

GEORG WITTIG und HARTMUT HEYN

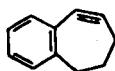
Über das intermediäre Auftreten von Benzocycloheptenin und Indin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

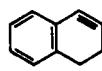
(Eingegangen am 20. Dezember 1963)

Bei oxydativer Zersetzung der Bis-hydrazone von 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-dion-(3.4) und Indandion-(1.2) in Gegenwart von Diphenylisobenzofuran bzw. Tetracyclon wurden die Addukte XI bzw. XIII und 1.2.3.4-Tetraphenyl-fluoren isoliert und in ihrer Konstitution aufgeklärt. Hiernach ist das intermediäre Auftreten von Benzocycloheptenin und Indin „sichtbar“ gemacht, deren Verhalten diskutiert wird. Versuche, 1-Chlor-2-brom-inden sowie 1-Chlor-2-brom-3.3-dimethyl-inden zu den zugehörigen Zwischenprodukten mit Kohlenstoffdreifachbindung zu enthalogenieren, führten nicht zum Ziel, da die primär entstehenden Metallhalogen-Derivate überraschend stabil waren.

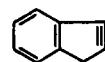
Nach Versuchen von G. WITTIG und Mitarb.¹⁾ wurde das intermediäre Auftreten von Cycloheptin, Cyclohexin und Cyclopentin mit hoher Wahrscheinlichkeit damit nachgewiesen, daß man die zu erwartenden Cycloalkine auf dem Wege der DIELS-ALDER-Reaktion in Anwesenheit von Diphenylisobenzofuran (X) zu wohldefinierten Addukten abfangen konnte. In diesem Zusammenhang interessierte die Frage, ob kleine Ringe mit Kohlenstoffdreifachbindung auch dann kurzlebig existieren, wenn sie mit einem Benzolkern kondensiert sind, und ob im bejahenden Falle die Konjugation der Dreifachbindung mit dem Aromaten die Stabilität der Zwischenverbindungen erhöht oder wegen gesteigerter Ringspannung erniedrigt.



I



II



III

Gegenstand der Untersuchungen waren die homologen Benzocycloalkenine I, II und III, die auf dem üblichen Wege der Oxydation zugehöriger 1.2-Dion-bis-hydrazone oder der Enthalogenierung entsprechender 1.2-Bis-halogen-cycloolefine bereitet werden sollten.

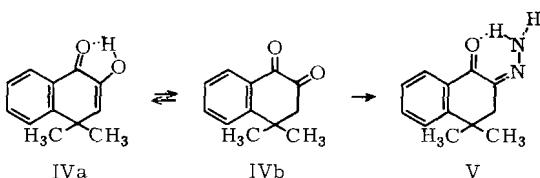
Während man sich zur Synthese des Bis-hydratons vom 3.4-Dihydro-naphthochinon-(1.2) bereits um die Präparierung des Diketons vergeblich bemühte²⁾ und die Umsetzung des zugänglich gemachten 4.4-Dimethyl-3.4-dihydro-naphthochinons-(1.2) (IV) mit Hydrazin nicht über die Stufe des Monohydrazons V³⁾ hinausführte⁴⁾, ließen sich die Bis-hydrazone des 1.2-Benzo-cyclohepten-(1)-dions-(3.4) (VI) und Indandions-(1.2) ohne Schwierigkeiten präparieren.

¹⁾ G. WITTIG und A. KREBS, Chem. Ber. 94, 3260 [1961]; G. WITTIG und R. POHLKE, Chem. Ber. 94, 3276 [1961].

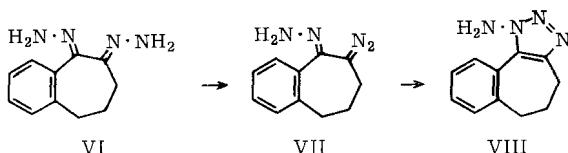
²⁾ Näheres in der Dissertat. von H. HEYN, Heidelberg 1963.

³⁾ Diskussion der IR-Spektren s. Versuchsteil, S. 1616.

⁴⁾ Vgl. hierzu N. A. DORIN und R. TSCH. KOLINSKIJ, J. allg. Chem. (russ.) 30, 270 [1960]; G. WITTIG, W. UHLENBROCK und P. WEINHOLD, Chem. Ber. 95, 1692 [1962].



VI wurde analog den Versuchen von G. WITTIG und A. KREBS¹⁾ am Cycloheptandion-bis-hydrazone in siedendem Benzol mit Quecksilberoxyd behandelt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung (47% d. Th.) isolierte man außer N-haltigen Harzen 10% des Benzocycloheptadiens IX und 4% des *Amino-1,2,3-triazols VIII*⁵⁾, das offenbar über das α -Diazo-hydrazone VII entstanden war:

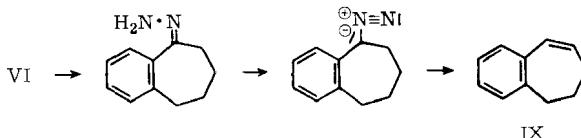


Bei einem Vergleich mit den bei der Oxydation von Cycloheptandion-bis-hydrazone erzielten Resultaten fällt auf, daß die analogen Produkte, aber in stark unterschiedlichen Ausbeuten, anfielen:

aus VI aus Cycloheptandion-bis-hydrazone

Cycloalken	10 %	0.5 %
Aminotriazol	4.5 %	29 %

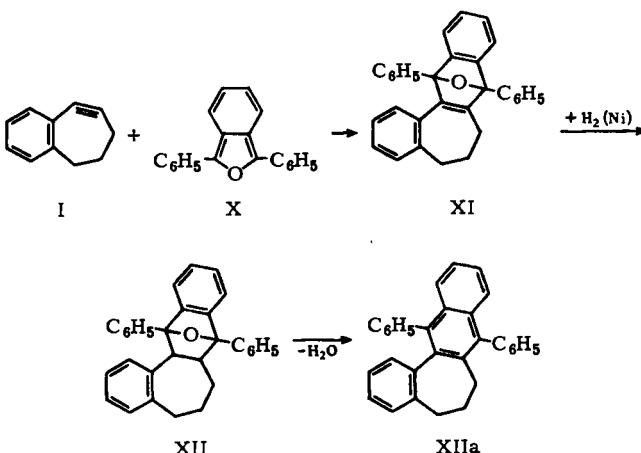
Die Ausbeutenverschiebung zugunsten des Benzocycloheptadiens IX, das seine Herkunft einer WOLFF-KISHNER-Reaktion verdankt:



dürfte dem Konjugationseffekt der sich bildenden C=C-Bindung mit dem Aromatenkern zuzuschreiben sein⁶⁾.

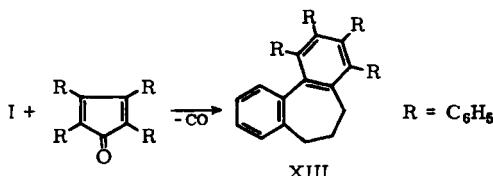
Da das gesuchte *Benzocycloheptenin I* oder Folgeprodukte nicht aufzufinden waren, wurde die Oxydation in Gegenwart von 2,5-Diphenyl-3,4-benzo-furan (X) wiederholt – in der Erwartung, das Intermediärprodukt in einer DIELS-ALDER-Addition abfangen zu können. In der Tat isolierte man außer 9% IX und 3% Aminotriazol VIII 33% der Verbindung XI⁷⁾:

- 5) Über die Stellung der Aminogruppe im Triazolderivat ließ sich keine Aussage machen, da die Herstellung eines Vergleichspräparates nicht gelang.
- 6) In welcher Reihenfolge die beiden Hydrazon-Gruppen der Oxydation anheimfallen, müssen weitere Versuche klären.
- 7) Da bei der Oxydation von VI Benzocycloheptadien IX entstand, war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß dieser Kohlenwasserstoff mit X das Addukt XII liefert, das durch Dehydrierung in Anwesenheit von Quecksilberoxyd in XI übergeht. Da dann das intermediäre Auftreten von Benzocycloheptenin in Frage gestellt wäre, wurde im Kontrollsatz gesichert, daß IX unter vergleichbaren Bedingungen nur unvollständig mit X zu XII reagiert und XII auch nach 24 stdg. Einwirkung von Quecksilberoxyd in siedendem Benzol unverändert bleibt.



Zum Strukturbeweis wurde XI mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert; das stereoisomerenfreie Dihydroderivat XII (40%) erwies sich als identisch mit dem aus Dien-Addition von IX an X gewonnenen Präparat. Die zweite bei der Hydrierung von XI in 52-proz. Ausbeute entstandene Substanz war das Naphthalinderivat XIIa, das auch aus XII durch Dehydratisierung mit Eisessig/Salzsäure in 80-proz. Ausbeute erhalten wurde.

Die oxidative Zersetzung des Bis-hydrazons VI mit Quecksilberoxyd oder aktivem Mangandioxyl⁸⁾ bei Gegenwart von *Tetr phenyl-cyclopentadienon* (Tetracyclon)⁹⁾ lieferte 35% bzw. 38% des Kohlenwasserstoffs XIII:



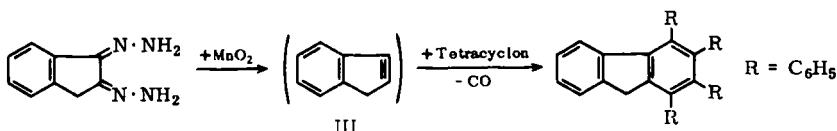
Mit diesen Resultaten ist gesichert, daß *Benzocycloheptenin* kurzlebig existiert und mit cyclischen Dienen *DIELS-ALDER*-Reaktionen eingeht.

Bei anschließenden Versuchen, *Indandion-(1,2)-bis-hydrazone* oxydativ in *Indin* (III) überzuführen, blieb Quecksilberoxyd wirkungslos, während aktives Mangandioxyl das Bis-hydrazone angriff. Aus den resultierenden Harzen ließ sich lediglich eine geringe Menge Inden isolieren, das durch sein IR-Spektrum charakterisiert wurde. Bei Wiederholung des Ansatzes in Anwesenheit von Tetracyclon wurde außer Spuren Inden in 3-proz. Ausbeute *1,2,3,4-Tetraphenyl-fluoren* vom Schmp. 244–245° gewonnen, das sich als identisch mit einem durch Verschmelzen von Inden mit Tetracyclon erhaltenen und anschließend mit Chloranil dehydrierten Präparat erwies¹⁰⁾:

⁸⁾ Vgl. H. MORRISON, S. DANISHEFSKY und P. YATES, J. org. Chemistry 26, 2617 [1961].

⁹⁾ Ein Blindversuch zeigte, daß die Ketogruppe des Tetracyclons mit den freien Aminogruppen des Bis-hydrazons unter den Versuchsbedingungen nicht reagierte.

¹⁰⁾ MnO₂ dehydrierte das aus Inden und Tetracyclon bereitete Addukt nicht.



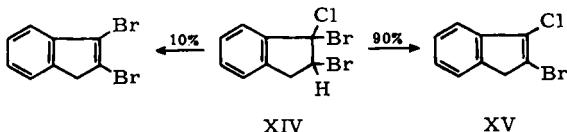
Daß das hiernach als Intermediärprodukt anzunehmende *Indin* unter angenähert vergleichbaren Bedingungen nur zu 3%, dagegen *Benzocycloheptenin* zu rund 35% nachzuweisen war, ist wie bei den unkondensierten Cycloalkinen so zu deuten, daß die mit fallender Ringgröße stark ansteigende Spannung die Reaktivität der $C\equiv C$ -Bindung steigert. Da nun bei allen Bis-hydrazon-Oxydationen — zum Unterschied von den ebenfalls zu Cycloalkinen hinleitenden Metallhalogenid-Eliminierungen¹⁾ — keine Trimerisation oder andere Selbstaddition der primären cyclischen Acetylene beobachtet wurden, ist die Vermutung naheliegend, daß die zunächst entstehenden Diazoverbindungen die in allen Fällen sich bildenden Cycloalkine mit fallender Ringgröße zunehmend abfangen. Diese Reaktionen vom Typus der 1.3-Addition überspielen also mehr und mehr die 1.4-Anlagerungen an cyclische Diene und erklären die sinkenden Adduktausbeuten.

Ein Vergleich der prozentualen Adduktausbeuten mit denen nicht kondensierter Cycloalkine, die ebenfalls auf dem Wege der Bis-hydrazen-Oxydationen entstanden waren, erscheint lehrreich.

Benzo-cycloheptenin I	33—38	Cycloheptin	26
Benzo-cyclopentenin	3	Cyclopentin	0.5

Die allerdings nicht beträchtlichen Differenzen lassen mit Vorbehalt vermuten, daß die an kondensierten Benzolkerne infolge eines stabilisierenden Konjugationseffektes die Additionsbereitschaft der benachbarten $C \equiv C$ -Bindung herabsetzen.

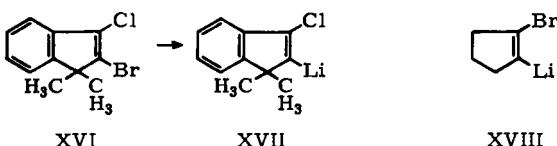
Es wurde nun versucht, das besonders interessierende *Indin* auf anderem Wege zu erzeugen. Zu diesem Zweck wurde aus 1-Chlor-inden mit Brom das Dibromid XIV bereitet, das bereits bei Raumtemperatur ohne Mitwirkung einer Base Halogenwasserstoff abspaltet, aber dabei nicht in das erwartete 1.2-Dibrom-inden überging, sondern überwiegend 1-Chlor-2-brom-inden (XV) lieferte. Dieses Resultat war insofern überraschend, als 1-Chlor-cyclopenten über die analogen Stufen 1.2-Dibrom-cyclopenten bildete¹⁾.



Es ist zu erwägen, ob XIV auf dem Wege einer ungewöhnlichen *cis*-Addition von Brom unter der Nachbarwirkung des Benzolkerns entstanden ist und dann in einer normalen *trans*-Eliminierung von Bromwasserstoff XV formierte, oder ob umgekehrt das zu erwartende *trans*-Addukt eine HBr-*cis*-Abspaltung eingegangen war. Inzwischen haben M. J. S. DEWAR und R. C. FAHEY¹¹⁾ gezeigt, daß sich Deuteriumbromid an Inden überwiegend in *cis*-Stellung anlagert, womit die Alternative zugunsten der ersten Möglichkeit entschieden sein dürfte. Entsprechend wurde aus 1-Chlor-3,3-dimethyl-inden das *1-Chlor-2-brom-3,3-dimethyl-inden* (XVI) präpariert.

¹¹ J. Amer. chem. Soc. **85**, 2248 [1963].

Versuche, XV zu III in Abwesenheit und in Gegenwart von Abspaltungsmitteln wie Furan oder Diphenylisobenzofuran zu enthalogenieren, führten nicht zu eindeutigen Ergebnissen, da die Metallierung der aciden CH_2 -Gruppe durch Lithiumamalgam oder Butyllithium die Sachlage komplizierte¹²⁾. Um diesen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, wurden analoge Umsetzungen auf das 1-Chlor-2-brom-3,3-dimethyl-inden (XVI) übertragen. Bei Einwirkung von fein dispergiertem Lithium auf XVI in Tetrahydrofuran bildete sich XVII, das keine Neigung zur LiCl -Abspaltung vertriet; die Hydrolyse nach 6 Tagen lieferte 1-Chlor-3,3-dimethyl-inden.



Auch die Umsetzung von XVI mit ätherischem Butyllithium führte zum stabilen Metallierungsprodukt XVII, wie die nachfolgende Carboxylierung und Veresterung der entstandenen Carbonsäure (XVII, CO_2H statt Li) mit Diazomethan zeigte¹³⁾.

Das bei diesen Reaktionen erwartete III-Homologe konnte nicht nachgewiesen werden, da XVII beständig war. Die mangelnde Tendenz, Metallhalogenid zu eliminieren, teilt das Metallierungsprodukt generell mit heterocyclischen Fünfringderivaten analoger Zusammensetzung¹⁴⁾. Wie inzwischen festgestellt wurde, bleibt auch 1-Lithium-2-brom-cyclopenten (XVIII) bei Raumtemperatur über längere Zeit unverändert, da der Cyclopenten-Bildung die mit Einführung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung einhergehende starke Spannung entgegenwirkt¹⁵⁾. Hierüber wird demnächst berichtet werden.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT ist der eine von uns (H. Heyn) für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1,2-Benzo-cyclohepten-(1)-dion-(3,4)-bis-hydrazon (VI)

Darstellung: Zu einer siedenden Lösung von 50 mMol Hydrazinhydrat in 50 ccm Äthanol ließ man unter Stickstoff 20 mMol aus Äther umkristallisiertes 1,2-Benzo-cyclohepten-(1)-dion-(3,4) vom Schmp. 55°¹⁶⁾ in 50 ccm Äthanol im Laufe von 60 Min. tropfen. Nach 30 Min. Rückflußkochen wurde das Solvens bei 45° i. Vak. entfernt, und im Hochvak. wurden Wasser und Hydrazin abdestilliert. Das verbleibende Bis-hydrazon VI wurde in Äthanol bei 40° gelöst, aus dem es bei -30° in hellgelben Nadeln vom Zers.-P. 129° (im vorgeheizten Apparat) auskristallisierte; Ausb. 59% d. Th.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (202.3) Ber. C 65.32 H 6.98 Gef. C 65.21 H 6.96

Oxydationen

a) 10 mMol VI in 270 ccm absol. Benzol wurden im Laufe von 2.5 Stdn. unter kräftigem Rühren in eine siedende Suspension von 40 mMol Quecksilberoxyd, 10 g wasserfreiem Natriumsulfat und 0.5 g gepulvertem Kaliumhydroxyd in 50 ccm absol. Benzol (thiophenfrei) getropft;

¹²⁾ Vgl. M. DONBROW, J. chem. Soc. [London] 1959, 1963; E. A. BRAUDE und E. A. EVANS, ebenda 1955, 3337.

¹³⁾ Die isolierte Carbonsäure enthielt etwa 10% 2-Brom-3,3-dimethyl-inden-carbonsäure-(1), da offenbar auch ein Halogen-Metall-Austausch mit Chlor nebenher erfolgt war.

¹⁴⁾ V. WAHL, Dissertat. Univ. Heidelberg 1962; H. MÜLLER, Dissertat. Univ. Heidelberg 1964.

¹⁵⁾ J. WEINLICH, Dissertat. Univ. Heidelberg 1964.

¹⁶⁾ Schmp. 45-49° nach J. W. COOK, A. R. M. GIBB, R. A. RAPHAEL und A. R. SOMERVILLE, J. chem. Soc. [London] 1952, 603.

im angeschlossenen Eudiometer fing man 210 ccm Stickstoff (reduziert auf Normalbedingungen, 47% d. Th.) auf. Nach 1 stdg. Röhren der siedenden Suspension dekantierte man die Lösung und destillierte das Benzol ab. Die Chromatographie des Rückstandes mit Petroläther an 400 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) lieferte 10% d. Th. an *1.2-Benzo-cycloheptadien-(1.3)* (IX), das durch Gaschromatographie und IR-Spektrum identifiziert wurde. Benzol, Äther und Essigester eluierten 1.6 g N-haltiger Harze und Methanol das *Aminotriazol VIII*, das nach Umlösen aus Benzol/n-Hexan bei 142° schmolz; Ausb. 4% d. Th.

$C_{11}H_{12}N_4$ (200.3) Ber. C 65.98 H 6.04 N 27.98

Gef. C 66.35 H 6.26 N 27.49 Mol.-Gew. 174 (osmometr.¹⁷⁾ in Benzol)

b) Ansatz a) wurde unter Zusatz von 10 mMol *2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan* (X) wiederholt, wobei 50% d. Th. Stickstoff aufgefangen wurden. Durch die dekantierte, benzol. Lösung leitete man bei 70° 3 Stdn. Sauerstoff, wonach die grünliche Fluoreszenz des restlichen X verschwunden war. Nach Verjagen des Solvens wurde der Rückstand an 400 g Aluminiumoxyd chromatographiert; Petroläther eluierte 9% d. Th. IX, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol eluierten das *Addukt XI*, das nach erneutem Chromatographieren an 150 g Aluminiumoxyd mit Benzol 33% d. Th. an XI vom Schmp. 218–219° lieferte; Schmp. 221–222° (Zers.) aus Essigester/Äthanol und Benzol/Cyclohexan.

$C_{31}H_{24}O$ (412.5) Ber. C 90.26 H 5.86 Gef. C 90.28 H 5.94

Weiteres Eluieren bei der ersten Chromatographie mit Chloroform und Essigester ergab verunreinigtes *o-Dibenzoyl-benzol*, das nach erneutem Chromatographieren bei 142–144° schmolz (Mischprobe); Ausb. zusammen mit dem im zweiten Chromatogramm mit Essigester eluierten Anteil 38% d. Th. Die Methanolfraktionen des ersten Chromatogramms enthielten *Aminotriazol VIII*, das nach Umlösen aus Benzol/n-Hexan bei 142° schmolz; Ausb. 3% d. Th.

Hydrierung von XI: 0.18 g des *Adduktes XI* in 10 ccm Essigester wurden mit 1 g Raney-Nickel 18 Stdn. hydriert, wobei 95% d. Th. an *Wasserstoff* aufgenommen wurden. Nach Filtration und Verjagen des Solvens chromatographierte man den Rückstand stufenlos an 100 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) mit Cyclohexan/Benzol und erhielt 52% d. Th. des *Naphthalinderivates XIIa* vom Schmp. 225–226° (aus Äthanol).

$C_{31}H_{24}$ (396.5) Ber. C 93.90 H 6.10 Gef. C 93.71 H 6.18

Die späteren Fraktionen enthielten 40% d. Th. des *Dihydroderivates XII* vom Schmp. 211 bis 213° (Zers.), aus Essigester Schmp. 214–214.5°.

$C_{31}H_{26}O$ (414.6) Ber. C 89.82 H 6.32 Gef. C 90.15 H 6.20

Aus den Mutterlaugen konnte man beim Eindunsten außer den Nadeln von XII einige rhombische Kristalle vom Schmp. 203–204° abtrennen (Mischprobe mit XII 203–214°).

Dehydratation von XII: 80 mg XII wurden in 5 ccm Eisessig mit 3 Tropfen konz. Salzsäure 30 Min. gekocht. Das beim Verdünnen mit Wasser abgeschiedene und aus Essigester umkristallisierte Naphthalinderivat XIIa schmolz bei 225° und mit dem oben erhaltenen gemischt ohne Depression; Ausb. 62 mg oder 80% d. Th.

Synthese von XII: 7.0 mMol *1.2-Benzo-cycloheptadien-(1.3)* (IX) (n_D^{20} 1.5878)¹⁸⁾ wurden mit 5.5 mMol *Diphenylisobenzofuran* (X) in 3 ccm Benzol unter Stickstoff 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Stufenloses Chromatographieren des Reaktionsproduktes mit Cyclohexan/Benzol an 150 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) lieferte außer 20% des eingesetzten IX und 79% X bzw. dessen Oxydationsprodukten 0.14 g XII vom Schmp. 206–208°, aus Essigester Schmp. 214° (Misch-Schmp. mit oben erhaltenem XII ohne Depression); Ausb. 6% d. Th.

¹⁷⁾ Mit dem Modell 30 I A der Firma MECHROLAB Inc., Mountain View/Calif.

¹⁸⁾ F. S. KIPPING und A. E. HUNTER, J. chem. Soc. [London] 83, 246 [1903].

c) Eine Lösung von 10 mMol *Bis-hydrazon VI* in 270 ccm absol. Benzol ließ man zu einer mit einem Vibromischer intensiv geschüttelten Suspension von 45 g *aktivem MnO₂*¹⁹⁾, 0,5 g gepulvertem Kaliumhydroxyd und 11 mMol *Tetraphenyl-cyclopentadienon* in siedendem Benzol im Verlauf 1 Stde. tropfen. Nach weiterem 2stdg. Kochen dekantierte man vom *MnO₂*, das im Soxhlet mit Benzol extrahiert wurde. Die vereinigten Lösungen wurden vom Solvens befreit, und der Rückstand wurde an 400 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) stufenlos mit Petroläther-Benzol-Äther-Methanol chromatographiert. Außer Spuren an *IX*, das gas-chromatographisch identifiziert wurde, eluierte man 38% d. Th. *XIII* vom Schmp. 275–279°, aus Benzol/Methanol Schmp. 279,5–280°.

$C_{39}H_{30}$ (498.7) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 94.00 H 6.01

Vergleichspräparat: 15 mMol *IX*¹⁸⁾ wurden mit 10 mMol *Tetracyclon* 4 Stdn. auf 220° (Badtemperatur) erhitzt. Bei anschließender stufenloser Chromatographie an basischem Aluminiumoxyd mit Petroläther/Benzol isolierte man neben 50% eingesetztem Benzocycloheptadien und 80% *Tetracyclon* 7% d. Th. *XIII* vom Schmp. 278–279°, mit dem oben erhaltenen keine Schmp.-Depression; die IR-Spektren waren deckungsgleich²⁰⁾.

4,4-Dimethyl-3,4-dihydro-naphthochinon-(1,2) (IV)²¹⁾

a) Zu 58 mMol 4,4-Dimethyl-tetralon-(1)²²⁾ in 50 ccm Dioxan wurden in der Siedehitze während 2 Stdn. 61 mMol *Selendioxid* in 100 ccm Dioxan und 20 ccm Wasser getropft. Nach weiterem 10stdg. Kochen wurde filtriert und die Lösung ausgeäthert. Der nach Verjagen des Solvens verbleibende Rückstand wurde in 80 ccm heißem Äthanol aufgenommen, aus dem 3 g blaßgelbe Nadeln einer selenhaltigen, nicht näher untersuchten Verbindung vom Schmp. 164,5–165,5° auskristallisierten.

Die Mutterlaugen wurden über eine VIGREUX-Kolonne destilliert, und das zwischen 74 und 90°/0,1 Torr übergehende Gemisch wurde mit 2n NaOH extrahiert. Das beim Ansäuern ausfallende *IV* wurde ausgeäthert und aus Petroläther umkristallisiert. Die bei 73–73,5° schmelzende Verbindung (Ausb. 9% d. Th.) wurde durch ihr Chinoxalinderivat charakterisiert²¹⁾.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76,57 H 6,43 Gef. C 76,72 H 6,40

Die fraktionierte Destillation des Neutralteils lieferte 10% Ausgangsketon und 32% d. Th. an 1-Oxo-4,4-dimethyl-1,4-dihydro-naphthalin²²⁾ vom Sdp._{0,1} 82–84°, aus Petroläther Schmp. 70–71°.

$C_{12}H_{12}O$ (172,2) Ber. C 83,68 H 7,02 Gef. C 83,82 H 7,11

b) 13 g 4,4-Dimethyl-tetralon-(1)²²⁾ in 80 ccm Glykolmonomethyläther und 27 ccm konz. Salzsäure wurden bei 0° unter kräftigem Rühren mit 10 ccm *n-Butylnitrit* versetzt. Nach 30 Min. goß man das Gemisch in 1 l Wasser, saugte die Kristalle ab und wusch sie bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers. Das resultierende 2-Oximino-4,4-dimethyl-tetralon-(1) schmolz nach Umlösen aus Äther/Petroläther bei 163–164,5°; Ausb. 41% d. Th.

$C_{12}H_{13}NO_2$ (203,2) Ber. C 70,92 H 6,45 N 6,89 Gef. C 71,03 H 6,28 N 7,17

19) Nach J. ATTENBURROW und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1952, 1094. Auf den Zusatz eines Trockenmittels mußte verzichtet werden, da das aktive *MnO₂* größere Mengen an gebundenem Wasser enthielt, das es erst in siedendem Benzol verlor. Eine in Toluol über Nacht am Wasserabscheider gekochte Probe an aktivem Braunstein war gegenüber den Bis-hydrazenen wirkungslos.

20) Über Dehydrierungen bei Dien-Additionen s. W. DILTHEY, W. SCHOMMER, W. HÖSCHEN und H. DIERICHs, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1159 [1935]; W. DILTHEY, W. SCHOMMER und O. TRÖSKEN, ebenda 66, 1627 [1933].

21) N. H. CROMWELL, H. H. EBY und D. B. CAPPS, J. Amer. chem. Soc. 73, 1230 [1951]; R. D. CAMPBELL und N. H. CROMWELL, ebenda 77, 5169 [1955].

22) R. T. ARNOLD, J. S. BUCKLEY JR. und J. RICHTER, J. Amer. chem. Soc. 69, 2322 [1947].

0.47 g *2-Oximino-4,4-dimethyl-tetralon-(1)* wurden mit 1 ccm 40-proz. *Formalin*-Lösung, 2 ccm konz. Salzsäure und 2 ccm Petroläther 45 Min. geschüttelt, wonach das Oxim gelöst war. Nach Zugabe von 15 ccm Wasser und 15 ccm Petroläther kristallisierten aus der abgetrennten organischen Phase bei -30° 48 % d. Th. *IV* vom Schmp. $69-70^{\circ}$ aus (Misch-Schmp. mit dem unter a) erhaltenen ohne Depression).

4,4-Dimethyl-3,4-dihydro-naphthochinon-(1,2)-2-hydrazone (V): 2.5 g *IV* in 100 ccm Benzol wurden zu überschüss., wasserfreiem *Hydrazin* (16 g) und 50 ccm Benzol in der Siedehitze während 4 Stdn. unter starkem Rühren zugetropft. Nach 1 stdg. Kochen verjagte man das Solvens bei $70^{\circ}/15$ Torr und kristallisierte das verbleibende *Monohydrazon V* aus verd. Methanol um; Schmp. im vorgeheizten Apparat 153° (Zers.); Ausb. 73 % d. Th.

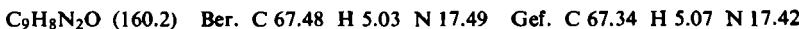


Diskussion der IR-Spektren²³⁾

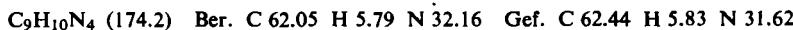
Im Sinne der Tautomerie *IVa* \rightleftharpoons *IVb* zeigt *IV* bei $3440/\text{cm}$ eine starke Bande, die den enolischen Charakter der Carbonylgruppe in 2-Stellung anzeigt. Auf Grund der H-Verbrückung findet man die Absorption der Carbonylgruppe, die beim Sechsring bei 1715 bis $1705/\text{cm}$ zu erwarten wäre, bei $1670-1650/\text{cm}$ – gegenüber dem nicht enolisierten *Indandion-(1,2)*, bei dem 2 Banden mit $\Delta\tilde{\nu} \sim 20/\text{cm}$ um den Wert $1750/\text{cm}$ zu erwarten wären, und das Absorptionen bei 1770 und $1710/\text{cm}$ zeigt; hier werden durch Kopplung der Carbonylgruppen die Banden um $\Delta\tilde{\nu} = 60/\text{cm}$ auseinandergezogen.

Bei den Spektren der *2-Monohydrazone* vom *Indandion-(1,2)* und von *IV* fällt die Ähnlichkeit der Absorptionen im Gebiet der OH- und NH-Valenzschwingungen auf. Das Auftreten von drei scharfen Banden zeigt deutlich die intramolekulare H-Verbrückung an; für unverbrückte primäre Amine wären nur 2 Banden zu erwarten. Die Lage der C=O-Banden zeigt auch hier den Einfluß der intramolekularen Verbrückung; die Carbonylbande beim *Indandion-monohydrazon* bei 1680 ist um $65/\text{cm}$ gegenüber dem Mittelwert der Carbonylbanden beim *Indandion* nach niedrigeren Frequenzen verschoben; auch *V* zeigt eine Verschiebung um $65/\text{cm}$ gegenüber dem zu erwartenden Wert. Die relativ hohen Verschiebungen können so erklärt werden, daß die Konjugation der Carbonylgruppe *I* mit dem Benzolkern gleichfalls eine Verschiebung der Absorption nach niedrigeren Frequenzen bewirkt. Aus diesem Grunde wird angenommen, daß beim *Monohydrazon* des *Indandions-(1,2)* die Bande bei 1680 und bei *V* die Bande bei $1645/\text{cm}$ jeweils der Carbonylgruppe *I* zuzuordnen sind.

Indandion-(1,2)-bis-hydrazone: Das nach M. P. CAVA und Mitarbb.²⁴⁾ bereitete *Indandion-(1,2)* wurde nicht umkristallisiert, da es sich dabei leicht zersetzt, sondern 30 Min. im Soxhlet mit heißem Äther gewaschen. Der Schmp. lag dann statt bei $95-112^{\circ}$ ²⁴⁾ bei 114 bis 116° . 11 mMol davon in 50 ccm Äthanol wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoff im Verlauf von 30 Min. unter Rühren zu 43 mMol wasserfreiem *Hydrazin* in 5 ccm Äthanol gegeben. Das sich abscheidende *Indandion-(1,2)-monohydrazon* bildete nach Umkristallisation aus Äthanol hellgelbe Kristalle vom Zers.-P. 180° ; Ausb. 51 % d. Th.



Zur Darstellung des Bishydrazons wurden 10 g *Indandion-(1,2)* in 250 ccm Benzol unter Stickstoff in eine siedende Mischung von überschüss., wasserfreiem *Hydrazin* (20 g) mit 50 ccm Benzol im Laufe 1 Stde. eingerührt und nach weiterem 1 stdg. Kochen Benzol sowie *Hydrazin* i. Vak. entfernt. Das resultierende *Indandion-(1,2)-bis-hydrazone* bildete nach Umkristallisation aus Benzol blaßgelbe, verfilzte Nadelchen vom Zers.-P. 194° ; Ausb. 50 % d. Th.



²³⁾ Für eingehende Diskussion der Spektren sei Herrn Dr. G. KÖBRICH, Heidelberg, gedankt.

²⁴⁾ M. P. CAVA, R. L. LITTLE und D. R. NAPIER, J. Amer. chem. Soc. 80, 2257 [1958].

Oxydationen

a) Zu einer siedenden, kräftig geschüttelten Suspension (Vibromischer) von 90 g *aktivem MnO₂*¹⁹⁾ und 0.5 g gepulvertem Kaliumhydroxyd in 200 ccm Benzol gab man 20 mMol *Indandion-bis-hydrazone*, das als schwerlösliche Verbindung aus einem Heißdampfextraktor durch siedendes Benzol im Verlauf von 4 Stdn. „eluier“ wurde. Nach 3stdg. Kochen filtrierte man vom MnO₂ ab, das im Soxhlet mit Benzol extrahiert wurde. Nach Verjagen des Solvens aus den vereinigten benzol. Lösungen wurde der Rückstand an 300 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) stufenlos mit Petroläther-Benzol-Essigester-Methanol chromatographiert. Die Petroläther-Fraktionen lieferten bei der Destillation im Kugelrohr 40 mg eines farblosen Öles, das durch Brechungsindex und IR-Spektrum als *Inden* identifiziert wurde.

b) Eine Suspension von 45 g *aktivem MnO₂*, 0.5 g Kaliumhydroxyd und 11 mMol *Tetracyclon* in 200 ccm Benzol wurde wie oben zu 10 mMol *Indandion-bis-hydrazone* gegeben. Nach Aufarbeiten enthielten die Petroläther-Fraktionen Spuren an *Inden* und die weiteren Fraktionen durch Harze verunreinigtes *1.2.3.4-Tetraphenyl-fluoren*, aus Benzol/Methanol farbloses Pulver, Schmp. 244–245°; Ausb. 3.2% d. Th.

C₃₇H₂₆ (470.6) Ber. C 94.43 H 5.57

Gef. C 94.35 H 5.56 Mol.-Gew. 475 (osmometr.¹⁷⁾ in Benzol)

90% des eingesetzten Tetracyclons wurden zurückgewonnen, während der Rest aus Harzen bestand.

Vergleichspräparat: 15 mMol frisch destilliertes *Inden* wurden mit 10 mMol *Tetracyclon* auf 190° (Badtemperatur) erhitzt, wobei die zu beobachtende Gasentwicklung nach 1 Stde. abklang. Nach weiterem 3stdg. Erhitzen auf 220° wurde das Reaktionsgut in Cyclohexan/Benzol (1:2) aufgenommen und an 300 g basischem Aluminiumoxyd (Merck) chromatographiert. Beim Eluieren erhielt man neben 2% des eingesetzten Tetracyclons 96% d. Th. an *1.2.3.4-Tetraphenyl-10.11-dihydro-fluoren*, das aus Benzol bei 218–219.5° schmolz.

C₃₇H₂₈ (472.6) Ber. C 94.03 H 5.97 Gef. C 94.19 H 5.91

2.6 mMol *Tetraphenyl-dihydrofluoren* wurden mit 2.9 mMol *Chloranil* in 3 ccm Xylool 4 Stdn. gekocht, die Reaktionsmischung wurde auf 150 g basisches Aluminiumoxyd gegeben und mit Cyclohexan/Benzol (1:2) eluiert. Es resultierten 83% *1.2.3.4-Tetraphenyl-fluoren* vom Schmp. 244–245.5° (Mischprobe mit obigem Präparat).

Zur Bildung von 1-Chlor-2-brom-inden (XV): In Bestätigung der Angaben von J. v. BRAUN und H. OSTERMAYER²⁵⁾ wurde *1-Chlor-2-brom-inden* aus *1-Chlor-inden* und *Brom* in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° bereitet, wobei das primär sich bildende Dibromid XIV zur Abspaltung von HBr zweckmäßig bei 80° (Badtemperatur) i. Vak. gehalten wurde. Das verbleibende Öl wurde über eine VIGREUX-Kolonne bei 0.4 Torr destilliert und das Destillat in Petroläther über basisches Aluminiumoxyd filtriert. Die abschließende Fraktionierung bei 0.4 Torr lieferte 46% d. Th. XV (Sdp. 94°), das zum Unterschied von den Angaben der Autoren kristallin in farblosen Nadeln vom Schmp. 34° anfiel.

C₉H₆BrCl (229.5) Ber. C 47.10 H 2.64 Gef. C 46.33 H 2.78

Die Analyse stimmt auf eine Mischung von 89.5% Chlortbrom-inden und 10.5% Dibrom-inden (ber. C 46.29, H 2.58).

Oxydation von XV mit *Kaliumpermanganat* in Aceton zur *Phthalsäure* schloß eine Kernhalogenierung aus. Das NMR-Spektrum von XV zeigte in Übereinstimmung mit der Struktur nur eine Sorte aliphatischer Protonen und ein Verhältnis *Cariphat* : *Caromat*, wie 1:2, womit gleichzeitig die Formel eines Allylbromids ausgeschlossen ist.

²⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1006 [1937].

Verhalten von 1-Chlor-2-brom-3,3-dimethyl-inden (XVI)

Darstellung: Zu einer Suspension von 101 mMol *Phosphorpentachlorid* in 200 ccm absol. Benzol fügte man langsam unter Rühren bei 0° 100 mMol *3,3-Dimethyl-indanon-(1)* vom Sdp.₁₈ 130—131°²⁶⁾ in 50 ccm Benzol und rührte noch 1 Stde. bei 0° bis zur Lösung des PCl_5 . Nach Entfernen von Benzol und *Phosphoroxychlorid* unter Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. destillierte man den Rückstand bei 15 Torr, wobei bis 80° HCl abgespalten wurde. Das resultierende *1-Chlor-3,3-dimethyl-inden* hatte den Sdp.₁₂ 103°; n_D^{20} 1.5538, Ausb. 92% d. Th.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}$ (178.7) Ber. C 73.95 H 6.20 Cl 19.85 Gef. C 74.19 H 6.12 Cl 19.59

Eine Lösung von 100 mMol *1-Chlor-3,3-dimethyl-inden* in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0° mit 105 mMol *Brom* umgesetzt und nach 3 Stdn. i. Vak. das restliche Brom mit dem Solvens entfernt. Die Aufbereitung erfolgte, wie beim *1-Chlor-2-brom-inden* beschrieben. Ausb. 80% d. Th. *1-Chlor-2-brom-3,3-dimethyl-inden* (XVI) vom Sdp._{0.4} 87°; n_D^{20} 1.5891.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrCl}$ (257.6) Ber. C 51.29 H 3.91 Gef. C 51.84 H 4.23

Verhalten von XVI gegen Lithium: 10 mMol XVI wurden in 25 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff mit 20 mg-Atom *Lithium* (Suspension in Paraffin) geschüttelt, wobei sich die Lösung erwärme und einen farblosen Niederschlag abschied. Nach 6-tägigem Schütteln (GILMAN-Test positiv) zersetzte man mit Eis, fügte 200 ccm Äther hinzu und wusch die Ätherphase mit Wasser. Ihr Rückstand wurde an 400 g neutralem Aluminiumoxyd (Merck) chromatographiert und mit Petroläther eluiert. Es resultierten 73% d. Th. *1-Chlor-3,3-dimethyl-inden*, das durch seinen Brechungsindex, seine Retentionszeit im Gaschromatographen und durch sein IR-Spektrum identifiziert wurde. Tetrachlorkohlenstoff eluierte 0.28 g einer nicht näher untersuchten, halogenhaltigen Verbindung vom Schmp. 169—170° (aus Äthanol). Wiederholung des Ansatzes in *Furan* statt Tetrahydrofuran lieferte dieselben Produkte.

Umsetzung von XVI mit Butyllithium: 5.0 mMol XVI in 20 ccm absol. Äther wurden unter Stickstoff mit 5.0 mMol *Butyllithium* in Äther bei —70° versetzt. Nach 14 Stdn. bei Raumtemperatur war der GILMAN-Test noch positiv. Hierauf goß man die auf —70° gekühlte Reaktionsmischung auf festes Kohlendioxyd in absol. Äther. Nach Zusatz von Wasser und 2n HCl wurde die in der Ätherphase gelöste Carbonsäure mit *Diazomethan* verestert, das Solvens verjagt und das verbleibende Öl mit Tetrachlorkohlenstoff über 200 g neutralem Aluminiumoxyd filtriert. Ausb. an resultierendem *Ester* vom Sdp._{0.01} 60° 0.65 g.

Die scheinbar gaschromatographisch einheitliche Verbindung erwies sich laut Elementaranalyse als eine Mischung von 90% *1-Chlor-3,3-dimethyl-inden-carbonsäure-(2)-methylester* und 10% *2-Brom-3,3-dimethyl-inden-carbonsäure-(1)-methylester*.

Hierfür berechnet: C 64.75 H 5.43 Halogen 16.55

Gef. C 65.00 H 5.34 Halogen 16.75

Obwohl im Gaschromatogramm eine Aufspaltung nicht zu erkennen war, wurde das Estergemisch durch präparative Gaschromatographie in zwei gleiche Anteile aufgetrennt und die zuerst übergehende Fraktion, *1-Chlor-3,3-dimethyl-inden-carbonsäure-(2)-methylester*, analysiert.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ (236.7) Ber. C 65.96 H 5.54

Gef. C 66.20 H 5.43 Mol.-Gew. 239 (osmometr.¹⁷⁾ in Benzol)

²⁶⁾ K. v. AUWERS, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 987 [1921].