend gekocht; die übliche Aufarbeitung ergab ein bei 130 bis 140° (Badtemp.)/12 Torr übergehendes Öl, dessen quantit. IR-Analyse²⁾ auf 95% α -Tetralol und wenig 1.2-Dihydro-naphthalin wies.

Indan-aldehyd-(1) (III, $n = 5$)⁵⁾ kann aus isoliertem *I* oder *in situ* bereit werden. Die wie oben hergestellte Ätherlösung wurde mit 14 g Silbernitrat in 10 ccm Wasser 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt. Die Ätherphase lieferte nach Abdampfen des Solvens mit Semicarbazid in wäbr. Alkohol 1-Formyl-indan-semicarbazon; nach Umlösen aus Äthanol 5.15 g farbl. Nadeln (55%) mit Schmp. 167–168° (Lit.⁵⁾: 167°). 1-Formyl-indan-2.4-dinitrophenylhydrazon: 158–160° (Butanol).

1-Hydroxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (IV, n = 6)

Tetralin-aldehyd-(1) (III, $n = 6$)¹³⁾: 80.0 g α -Tetralon (0.547 Mol) und 74.0 g Chloressigsäure-äthylester (0.604 Mol) wurden mit 100 ccm wasserfreiem Benzol gemischt und innerhalb 1 Stde. in die gerührte und eisgekühlte Lösung von 24 g Kalium (0.615 g-Atom) in 600 ccm wasserfreiem *tert.*-Butylalkohol unter Stickstoffatmosphäre eingetropft. Das Reaktionsgemisch nahm eine dunkelbraune Farbe an und wurde noch 1 Stde. unter Eiskühlung und 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Unter vermindertem Druck destillierten wir aus dem 45°-Bad Benzol und den größten Teil des *tert.*-Butylalkohols ab, gossen den Rückstand in 2 l Eiswasser ein und nahmen den Ester VI, $n = 6$, in Benzol auf. Die gewaschene und getrocknete Lösung wurde vom Solvens befreit, der Glycidester mit 170 ccm 20-proz. methanolischer Kalilauge 15 Stdn. bei Raumtemperatur verseift. Unbeschadet der Ausscheidung des glycid-sauren Kaliumsalzes lösten wir den Kristallbrei in 1 l Wasser, wuschen mit Benzol und säuerten die wäbr. Phase mit Phosphorsäure an. Das sich abscheidende orangefarbene Öl wurde in Äther eingeschüttelt; der Rückstand der mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung erstarrte kristallin.

Die rohe Glycidsäure wurde nach Zusatz einer Spatelspitze Kupferbronze im Claisen-Kolben durch vorsichtiges Erhitzen decarboxyliert. Anschließend gingen bei 125–128°/12 Torr 73.3 g farbloser Aldehyd III, $n = 6$, (84%) über.

Die Zwischenstufen wurden in Vorversuchen analytisch gesichert. Der 1.1'-Oxido-tetralin-essigsäure-(1)-*tert.*-butylester (VI, $n = 6$) destillierte bei 122–125°/0.01 Torr als blaßgelbes Öl.

$C_{16}H_{20}O_3$ (260.3) Ber. C 73.82 H 7.74 Gef. C 73.69 H 7.14

Aus Benzol/Petroläther kristallisierte die freie Glycidsäure in farblosen Nadeln, die bei 113–114° schmelzen und sich oberhalb von 135° unter Gasentwicklung zu zersetzen beginnen.

$C_{12}H_{12}O_3$ (204.2) Ber. C 70.58 H 5.92 Gef. C 70.94 H 5.87

Die Decarboxylierung der Glycidsäure erfolgte unter Kupferzusatz bei um etwa 50° niedrigerer Temperatur. Die reine Glycidsäure lieferte bei 160° nur 33% III, $n = 6$.

Zur Reinigung setzten wir III, $n = 6$, mit Semicarbazid um: 91.5 g *Tetralin-aldehyd-(1)-semicarbazon* (92%), das aus Äthanol in farblosen Nadeln mit Schmp. 191–192.5° kristallisierte.

$C_{12}H_{15}N_3O$ (217.3) Ber. C 66.33 H 6.96 Gef. C 66.34 H 6.95

Zur Zerlegung des Semicarbazons wurde mit 6fachem Gewicht 37-proz. Formalin 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und III, $n = 6$, anschließend mit Wasserdampf abgeblasen. Der

¹³⁾ Für die Ausführung der ersten Kondensationsversuche danken wir Herrn Dr. I. Ugr bestens.

über die Ätherphase isolierte *Tetralin-aldehyd-(1)* zeigte Sdp.₁₃ 125.5–126.5° und n_D^{25} 1.5530; ammoniakal. Silberlösung wurde reduziert.

$C_{11}H_{12}O$ (160.2) Ber. C 82.47 H 7.55 Gef. C 82.29 H 7.42

Oxim: Aus Äthanol/Wasser Nadelbüschel mit Schmp. 83.5–84.5°.

$C_{11}H_{13}NO$ (175.2) Ber. C 75.40 H 7.48 Gef. C 75.35 H 7.69

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Orangegelbe, bei 156–160° schmelzende Nadeln (n-Butanol).

1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)-carbinol (IV, n = 6): In die gerührte und auf –70° gekühlte Lösung von 28.0 g *III*, $n = 6$, (175 mMol) in 250 ccm wasserfreiem Äther ließen wir innerhalb 1 Stde. 67 ccm einer äther. 0.75*m* Lithiumaluminiumhydrid-Lösung (50 mMol) einfließen und rührten noch 2 Stdn. bei –70°. Die Aufarbeitung mit *n* H₂SO₄ ergab 26.5 g *IV*, $n = 6$, (94%) als farbloses, viskoses bei 114–118°/0.001 übergehendes Öl; n_D^{25} 1.5616.

$C_{11}H_{14}O$ (162.2) Ber. C 81.43 H 8.70 Gef. C 81.46 H 8.68

M. S. NEWMAN und T. J. O'LEARY¹⁴⁾ erhielten *IV*, $n = 6$, bei der Reduktion von Tetralin-carbonsäure-(1)-methylester mit Natrium/tert.-Butylalkohol und gaben Sdp.₁ 106–109° und n_D^{25} 1.5408 an; die Ursache für die abweichenden physikal. Eigenschaften ist uns nicht bekannt.

Tosylat (IX, n = 6): Die übliche Darstellung⁷⁾ ergab 85% farbl. Nadeln mit Schmp. 57–58° (Benzol/Benzin).

$C_{18}H_{20}O_3S$ (316.4) Ber. C 68.34 H 6.37 Gef. C 68.66 H 6.19

p-Benzolazobenzoat: Tiefrote derbe Prismen aus Benzol/Ligroin mit Schmp. 116–117°.

Phenylurethan: Farblose, bei 97.5–98.5° schmelzende Nadeln (Ligroin).

$C_{18}H_{19}NO_2$ (281.3) Ber. C 76.84 H 6.81 Gef. C 76.37 H 6.90

Äthylcarbonat: Farbloses Öl mit Sdp._{0.001} 90–100° und n_D^{25} 1.5460.

3-Hydroxymethyl-1.2-benzo-cyclohepten-(1) (IV, n = 7)

*3-Formyl-1.2-benzo-cyclohepten (III, n = 7)*¹³⁾: Die DARZENS-Kondensation von 40.0 g *Benzosuberone* (0.25 Mol) und 37.0 g *Chloressigsäure-äthylester* (0.30 Mol) mit *Kalium-tert.-butylat* wurde wie oben vorgenommen. Nach Hydrolyse ergab die Decarboxylierung der Glycidsäure unter Katalyse mit etwas Kupferoxyd und Kupferpulver mit anschließender Destillation bei 132–134°/11 Torr 32.4 g farblosen *Aldehyd III*, $n = 7$, (75%, bez. auf *V*, $n = 7$).

Der als Zwischenstufe auftretende *3.3'-Oxido-1.2-benzocyclohepten-(1)-essigsäure-(3)-tert.-butylester (VI, n = 7)* ließ sich mit Sdp._{0.1} 140–145° als viskoses Öl mit 83-proz. Ausbeute isolieren.

$C_{17}H_{22}O_3$ (274.4) Ber. C 74.42 H 8.08 Gef. C 73.89 H 7.46

Die freie *Glycidsäure* kam aus Benzol/Ligroin in farblosen Nadeln, die bei 138.5° unter Gasentwicklung schmolzen.

$C_{13}H_{14}O_3$ (218.2) Ber. C 71.55 H 6.46 Gef. C 71.51 H 6.32

Die Reinigung von *III*, $n = 7$, über das Semicarbazon (94%) und dessen Spaltung mit Formalin (96%) führte zum bei 138.5–139.5°/15 Torr übergehenden *1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-aldehyd-(3) (IV, n = 7)* (Lit.⁶⁾: Sdp._{0.95} 90–93°).

$C_{12}H_{14}O$ (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10 Gef. C 82.77 H 7.99

Semicarbazon: Nadeln mit Schmp. 169.5–170.5° (Äthanol).

$C_{13}H_{17}N_3O$ (231.3) Ber. C 67.50 H 7.41 Gef. C 67.38 H 7.51

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **68**, 258 [1946].

Oxim: Schmp. 73–74.5° (Äthanol/Wasser).

$C_{12}H_{15}NO$ (189.3) Ber. C 76.15 H 7.99 Gef. C 76.11 H 7.73

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Orangefarbene Nadeln mit Schmp. 177–179°.

1,2-Benzo-cyclohepten-carbonsäure-(3) wurde aus *III*, $n = 7$, mit alkalischem *Permanganat* erhalten. Schmp. 116–117.5° (Benzol/Ligroin).

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.84 H 7.39

1,2-Benzo-cycloheptenyl-(3)-carbinol (IV, $n = 7$). 18.0 g *III*, $n = 7$, (103 mMol) wurden mit 45 mMol *Lithiumaluminiumhydrid* wie oben reduziert und ergaben 17.5 g farbloses Carbinol (96%). Zur weiteren Reinigung wurde in das *p*-Nitrobenzoat übergeführt und alkalisch verseift; $Sdp_{-0.001}$ 113–115° und n_D^{25} 1.5596.

$C_{12}H_{16}O$ (176.3) Ber. C 81.73 H 9.15 Gef. C 81.83 H 9.10

p-Nitrobenzoat: Aus Ligroin blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 96.5–97.5°. Ausb. 94%.

$C_{19}H_{19}NO_4$ (325.4) Ber. C 70.13 H 5.88 Gef. C 69.72 H 5.68

p-Benzolazobenzoat: Schmp. 99–100° (Petroläther). Ausb. 92%.

$C_{25}H_{24}N_2O_2$ (384.5) Ber. C 78.10 H 6.29 Gef. C 77.72 H 6.20

Tosylat (IX, $n = 7$): 150 g *IV*, $n = 7$, (0.85 Mol) wurden mit 170 g *p*-Toluolsulfochlorid (0.87 Mol) in 100 ccm Pyridin und 150 ccm wasserfreiem Äther umgesetzt. Die übliche Aufarbeitung⁷⁾ gab 242 g (86%) *IX*, $n = 7$; Nadelbüschel mit Schmp. 86–87° (Benzol/Ligroin).

$C_{19}H_{22}O_3S$ (330.4) Ber. C 69.06 H 6.71 Gef. C 69.19 H 6.72

Hydrogenphthalat: Farblose, bei 82.5–83.5° schmelzende Nadeln aus Benzol/Benzin.

$C_{20}H_{20}O_4$ (324.4) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 74.11 H 6.30

Solvolyse des α -Tetralyl-methyltosylats (IX, $n = 6$)

Formolyse: 10.0 mMol *IX*, $n = 6$, wurden in 70 ccm 97.5-proz. *Amelsensäure* (Merck p. a.) 40 Stdn. im 40°-Thermostaten aufbewahrt (Halbwertszeit 107 Min.). Die Aufarbeitung folgte der früher für VII, $m = 7$, angegebenen²⁾. Die Destillation bei 140–145° (Badtemp.)/12 Torr erbrachte 1.54 g eines kristallin erstarrenden Öls (95%); der Schmp. 71–72.5° erfuhr auf Zusatz von authent. *1,2-Benzo-cycloheptenol-(4)* (*X*, $m = 7$)⁷⁾ keine Depression. Die quantitative IR-Analyse wies auf 99.5-proz. Reinheit. Die Meßbande bei 929/cm (benzolische Lösung) wurde durch den verzweigt-kettigen Alkohol IV, $n = 6$, nicht gestört, wie Testanalysen künstlicher Mischungen lehrten.

Die Versuche mit Zusatz von 1 bzw. 5 Äquivv. Natriumformiat führten zu destillierten Produkten, deren Schmp. 66–70° bzw. 60–68° zunehmende Verunreinigung des Carbinols *X*, $m = 7$, anzeigte. Weder am Geruch noch im IR-Spektrum war *1,2-Benzo-cycloheptadien-(1,3)* zu erkennen. Dagegen zeigte das IR-Spektrum Andeutungen der für IV, $n = 6$, charakteristischen Banden bei 900 und 964/cm. Diese extinktionsschwachen Banden ($E = 0.123$ bzw. 0.128 für eine benzolische Lösung von 407 mg IV, $n = 6$ /5 ccm bei 0.2 mm Schichtdicke) ermöglichten keine zahlenmäßige Auswertung. Daß es sich bei der Beimengung nur um IV, $n = 6$, handelt, findet in den Spektren künstlicher Mischungen keinen Widerspruch.

Formolyse des opt. aktiven IX, $n = 6$: Ein öliges Gemisch aus 87% (–)- α -Tetralyl-carbinol (IV, $n = 7$) und 13% (+)-Benzo-cycloheptenol-(4)¹⁵⁾, die mit großer Wahrscheinlichkeit beide der gleichen Konfigurationsreihe angehören, zeigte $[\alpha]_D^{25}$: –2.82°; aus den Werten meh-

¹⁵⁾ Über die Solvolyse des α -Tetralylmethyl-diazonium-Ions berichten wir später in anderem Zusammenhang.

rerer Gemische ließ sich für $(-)-IV$, $n = 7$, $[\alpha]_D^{25}$: -8.5° berechnen. Mit *p*-Toluolsulfochlorid wurde in ein ebenfalls öliges Tosylat übergeführt und ohne weitere Reinigung 15 Min. in Ameisensäure auf 80° erhitzt (10 Halbwertszeiten). Die übliche Aufarbeitung mit alkal. Hydrolyse lieferte bei der Destillation ein Carbinol *X*, $m = 7$, mit Schmp. $78-79^\circ$ und $[\alpha]_D^{25}$: $+32.8^\circ$. Angesichts der spezif. Drehung des $(+)$ -Antipoden von $+34.9^\circ$ ²⁾ entspricht das 94% $(+)$ -Form und 6% Racemat. Da *VII*, $m = 7$, ohne Racemisierung bei 35° formolysiert²⁾, errechnet sich für *IX*, $n = 6$, eine 93-proz. Konfigurationserhaltung bei der Umlagerung.

Folgende Faktoren lassen diesen Wert als untere Grenze erscheinen: a) Das Carbinolgemisch aus α -Tetralyl-methylamin könnte statt des optisch reinen *X*, $m = 7$, auch ein teil-racemisiertes Material enthalten; dagegen ist es wahrscheinlich, daß *IV*, $n = 6$, die gleiche konfigurative Reinheit besitzt wie das α -Tetralyl-methylamin, da das Asymmetriezentrum nicht in die Umsetzung einbezogen wird. b) Verunreinigungen durch dritte Stoffe im Gemisch von *X*, $m = 7$, und *IV*, $n = 6$, täuschen höhere Racemisierung vor. c) Die konfigurative Stabilität von $(+)-X$, $m = 7$, gegenüber Ameisensäure/Toluolsulfosäure bei 80° wurde nicht geprüft.

Hydrolyse: 10.0 mMol *IX*, $n = 6$, wurden in 80 ccm Dioxan/Wasser (70:30 Vol.-%) rückfließend gekocht, wobei sich der Umsatz durch direkte Titration mit $0.2N$ NaOH verfolgen ließ. Nach 5 Stdn. waren 70%, nach 21 Stdn. 100% der Toluolsulfonsäure freigesetzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte zu 95% ein oleinfreies Destillat, das erstarrte und Rohschmp. $65-70^\circ$ aufwies. Die quantitative IR-Gehaltsbestimmung (Banden bei 876 und 929/cm) zeigte 89% *X*, $m = 7$, an.

Bei den Hydrolysen in Gegenwart von 10 und 50 mMol Natriumcarbonat bzw. 20 mMol NaOH deuteten die Schmp. der Destillate mit $62-65^\circ$, $61-64^\circ$ und $57-62^\circ$ wieder auf steigende Beimengung an Fremdstoffen. Zum Nachweis von *IV*, $n = 6$, wurden die Produkte mit Petroläther ($30-50^\circ$) digeriert und durch Absaugen vom größten Teil des *X*, $m = 7$, befreit. Das eingeeingte Filtrat wurde destilliert und zeigte jetzt im IR-Spektrum zweifelsfrei die Banden des primären Alkohols *IV*, $n = 6$.

Solvolysen des 1.2-Benzo-cycloheptenyl-(3)-methyltosylats IX, n = 7

Formolyse: 242 g *IX*, $n = 7$, (0.734 Mol) und 51.0 g trockenes Natriumformiat (0.750 Mol) wurden in 2.5 l 97.5-proz. Ameisensäure je 2 Stdn. auf 40° und 50° , dann noch 30 Stdn. auf $60-70^\circ$ im Wasserbad erwärmt. Aus der wenig verfärbten Lösung wurde der größte Teil der Ameisensäure i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Natriumcarbonatlösung und Äther aufgearbeitet, der Rückstand der Ätherlösung mit 500 ccm 10-proz. methanolischer Kalilauge bei Raumtemperatur verseift. Das Produkt ging ohne Vorlauf bei $104-112^\circ/0.01$ Torr farblos über: 122.5 g (95%) 1.2-Benzo-cyclooctenol-(4) (*X*, $m = 8$) mit n_D^{25} 1.5572 (Lit.⁸⁾: n_D^{25} 1.5573).

Das IR-Spektrum war mit dem des authent. *X*, $m = 8$,⁸⁾ identisch; die Extinktion der Banden bei 800 und 971/cm in 8-proz. Lösung in Cyclohexan — das primäre Carbinol *IV*, $n = 7$, absorbiert nicht bei diesen Wellenzahlen — zeigt 100% *X*, $m = 8$, an. Eine Probe wurde in das 2.4-Dinitrobenzoat übergeführt, dessen Schmp. $123.5-124^\circ$ mit einem authent. Präparat von gleichem Schmp.⁸⁾ keine Depression erfuhr.

Die 3 Formolyse-Versuche der Tab. 1 wurden in 10-mMol-Maßstab ausgeführt und lieferten Destillate von konstantem Brechungsindex und 99–100-proz. Gehalt an *X*, $m = 8$, laut IR-Analyse. Die Halbwertszeit von *IX*, $n = 7$, in Ameisensäure beträgt 105 Min. bei 50° .

Hydrolyse: Beim Versuch ohne Carbonat-Zusatz betrug der Umsatz in siedendem 70-proz. Dioxan nach 7 Stdn. 47%, nach 21 Stdn. 90% und nach 31 Stdn. 99%. Die Produkte der

Tab. 1 waren frei von 1.2-Benzocyclooctadien-(1.3)⁸⁾. Die quantitative IR-Analyse der Destillate beschränkte sich auf den Gehalt an X, $m = 8$. Die spezif. Bande des primären Alkohols IV, $n = 7$, bei 925/cm ist nicht von ausreichender Extinktion.

Solvolysen des α -Indanyl-methyltosylats (IX, $n = 5$)

Formolyse: Aufarbeitung und Analysenmethoden folgten der Beschreibung für β -Tetralyltosylat²⁾. In 97.5-proz. Ameisensäure bei 20° kommt IX, $n = 5$, eine Halbwertszeit von 44 Stdn. zu. Die IR-Analyse des β -Tetralols (X, $m = 6$) bediente sich der weder durch α -Tetralol noch durch α -Indanyl-carbinol (IV, $n = 5$) gestörten Bande bei 720/cm. Diejenige bei 964/cm haben α - und β -Tetralol gemeinsam. Die Übereinstimmung der mit beiden Banden erhaltenen Prozentwerte legte die Abwesenheit von α -Tetralol nahe. Für das Carbinol IV, $n = 5$, fanden wir keine ungestörte Meßbande zwischen 3 und 25 μ .

Hydrolyse in 70-proz. Dioxan: Die IR-Extinktion der Carbinolfraktion bei 3280/cm (OH-Valenzschwingung) ergab einen höheren Prozentgehalt als die der für X, $m = 6$, spezifischen Bande bei 720/cm. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Extinktion der reinen Carbinole bei 3280/cm schrieben wir die Differenz dem α -Indanyl-carbinol (IV, $n = 5$) zu, das qualitativ auch an einer Bandenschulter bei 770/cm erkannt wurde. Die Oxydation des Carbinol-Produkts mit Chromsäure in Pyridin ergab kein α -Tetralon²⁾.