

## Derivate des 1,3-Benzodioxols, 51 [1]

### Darstellung und Reaktionen des 6,7,8,9-Tetrahydrocyclohepta[4,5]benzo[1,2-d][1,3]dioxol-5-on

Derivatives of 1,3-Benzodioxoles, 51 [1]

Preparation and Reactions of 6,7,8,9-Tetrahydrocyclohepta[4,5]benzo[1,2-d][1,3]dioxol-5-one

Franz Dallacker\* und Ludwig Tumbrink

Abteilung Chemie für Mediziner der Techn. Hochschule Aachen,  
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Z. Naturforsch. **39b**, 925–935 (1984); eingegangen am 9. Januar 1984

6,7,8,9-Tetrahydrocyclohepta[4,5]benzo[1,2-d][1,3]dioxol-5-one,

7,8,9-Trihydrocyclohepta[4,5]benzo[1,2-d][1,3]dioxol-5-ene,

7,8,9-Trihydrocyclohepta[4,5]benzo[1,2-d][1,3]dioxol-5-en-5-chlorcarbaldehyd

A synthesis of substituted phenylvaleric acids **4a–e** from 1,3-benzodioxolaldehyds **1a–d** is described. Treatment with PPA gave benzocycloheptanones **5a–e** which gave by reduction and dehydration benzocycloheptene **7a–d**. Reactions of benzocycloheptanone **5a** and of benzocycloheptenaldehyds **10a–b** are reported.

#### Einleitung

Tetrahydrobenzocycloheptanone sind wichtige Zwischenstufen zur Darstellung von tetracyclischen Diterpenen vom Kuaren Typ [2] und zur Synthese des Colchicins, des Hauptalkaloids des Samens von *colchicum autumnale*. Cornigerin, das Hauptalkaloid der Knollen von *Colchicum cornigerum* [3] ist dem Colchicin strukturell sehr ähnlich. Es besitzt an Stelle von zwei Methoxyl-Funktionen eine 1,3-Dioxol-Gruppierung. Über die physiologischen Eigenschaften des Cornigerins wurde bisher noch nichts berichtet.

In dieser Arbeit wird über die Darstellung von Tetramethoxy-, Mono- und Dimethoxymethylendioxybenzocycloheptanonen und Umsetzungen an diesen Substraten berichtet.

#### Diskussion und Ergebnisse

##### 6,7,8,9-Tetrahydrocyclohepta[4,5]benzo[1,2-d][1,3]dioxol-5-one

Von den Aldehyden **1a–e**, die zur Darstellung der Phenylvaleriansäuren **4a–e** benötigt werden, sind **1a**, **b**, **c** und **e** leicht erhältlich [4]. **1d** resultiert aus der Einwirkung von Bis-(1,3-Diphenylimidazolidinyl-

lid-2) auf 5-Hydroxy-4-methoxybenzo[1,3]dioxol, anschließender Methylierung und Verseifung [5] in guter Ausbeute isomerenfrei.

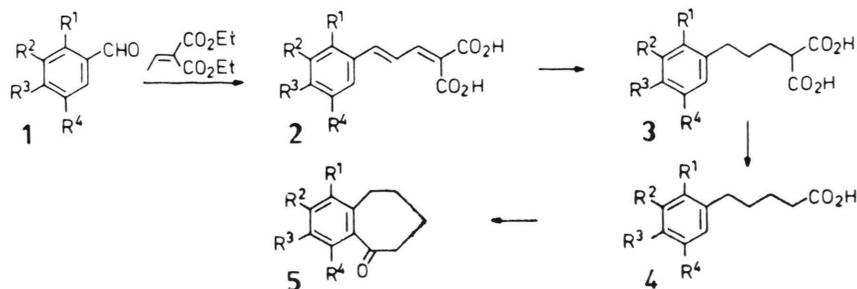
Zur Darstellung der Phenyl-pentadien-säuren **2** bzw. ihrer Ester bot sich die Kondensation der Phenylacrylaldehyde mit Malonsäuremethylester nach J. Schubert [6] an. Bei größeren Ansätzen führte diese Methode zu einer Reihe von Nebenprodukten und damit zu chromatographisch schwer auftrennbaren Gemischen. Erfolgreicher verliefen die Umsetzungen der Aldehyde **1a–e** mit dem Ethylidenmalonester [7], vor allem dann, wenn man an Stelle des empfohlenen Triton B [8] Tetramethylammoniumhydroxid als Base verwendete. Die hierbei erzielten Ausbeuten an den Dicarbonsäuren **2a–e** lagen zwischen 72 und 90%. Die nicht umgesetzten Aldehyde können aus dem basischen Reaktionsgemisch durch Extraktion zurückgewonnen werden. Durch Einleiten von Wasserstoff in die unter Rückfluß siedende ethanolische Lösung der Dicarbonsäuren **2a–e** erhält man in fast quantitativen Ausbeuten die gesättigten 3-Phenylpropylmalonsäuren **3a–e**, die durch Erhitzen auf 170 °C im Hochvakuum zunächst decarboxyliert und dann fraktioniert destilliert wurden. Hierbei fallen die 5-Phenylvaleriansäuren **4a–e** in 80- bis 90-proz. Ausbeuten an.

Nur die Einwirkung von Polyphosphorsäure/Dioxan auf die Säuren **4a–d** führte bei 50–60 °C in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Cycloheptanonen **5a–d**. Bei Anwendung anderer Reaktions-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Dallacker.  
0340–5087/84/0700–0925/\$ 01.00/0

temperaturen oder durch Umsetzung der Säurechloride mit Lewisäuren vom Typ des Zinn- bzw. Titan-tetrachlorids traten drastische Ausbeuteverrin-

gerungen ein. Nur die Darstellung von **5e** konnte durch Polyphosphorsäure ohne Dioxanzusatz realisiert werden.



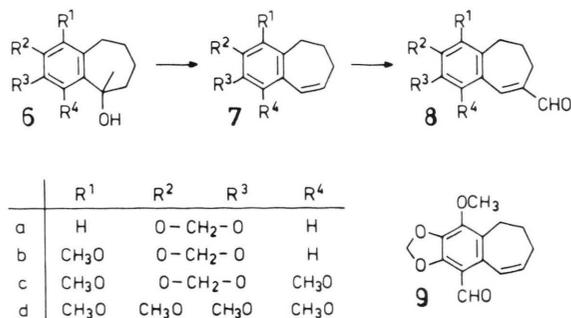
1 - 5

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
a	H	O-CH <sub>2</sub> -O		H
b	CH <sub>3</sub> O	O-CH <sub>2</sub> -O		H
c	CH <sub>3</sub> O	O-CH <sub>2</sub> -O		H
d	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	O-CH <sub>2</sub> -O	
e	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O

Schema 1

*Umsetzung der 6.7.8.9-Tetrahydrocyclohepta-[4.5]benzo[1.2-d][1.3]-dioxol-5-one*

Die Cycloheptanone **5a-c** wurden durch Lithiumaluminiumhydrid in die Cycloheptanole **6a-d** übergeführt. Diese sind bereits durch Erhitzen in Chloroform in Anwesenheit katalytischer Mengen von *p*-

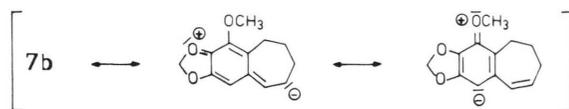


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
a	H	O-CH <sub>2</sub> -O		H
b	CH <sub>3</sub> O	O-CH <sub>2</sub> -O		H
c	CH <sub>3</sub> O	O-CH <sub>2</sub> -O		CH <sub>3</sub> O
d	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O

Schema 2

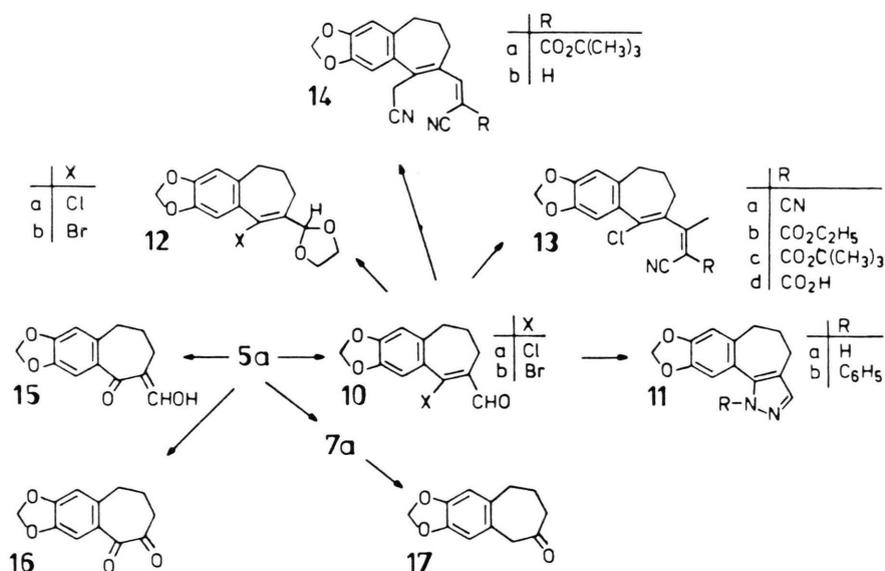
Toluolsulfonsäure in die Cycloheptene **7a-d** überführbar, wobei der Mesomerieenergiegewinn als Treibkraft dieser Reaktion anzusehen ist. Sowohl die Reduktion als auch die Dehydratisierungen erfolgten in hohen Ausbeuten.

Zur Einführung weiterer Funktionen versuchten wir zunächst, die Cycloheptene **7a-d** nach Vilsmeier zu formylieren. Dabei fielen die Aldehyde **8a, c** und **d** in guten Ausbeuten an. Nur bei der Umsetzung von **7b** entstand im Verhältnis von 3:1 ein



Schema 3

Isomeren-Gemisch. Die Aldehyde **8b** und **9** konnten säulenchromatographisch getrennt werden.



Schema 4

Durch Einwirkung von  $\text{POCl}_3/\text{DMF}$  auf die Stammsubstanz **5a** entstand bei  $90^\circ\text{C}$  der Chlorvinylaldehyd **10a**. Eine Kernformylierung wurde an diesem Substrat nicht beobachtet. Größere Schwierigkeiten bereitete die Darstellung des Bromvinylaldehyds **10b**. Nur in siedendem Chloroform entstand durch  $\text{PBr}_3/\text{DMF}$  der Aldehyd **10b** in 55-proz. Ausbeute. Durch Erhitzen von **10a** mit Hydrazinhydrat bzw. Phenylhydrazin bildeten sich in essigsäurem wäßrigem Ethanol die Pyrazole **11a** und **11b**. Sowohl **10a** als auch **10b** sind acetalisierbar, so entstand **12a** durch Erhitzen mit Ethylenglykol in 85-proz. Ausbeute. **12b** wurde durch Umacetalisierung in hoher Ausbeute erhalten. Weder durch *n*-Butyllithium noch durch *tert*-Butyllithium konnte an **12a, b** ein Halogen-Metall-Austausch vorgenommen werden.

Die Carbonylverbindung **10a** ging nur durch Anwendung von Triethylamin als Base eine Knoevenagel-Kondensation ein. In guten Ausbeuten fielen die Kondensationsprodukte **13a, b, c** an. Der Ester **13c** ließ sich in Dioxan durch Salzsäure zur Carbonsäure **13d** hydrolysieren. Eine Reaktion beider Funktionen wurde durch Erhitzen von **10a** mit Natriumhydrid und Cyanessigsäure-*tert*-butylester in Dioxan erzwungen. Säurezusatz führte zum *tert*-Butylester **14a**, der in der Siedehitze durch Salzsäure in das Dinitril **14b** übergeführt werden konnte. Das Di-

nitril **14b** erwies sich als äußerst stabil. Es konnte weder durch Säure noch durch Baseneinwirkung zur Mono- oder Dicarbonsäure hydrolysiert werden.

Weiterhin ließ sich **5a** durch Ameisensäureester/Natriumethylat nach Claisen in die Hydroxymethylen-Verbindung **15** und durch Erhitzen mit Selendioxyd in Dioxan in das Dion **16** überführen. Schließlich gelang noch durch Erhitzen des Epoxids von **7a** die Umlagerung zum Cycloheptanon **17** in guter Ausbeute.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät nach Dr. Tottoli der Firma Büchi, Flawil (Schweiz), bestimmt und sind ebenso wie Siedepunkt- und Druckangaben nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Spektrographen III G aufgenommen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind mit einem VARIAN T 60-Gerät bei einer Säulentemperatur von  $+34^\circ\text{C}$  mit Tetramethylsilan (TMS) aufgenommen worden.

#### 4,5-Dimethoxy-1.3-benzodioxol-6-carbaldehyd (**1d**) 6-(1.3-Diphenylimidazolidin-2yl)-4-hydroxy-5-methoxy-1.3-benzodioxol:

Unter  $\text{N}_2$  erhitzt man ein Gemisch von 50 g (0,3 mol) 5-Hydroxy-4-methoxy-1.3-benzodioxol [4] und 66 g (0,15 mol) Bis-(1.3-Diphenylimidazolidin)-

lid-2) 15 min zum Sieden, läßt abkühlen, entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert den dunkelbraunen Rückstand aus Isopropanol um. 95,7 g (82%), Schmp. 146–147 °C.

IR (KBr):  $\nu_{\text{OH}}$  3400  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,5–3,9 (m, 4 H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 3,9 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5,9 (s, 2, 2 H), 6,3–7,3 (m, 12 H, Ar–H, 7 H, 2' H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$  (390,44)

Ber. C 70,75 H 5,68,

Gef. C 70,63 H 5,49.

#### 6-(1.3-Diphenylimidazolidin-2-yl)-4.5-dimethoxy-1.3-benzodioxol:

Man erhitzt 192 g (0,49 mol) 6-(1.3-Diphenylimidazolidin-2-yl)-4-hydroxy-5-methoxy-1.3-benzodioxol, 1 l Aceton, 73,4 g (0,58 mol) Dimethylsulfat und 80 g (0,58 mol) Kaliumcarbonat 12 h unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittel ab, schlämmt den braunen Rückstand mit Wasser auf, saugt ab und kristallisiert aus Isopropanol um. 129 g (65%) farblose Kristalle Schmp. 160 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,6–4,1 (m, 2 H,  $2 \times \text{CH}_2$ ), 3,93 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4,0 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5,7 (s, 2 H, 2 H), 6,3–7,3 (m, 12 H, 7 H, Ar–H, 2' H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$  (404,47)

Ber. C 71,27 H 5,98

Gef. C 71,35 H 6,10.

#### 4.5-Dimethoxybenzo-1.3-dioxol-6-carbaldehyd (1d)

Unter  $\text{N}_2$  werden 128 g (0,32 mol) 6-(1.3-Diphenylimidazolidin-2-yl)-4.5-dimethoxy-1.3-benzodioxol, 1 l Dioxan, 350 ml Wasser, 44 ml 95-proz. Phosphorsäure und 1 g Hydrochinon 16 h unter Rückfluß erhitzt, man gießt auf Eis, extrahiert mit Ether, wäscht mit verd. Salzsäure und anschließend mit Wasser neutral, trocknet über  $\text{MgSO}_4$  und destilliert den Rückstand im Hochvakuum. Aus Ethanol 28,8 g (43%) farblose Nadeln, Sdp.  $_{0,05}$  125 °C, Schmp. 78–79 °C (Lit. [4]: Schmp. 75 °C).

#### 3t-(1.3-Benzodioxol-5-yl)allylidenmalonsäure (2a)

Unter Feuchtigkeitsausschluß tropft man zu 37,5 g (0,25 mol) 1.3-Benzodioxol-5-carbaldehyd (Piperonal) und 350 ml 20-proz. methanolische Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) 51,5 g (0,275 mol) Ethylidenmalonester, gelöst in 100 ml abs. Methanol, rührt 2 h bei Raumtemp. und 2 h bei 50–60 °C, versetzt mit 350 ml Wasser und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen ethert man den unumgesetzten Aldehyd aus, säuert die wäßrige Phase bis pH 1 an und saugt ab. 54 g (82%) rote Kristalle (aus Ethanol) Zers.-P. 206–209 °C. (Lit. [8]: Schmp. 205 °C u. Zers.).

#### 3t-Allylidenmalonsäuren

##### 3t-(4-Methoxy-1.3-benzodioxol-5-yl)allylidenmalonsäure (2b)

Darstellung analog 2a aus 45 g (0,25 mol) 4-Methoxy-1.3-benzodioxol-5-carbaldehyd, 350 ml 20-proz. TMAH-Lösung in Methanol und 51,2 g (0,275 mol) Ethylidenmalonester.

Aus Benzol 51,3 g (70%) orangefarbene Kristalle Schmp. 202 °C.

IR (KBr):  $\nu_{\text{C=O}}$  1724  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ): 4,0 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ), 6,08 (s, 2, 2 H), 6,6–7,5 (m, 5 olefin. H, 6 H, 7 H), 11 (s, 2,  $2 \times \text{COOH}$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_7$  (292,24)

Ber. C 57,54 H 4,14,

Gef. C 57,33 H 4,19.

##### 3t-(4.7-Dimethoxy-1.3-benzodioxol-5-yl)allylidenmalonsäure (2c)

Darstellung wie bei 2a beschrieben aus 30,3 g (0,144 mol) 4.7-Dimethoxy-1.3-benzodioxol-5-carbaldehyd, 250 ml 20-proz. TMAH-Lösung in Methanol und 30,8 g (0,165 mol) Ethylidenmalonester. Aus Ethanol 36,6 g (87% vom Umsatz, 3 g Aldehyd wurden zurückgewonnen) rote Kristalle Zers.-P. 176 °C.

IR (KBr):  $\nu_{\text{C=O}}$  1703  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ): 3,85 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ), 3,88 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ), 6,08 (s, 2, 2 H), 7,3–7,6 (m, 4, 7 H, olefin.-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_8$  (322,27)

Ber. C 55,91 H 4,38,

Gef. C 56,07 H 4,18.

##### 3t-(4.5-Dimethoxy-1.3-benzodioxol-6-yl)allylidenmalonsäure (2d)

Darstellung analog 2a aus 20 g (0,095 mol) 4.5-Dimethoxy-1.3-benzodioxol-6-carbaldehyd (1d), 190 ml 20-proz. methanolische TMAH-Lösung und 23,1 g (0,124 mol) Ethylidenmalonester.

Aus Benzol 22 g (71%) rote Kristalle Zers.-P. 205 °C.

IR (KBr):  $\nu_{\text{C=O}}$  1750 und 1675  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ): 3,6 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ), 3,9 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ), 6,0 (s, 2, 2 H), 6,8 (s, 1, 7 H), 7,1–7,5 (m, 3, olefin. H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_8$  (322,27)

Ber. 55,90 H 4,38,

Gef. 56,07 H 4,18.

##### 3t-(2.3.4.5-Tetramethoxyphenyl)allylidenmalonsäure (2e)

Darstellung wie bei 2a beschrieben aus 56,5 g (0,25 mol) 2.3.4.5-Tetramethoxybenzaldehyd, 350 ml 20-proz. TMAH-Lösung in Methanol und 51,5 g (0,277 mol) Ethylidenmalonester.

Aus Ethanol 76,1 g (90%) orangefarbene Kristalle  
Zers.P 143–145 °C.

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1700  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ): 3,63, 3,97, 4,0 (3 s, 12, 4  $\times$  OCH $_3$ ), 7,0 (s, 1, 6 H), 7,37–8,43 (m, 3, olefin.-H), 9,83 (s, 2, 2  $\times$  COOH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (338,31)

Ber. C 56,80 H 5,36,

Gef. C 56,95 H 5,36.

### 3-Aryl-propylmalonsäuren

#### 3-(1.3-Benzodioxol-5-yl)propylmalonsäure (3a)

Durch eine intensiv gerührte Suspension von 144 g (0,55 mol) **2a**, 2 g Pd/C (10% Palladium) und 1500 ml Ethanol leitet man 10 min  $\text{N}_2$ , erhitzt zum Sieden und leitet bis zur Entfärbung Wasserstoff ein. Man erhitzt noch 30 min nach der Entfärbung im  $\text{H}_2$ -Strom, leitet nach dem Abkühlen wiederum  $\text{N}_2$  durch und filtriert unter  $\text{N}_2$  vom Katalysator ab. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein farbloses allmählich kristallisierendes Öl erhalten.

Aus Toluol/Cyclohexan 140 g (96%) farbloses Pulver Schmp. 143 °C. (Lit. [8]: Schm. 144 °C).

#### 3-(4-Methoxy-1.3-benzodioxol-5-yl)propylmalonsäure (3b)

Darstellung analog **3a** aus 72 g (0,25 mol) **2b**, 1,5 g Pd/C (10%) und 600 ml Ethanol. 72 g (99%) langsam aus Wasser kristallisierendes Öl vom Schmp. 123 °C.

IR (CHCl $_3$ ):  $\nu_{C=O}$  1724  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ): 1,13–2,72 (m, 6, (CH $_2$ ) $_3$ ), 3,25 (t, 1, CH), 3,92 (s, 3, OCH $_3$ ), 5,97 (s, 2, 2 H), 6,63 (q, 2, 6 H, 7 H,  $J = 8$  Hz), 9,5 (s, 2, 2  $\times$  OH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7$  (296,28)

Ber. C 56,76 H 5,44,

Gef. C 56,67 H 5,63.

#### 3-(4.7-Dimethoxy-1.3-benzodioxol-5-yl)propylmalonsäure (3c)

Darstellung wie bei **3a** beschrieben aus: 24 g (0,074 mol) **2c**, 1 g Pd/C (10% Pd) und 600 ml Ethanol.

Aus Toluol 22,9 g (97%) farblose Kristalle Schmp. 93 °C.

IR (CHCl $_3$ ):  $\nu_{C=O}$  1722  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl $_3$ ): 5,96 (s, 2, 2 H), 6,33 (s, 1, 6 H), 10,33 (s, 2, 2  $\times$  OH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (326,30)

Ber. C 55,21 H 5,56,

Gef. C 54,79 H 5,71.

#### 3-(4.5-Dimethoxy-1.3-benzodioxol-6-yl)propylmalonsäure (3d)

Darstellung analog **3a** aus 33 g (0,1 mol) **2d**, 1 g Pd/C (10% Pd) und 400 ml Ethanol.

Aus Toluol 31 g (93%) farblose Kristalle vom Schmp. 121–124 °C.

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1700  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ): 1,63–2,5 (m, 6, (CH $_2$ ) $_3$ ), 3,23 (t, 1, CH $_2$ ), 3,67 (s, 3, OCH $_3$ ), 3,93 (s, 3, OCH $_3$ ), 5,93 (s, 2, 2 H), 6,43 (s, 1, 7 H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (326,30)

Ber. C 55,21 H 5,56

Gef. C 55,88 H 5,50.

#### 3-(2.3.4.5-Tetramethoxyphenyl)propylmalonsäure (3e)

Darstellung wie bei **3a** beschrieben aus 169,1 g (0,5 mol) **2e**, 2 g Pd/C (10% Pd) und 1500 ml Ethanol.

166 g (97%) farbloses Öl, das nicht kristallisierte.

IR (CHCl $_3$ ):  $\nu_{C=O}$  1700  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl $_3$ ): 1,1–2,9 (m, 7, (CH $_2$ ) $_3$ CH), 3,83, 3,9, 3,93 (3 s, 12, 4  $\times$  OCH $_3$ ), 6,47 (s, 1, 6 H), 10,63 (s, 2, 2  $\times$  OH).

Die Substanz wurde sofort weiterverarbeitet.

### 5-Aryl-valeriansäuren

#### 5-(1.3-Benzodioxol-5-yl)valeriansäure (4a)

In einer Kurzwegedestillationsapparatur werden 130 g (0,49 mol) **3a** im Hochvakuum auf 170 °C bis zur Beendigung der CO $_2$ -Entwicklung erhitzt und anschließend bei 230–240 °C Badtemperatur abdestilliert.

Aus Benzin (Sdp. 40–80 °C) 100,1 g (92%) farblose Nadeln, Sdp.  $_{0,02}$  175–180 °C, Schmp. 94–95 °C (Lit. [8]: Schmp. 94–95 °C).

#### 5-(4-Methoxy-1.3-benzodioxol-5-yl)valeriansäure (4b)

Wie bei **4a** beschrieben erhält man aus Benzin (Sdp. 40–80 °C) aus 72 g (0,24 mol) **3b** 51 g (83%) farblose Nadeln, Sdp.  $_{0,05}$  165 °C, Schmp. 61 °C.

IR (CHCl $_3$ ):  $\nu_{C=O}$  1724  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl $_3$ ): 1,38–2,67 (m, 8, (CH $_2$ ) $_4$ ), 3,92 (s, 3, OCH $_3$ ), 5,80 (s, 2, 2 H), 6,47 (q, 2, 6 H, 7 H,  $J = 8$  Hz), 11,56 (s, 1, OH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (252,27)

Ber. C 61,90 H 6,39,

Gef. C 61,67 H 6,58.

#### 5-(4.7-Dimethoxy-1.3-benzodioxol-5-yl)valeriansäure (4c)

Darstellung analog **4a** aus 22,9 g (0,07 mol) **3c** erhält man nach Umkristallisation aus Benzin (Sdp.

40–80 °C) 18,2 g (92%) farblose Nadeln, Sdp. 0,01 186 °C, Schmp. 52 °C.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu_{C=O}$  1700 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,17–2,63 (m, 8, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 3,8 (s, 3, OCH<sub>3</sub>), 3,83 (s, 3, OCH<sub>3</sub>), 5,97 (s, 2, 2 H), 6,38 (s, 1, 6 H), 10,33 (s, 1, OH).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (282,29)

Ber. C 59,57 H 6,43,

Gef. C 59,29 H 6,29.

*5-(4,5-Dimethoxy-1,3-benzodioxol-6-yl)valeriansäure (4d)*

Darstellung analog **4a** aus 30 g (0,09 mol) **3d**.

Aus Benzin (Sdp. 40–80 °C) 21 g (81%) farblose Kristalle, Sdp. 0,01 182 °C, Schmp. 66–68 °C.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu_{C=O}$  1700 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,5–1,9 (m, 4, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2,2–2,7 (m, 4, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,8 (s, 3, OCH<sub>3</sub>), 4,0 (s, 3, OCH<sub>3</sub>), 5,86 (s, 2, 2 H), 6,3 (s, 1, 7 H), 10,33 (s, 1, OH).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (282,29)

Ber. C 59,57 H 6,43,

Gef. C 59,29 H 6,40.

*5-(2,3,4,5-Tetramethoxyphenyl)valeriansäure (4e)*

Aus 34 g (0,099 mol) **3e** erhält man wie bei **4a** beschrieben 27,4 g (92%) farbloses Öl Sdp. 0,01 175–180 °C.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu_{C=O}$  1700 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,3–1,9 (m, 4, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2,2–2,9 (m, 4, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,9, 3,92, 3,95 (4 s, 12, 4 × OCH<sub>3</sub>), 7,46 (s, 1, 6 H), 9,65 (s, 1, OH).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (298,34)

Ber. C 60,39 H 7,43,

Gef. C 60,55 H 7,59.

*Benzocycloheptanone*

*6.7.8.9-Tetrahydrocyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-5-on (5a)*

Man versetzt unter Kühlung und Rühren 350 ml abs. Dioxan mit 400 g Polyphosphorsäure (PPS), tropft 33 g (0,15 mol) **4a**, gelöst in 50 ml abs. Dioxan zu, rührt 2 h bei Raumtemp. und 4–5 h bei 60 °C und gießt auf Eis. Den etherischen Extrakt schüttelt man mehrmals mit 2 N NaOH, wäscht mit Wasser neutral und trocknet über MgSO<sub>4</sub>. 23,6 g (78%) leicht gelbes Öl Sdp. 0,07 115–120 °C.

IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\nu_{C=O}$  1666 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,5–2,97 (m, 8, 6 H, 7 H, 8 H, 9 H), 5,95 (s, 2, 2 H), 6,58 (s, 1, 1 OH), 7,22 (s, 1, 4 H).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (204,23)

Ber. C 70,57 H 5,92,

Gef. C 70,50 H 5,62.

*6.7.8.9-Tetrahydro-10-methoxycyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-5-on (5b)*

Darstellung wie bei **5a** beschrieben aus 49 g (0,19 mol) **4b**, 600 g PPS und 500 ml abs. Dioxan. 29,5 g (76% vom Umsatz, 7,5 g **4b** wurden aus der alkalischen Phase durch Ansäuern zurückgewonnen) farbloses Öl Sdp. 0,01 135 °C.

IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu_{C=O}$  1664 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,53–1,93 (m, 4, 7 H, 8 H), 2,53–3,07 (m, 4, 6 H, 9 H), 3,97 (s, 3, 10-OCH<sub>3</sub>), 5,97 (s, 2, 2 H).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (234,25)

Ber. C 66,65 H 6,02,

Gef. C 66,38 H 6,07.

*6.7.8.9-Tetrahydro-4,10-dimethoxycyclohepta[3.4]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-4-on (5c)*

Darstellung analog **5a** aus 38 g (0,135 mol) **4c**, 380 g PPS und 350 ml abs. Dioxan. 27 g (84% auf den Umsatz bezogen, 3,5 g **4c** wurden zurückgewonnen) farbloses Öl Sdp. 0,01 145 °C.

IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\nu_{C=O}$  1686 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,63–2,00 (m, 4, 7 H, 8 H), 2,4–2,9 (m, 4, 6 H, 9 H), 3,87 (s, 2, 10-OCH<sub>3</sub>), 3,92 (s, 3, 4-OCH<sub>3</sub>), 5,87 (s, 2, 2 H).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (264,28)

Ber. C 63,63 H 6,10,

Gef. C 63,82 H 6,11.

*5.6.7.8-Tetrahydro-9,10-dimethoxycyclohepta[3.4]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-4-on (5d)*

Darstellung wie bei **5a** beschrieben aus 20 g (0,07 mol) **4d**, 200 g PPS und 200 ml abs. Dioxan. 13,6 g (73%) farblose Kristalle (aus Benzin Sdp. 40–80 °C), Sdp. 0,05 163 °C, Schmp. 87–89 °C.

IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\nu_{C=O}$  1690 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,6–2,0 (m, 4, 6 H, 7 H), 2,5–3,0 (m, 4, 5 H, 8 H), 3,8 (s, 3, OCH<sub>3</sub>), 4,1 (s, 3, OCH<sub>3</sub>), 6,0 (s, 2, 2 H).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (264,28)

Ber. C 63,63 H 6,10,

Gef. C 63,53 H 6,07.

*1.2.3.4-Tetramethoxy-6.7.8.9-tetrahydrobenzoheptenon-(5) (5e)*

Man rührt 74,5 g (0,25 mol) **4e** und 750 g PPS 1 h bei 70–80 °C, gießt auf Eis und saugt nach 2-stündigem Stehen ab. Man wäscht neutral und kristallisiert aus Ethanol um. 47,6 g (68%) farblose Kristalle Schmp. 88 °C.

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  16,90 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

1,43–2,0 (m, 4, 7 H, 8 H), 2,4–3,0 (m, 4, 6 H, 9 H), 3,8, 3,87, 3,93, 4,0 (4 s, 12, 4 × OCH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (280,32)

Ber. C 64,27 H 7,19,

Gef. C 64,62 H 7,14.

#### Benzocycloheptanole

##### 5.6.7.8.9-Pentahydro-5-hydroxy-cyclohepta[4.5]-benzo[1.2-d][1.3]-dioxol (**6a**)

In einem 500 ml Dreihalskolben tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß zu 3,7 g (97 mmol) LiAlH<sub>4</sub>, suspensiert in 200 ml abs. Ether 40,1 g (196 mmol) **5a**, gelöst in 200 ml Ether, erhitzt nach beendeter Zugabe 1 h unter Rückfluß, kühlt auf 0 °C und zersetzt durch tropfenweise Zugabe von Wasser. Die vereinigten etherischen Extrakte wäscht man mit Wasser neutral und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Den allmählich erstarrenden öligen Rückstand kristallisiert man aus Ethanol u. 40 g (98,8%) farblose Kristalle Schmp. 105 °C. (Lit. [8]: Schmp. 107 °C).

##### 5.6.7.8.9-Pentahydro-5-hydroxy-10-methoxycyclohepta[4.5]-benzo[1.2-d][1.3]dioxol (**6b**)

Darstellung wie bei **6a** beschrieben aus 1,8 g (47 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 100 ml abs. Ether und 15 g (64 mmol) **5b** in 150 ml abs. Ether.

14,8 g (98%) farbloses Öl, das allmählich kristallisiert, Schmp. 110 °C (aus Ethanol).

IR (KBr): ν<sub>OH</sub> 3229 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,28–2,67 (m, 8, 6 H, 7 H, 8 H, 9 H), 2,98–3,42 (m, 1, 5 H), 3,88 (s, 3, OCH<sub>3</sub>), 4,81 (s, 1, 5 OH), 5,87 (s, 2, 2 H), 6,77 (s, 1, 4 H).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (236,71)

Ber. C 66,09 H 6,83,

Gef. C 66,08 H 7,04.

##### 5.6.7.8.9-Pentahydro-5-hydroxy-4.10-dimethoxycyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol (**6c**)

Darstellung analog **6a** aus 27 g (102 mmol) **5c** in 250 ml abs. Ether und 2,9 g (76 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 250 ml abs. Ether.

26,6 g (98%) farbloses allmählich kristallisierendes Öl Schmp. 52 °C.

IR (CDCl<sub>3</sub>): ν<sub>OH</sub> 3448 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,03–3,07 (m, 10, 5 H, 6 H, 7 H, 8 H, 9 H, 5 OH), 3,77 (s, 3, OCH<sub>3</sub>), 3,83 (s, 3, OCH<sub>3</sub>), 5,87 (s, 2, 2 H).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (266,29)

Ber. C 63,15 H 6,81,

Gef. C 62,98 H 7,06.

##### 1.2.3.4-Tetramethoxy-5.6.7.8.9-pentahydro-5-hydroxybenzocyclohepten (**6d**)

Darstellung analog **6a** aus 13 g (46,4 mmol) **5d** in 200 ml abs. Ether und 1,7 g (45 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 100 ml abs. Ether.

Aus Ethanol 12,8 g (98%) farblose Kristalle Schmp. 98–99 °C.

IR (KBr): ν<sub>OH</sub> 3400 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,0–3,3 (m, 10, 5 H, 6 H, 7 H, 8 H, 9 H, 5 OH), 3,73, 3,83, 3,88, 3,92 (4 s, 12, 4 × OCH<sub>3</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (282,33)

Ber. C 63,81 H 7,85,

Gef. C 64,00 H 7,94.

#### Cycloheptene

##### 7.8.9-Trihydro-cyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]-dioxol-5-en (**7a**)

40 g (194 mmol) **6a**, 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 300 ml Chloroform werden 6 h am Wasserabscheider erhitzt. Man wäscht mit Wasser neutral, trocknet über CaCl<sub>2</sub> und destilliert den Rückstand. 33,5 g (92%) farbloses Öl Sdp. <sub>0,005</sub> 92–95 °C. (Lit. [9]: Sdp. <sub>0,4</sub> 125 °C).

##### 7.8.9-Trihydro-10-methoxycyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-5-en (**7b**)

Darstellung wie bei **7a** beschrieben aus 14,5 g (61 mmol) **6b**, 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 300 ml Chloroform. 12 g (89%) farbloses Öl. – b) Unter Rühren versetzt man 2,6 g (69 mmol) NaBH<sub>4</sub> und 500 ml Ethanol bei Raumtemperatur mit 48 g (205 mmol) **5b**, gelöst in 500 ml Ethanol, erhitzt 3 h zum Sieden, kühlt ab und tropft 100 ml 5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu. 15 min nach beendeter Zugabe destilliert man den Alkohol ab und nimmt den Rückstand in Ether auf. Man wäscht den ether. Extrakt neutral, trocknet über CaCl<sub>2</sub> und destilliert den Rückstand i.Vak. Ausbeute 42 g (94%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,67–2,48 (m, 4, 8 H, 9 H), 2,65–2,92 (m, 2, 7 H), 3,88 (s, 3, OCH<sub>3</sub>), 5,83 (s, 2, 2 H), 5,47–6,40 (m, 2, 5 H, 6 H), 6,37 (s, 1, 4 H).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (218,25)

Ber. C 71,54 H 6,47,

Gef. C 71,74 H 6,52.

##### 7.8.9-Trihydro-4.10-dimethoxycyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-5-en (**7c**)

Darstellung wie bei **7a** beschrieben aus 26,5 g (100 mmol) **6c**, 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 400 ml Chloroform. 22,5 g (91%) farbloses Öl Sdp. <sub>0,01</sub> 125–130 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 177–2,83 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 3,87 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ), 3,92 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ), 5,92 (s, 2, 2 H), 5,80–6,77 (m, 2, 5 H, 6 H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (248,28)

Ber. C 67,75 H 6,50,  
Gef. C 67,90 H 6,60.

*1.2.3.4-Tetramethoxy-7.8.9-trihydrobenzocyclohepten-(5) (7d)*

Darstellung analog **7a** aus 15 g (53 mmol) **6d**, 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 300 ml Chloroform.

11 g (78%) farbloses Öl Sdp.  $_{0.02}$  110 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,7–3,0 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 3,72, 3,82, 3,93, 3,95 (4 s, 12, 4  $\times$   $\text{OCH}_3$ ), 5,7–6,9 (m, 2, 2 H, 5 H, 6 H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (264,32)

Ber. C 68,16 H 7,63,  
Gef. C 68,22 H 7,66.

*Benzocycloheptencarbaldehyde:*

*7.8.9-Trihydro-cyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]-dioxol-5-en-4-carbaldehyd (8a)*

Unter Feuchtigkeitsausschluß tropft man bei 0 °C zu 28,2 g (300 mmol)  $\text{POCl}_3$  in 10 ml Chlorbenzol 40,7 g (300 mmol) *N*-Methylformanilid, rührt 2 h bei Raumtemp. und setzt 28,2 g (150 mol) **7a** in 20 ml Chlorbenzol zu. Man rührt 4 d bei Raumtemp. und 3 d bei 40–45 °C, gießt auf Eis, extrahiert mit Ether, wäscht mit Wasser neutral, trocknet über  $\text{MgSO}_4$ , destilliert das Lösungsmittel ab und reinigt den Rückstand durch Destillation i. Hochvak. Aus Ethanol 24 g (74%) farblose Kristalle Schmp. 76 °C, Sdp.  $_{0.005}$  140–145 °C.

IR (KBr):  $\nu_{\text{C=O}}$  1658  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1,70–2,88 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H) 5,99 (s, 2, 2 H) 6,60 (s, 1, 4 H) 6,75 (s, 1, 10 H) 7,04 (s, 1, 5 H) 9,70 (s, 1,  $\text{CHO}$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (216,24)

Ber. C 72,21 H 5,59,  
Gef. C 72,41 H 5,75.

*7.8.9-Trihydro-10-methoxycyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-5-en-6-carbaldehyd (9) und 7.8.9-Trihydro-10-methoxycyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-5-en-4-carbaldehyd (8b)*

Darstellung wie bei **8a** beschrieben aus 21 g (137 mmol)  $\text{POCl}_3$ , 18,6 g (137 mmol) *N*-Methylformanilid und 5 ml Chlorbenzol und 15 g (68,7 mmol) **7b** in 10 ml Chlorbenzol.

15,6 g (92%) allmählich erstarrendes Öl Sdp.  $_{0.01}$  145–160 °C, Schmelzintervall: 60–80 °C. Jeweils 2 g Gemisch werden in einer Säule (30 mm Durch-

messer) an 45 cm Silicagel (Silica Woelm 32–100) mit Methylenchlorid als Fließmittel chromatographiert. Die Lösungen werden eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Von 2 g Gemisch sind 1,2 g (60%) **8b** und 0,3 g (15%) **9**.

**8b**: Farblose Nadeln Schmp. 86 °C.

IR (KBr):  $\nu_{\text{C=O}}$  1667  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,73–2,18 (m, 4, 8 H, 9 H), 2,37–3,00 (m, 2, 7 H), 3,96 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ), 5,98 (s, 2, 2 H), 6,60 (s, 1, 4 H), 7,07 (s, 1, 5 H), 9,47 (s, 1,  $\text{CHO}$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (246,26)

Ber. C 68,28 H 5,73,  
Gef. C 68,22 H 5,71.

**9**: Farblose Kristalle Schmp. 60 °C

IR (KBr):  $\nu_{\text{C=O}}$  1672  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,73–2,18 (m, 4, 8 H, 9 H), 2,37–3,0 (m, 2, 7 H), 4,08 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ), 6,05 (s, 2, 2 H), 6,93–7,27 (m, 2, 5 H, 6 H), 10,20 (s, 1,  $\text{CHO}$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (246,26)

Ber. C 68,28 H 5,73,  
Gef. C 68,18 H 5,82.

*7.8.9-Trihydro-4.10-dimethoxycyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-5-en-6-carbaldehyd (8c)*

Darstellung wie bei **8a** beschrieben aus 22 g (89 mmol) **7c**, 30,8 g (201 mmol)  $\text{POCl}_3$ , 27,2 g (201 mmol) *N*-Methylformanilid und 25 ml Chlorbenzol.

Aus Ethanol 21,1 g (86%) farblose Kristalle Schmp. 106–107 °C.

IR (KBr):  $\nu_{\text{C=O}}$  1658  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,73–2,83 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 3,85 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ), 3,98 (s, 3,  $\text{OCH}_3$ ), 5,97 (s, 2, 2 H), 7,58 (s, 1, 5 H), 9,58 (s, 1,  $\text{CHO}$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (276,29)

Ber. C 65,21 H 5,84,  
Gef. C 65,51 H 5,94.

*1.2.3.4-Tetramethoxy-7.8.9-trihydrobenzocyclohept-5-en-6-carbaldehyd (8d)*

Darstellung analog **8a** aus 11,8 g (45 mmol) **7d**, 16,9 g (110 mmol)  $\text{POCl}_3$ , 14,9 g (110 mmol) *N*-Methylformanilid und 25 ml Chlorbenzol.

12,1 g (93%) gelbes Öl Sdp.  $_{0.01}$  140–143 °C.

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\text{C=O}}$  1680  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,67–3,0 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H) 3,8, 3,9, 3,95, 4,0 (4 s, 12, 4  $\times$   $\text{OCH}_3$ ), 7,65 (s, 1, 5 H), 9,7 (s, 1,  $\text{CHO}$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_5$  (292,33)

Ber. C 65,74 H 6,90,  
Gef. C 65,92 H 7,01.

*Verbindungen des Schemas 3:**7.8.9-Trihydrocyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]-dioxol-5-en-5-chlor-6-carbaldehyd (10a)*

Unter Feuchtigkeitsausschluß werden bei 0 °C zu 26,3 g (172 mmol) POCl<sub>3</sub> und 16 ml Chlorbenzol 12,2 g (167 mmol) Dimethylformamid in 17 ml Chlorbenzol getropft. Man rührt 2 h bei Raumtemp., tropft bei 0° bis 5 °C 33,5 g (164 mmol) **5a** in 20 ml Chlorbenzol zu, rührt 45 min bei 0–5 °C, 1 h bei Raumtemp. und 12 h bei 90 °C. Nach dem Abkühlen hydrolysiert man mit 300 ml ges. wäbr. Natriumacetatlösung, extrahiert mit Chloroform, wäscht den Extrakt mit NaHCO<sub>3</sub> und mit Wasser neutral. Man schüttelt mit 3 g Aktivkohle und trocknet über CaCl<sub>2</sub>. Aus Isopropanol 27,1 g (66%) farblose Kristalle Schmp. 94 °C, Spd. <sub>0,001</sub> 133–135 °C.

–IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu_{C=O}$  1667 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,83–2,68 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 6,03 (s, 2, 2 H), 6,73 (s, 1, 10 H), 7,13 (s, 1, 4 H), 10,3 (s, 1, CHO).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>3</sub> (250,68)

Ber. C 62,29 H 4,42,

Gef. C 62,45 H 4,59.

*7.8.9-Trihydro-5-bromcyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-6-carbaldehyd (10b)*

Zu 10,95 g (150 mmol) abs. Dimethylformamid in 40 ml abs. CHCl<sub>3</sub> werden bei 0 °C 34 g (126 mmol) Phosphortribromid getropft. Nach 15 min tropft man 10,2 g (50 mmol) **5a** in 20 ml abs. CHCl<sub>3</sub> zu, rührt 3 h bei 60 °C. Aufarbeitung wie bei **10a** beschrieben. Aus Isopropanol 8,1 g (55%) farblose Nadeln Schmp. 103 °C.

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1667 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,77–2,63 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 5,92 (s, 2, 2 H), 6,60 (s, 1, 1 OH), 7,05 (s, 1, 4 H), 10,03 (s, 1, CHO).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>3</sub> (295,14)

Ber. C 52,91 H 3,76,

Gef. C 53,14 H 3,91.

*4.5.6-Trihydrocyclohepta[6.7-d]benzo[8.9-d][1.3]dioxol[1.2-c]-pyrazol (11a)*

Eine Mischung von 2,5 g (10 mmol) **10a**, 0,6 g (12 mmol) Hydrazinhydrat, 5 ml Eisessig, 7 ml Wasser und 30 ml Ethanol wird 16 h unter Rückfluß erhitzt. Aus Ethanol 2,1 g (92%) zitronengelbe Kristalle Schmp. 228 °C.

IR (KBr):  $\nu_{NH}$  3448 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,2–2,7 (m, 6, 4 H, 5 H, 6 H), 6,0 (s, 2, OCH<sub>2</sub>O),

6,7 (s, 1, 7 H), 7,1 (s, 1, 1 OH), 7,27 (s, 1, 1 H), 8,27 (s, 1, 3 H).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (228,25)

Ber. C 68,41 H 5,30 N 12,27,

Gef. C 68,56 H 5,36 N 12,24.

*1-Phenyl-4.5.6-trihydrocyclohepta[6.7]benzo[8.9-d][1.3]dioxol[1.2-c]pyrazol (11b)*

5,1 g (20 mmol) **10a** werden in 50 ml Ethanol gelöst und unter Rühren mit einer Mischung von 2,5 g (23 mmol) Phenylhydrazin, 2,5 ml Eisessig und 8,4 ml Wasser versetzt und 16 h unter Rückfluß erhitzt. Man saugt ab und kristallisiert aus Ethanol/Wasser (9:1) um. 5,8 (94%) blaßgelbe Nadeln Schmp. 164 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,97–2,67 (m, 6, 4 H, 5 H, 6 H), 5,92 (s, 2, OCH<sub>2</sub>O), 6,65 (s, 1, 7 H), 6,77–7,33 (m, 6, 10 H, ArH), 8,0 (s, 1, 3 H).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (304,35)

Ber. C 74,98 H 5,30 N 9,20,

Gef. C 74,89 H 5,17 N 9,17.

*2-(7.8.9-Trihydrocyclohepta[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-5-chlor-6-yl)-1,3-dioxolan (12a)**Diethylacetal*

Man erhitzt unter Feuchtigkeitsausschluß 10 g (40 mmol) **10a**, 80 ml Ethanol, 7,4 g (50 mmol) Orthoameisensäuretriethylester und 15 mg *p*-Toluolsulfonsäure 1 h unter Rückfluß, destilliert ab, nimmt den Rückstand in Ether auf, wäscht neutral und trocknet über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Da beim Versuch, das Diethylacetal durch Vak.-Destillation zu reinigen, der Kolbeninhalt verharzte, wurde es sofort zu **12a** weiterverarbeitet. – In einem Rundkolben, versehen mit einer 30 cm langen Vigreuxkolonne und einer Destillationsbrücke, werden 9,75 g (30 mmol) des *Diethylacetals* (Rohprodukte), 18,6 g (0,3 mol) Ethylenglykol und 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure auf 50 °C erhitzt. Dabei wird der entstehende Alkohol im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Nach Beendigung der Reaktion, kühlt man ab, nimmt in Ether auf, wäscht mit Wasser, trocknet über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, destilliert ab und kristallisiert den Rückstand aus Isopropanol um. 8,5 g (85%) farblose Spieße Schmp. 106 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,97–2,70 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 3,57–4,20 (m, 4, 4' H, 5' H), 5,97 (s, 2, 2 H), 6,03 (s, 2' H), 6,67 (s, 1, 10 H), 7,03 (s, 1, 4 H).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>4</sub> (294,74)

Ber. C 61,13 H 5,13,

Gef. C 61,03 H 5,23.

2-(7.8.9-Trihydrocyclohepta[4.5]benzo-  
[1.2-d][1.3]dioxol-5-brom-6-yl)-1,3-dioxolan (**12b**)

Diethylacetal

4,7 g (–19,9 mmol) **10b**, 2,9 g (18 mmol) Orthoameisensäuretriethylester, 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 60 ml Ethanol werden 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen, der Extrakt neutral gewaschen und über  $K_2CO_3$  getrocknet. Das nach Abrotieren des Ethers zurückbleibende gelbe Öl wird ohne Reinigung weiterverarbeitet. Ausbeute: 5,9 g (100%). – 7,4 g (20 mmol) Diethylacetal (Rohprodukt), 18,6 g (0,3 mol) Ethylenglykol und 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure werden bei 50 °C gerührt, bis bei 20 Torr kein Ethanol mehr überdestilliert. Man arbeitet wie bei **12a** beschrieben auf. Aus Isopropanol 5,7 g (84%) farblose Kristalle Schmp. 96 °C.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,93–2,70 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 3,88–4,18 (m, 4, 4' H, 5' H), 5,95 (s, 2, 2 H), 6,33 (s, 1, 10 H), 7,03 (s, 1, 4 H).

$C_{15}H_{15}BrO_4$  (339,19)

Ber. C 53,12 H 4,46,  
Gef. C 53,29 H 4,65.

3'-(7.8.9-Trihydro-5-chlorcyclohepta[4.5]benzo-  
[1.2-d][1.3]dioxol-6-yl)-2-cyanoacrylnitril (**13a**)

Man rührt eine Lösung von 2,5 g (10 mmol) **10a**, 0,66 g (10 mmol) Malondinitril, 1 g Triethylamin und 25 ml Methylenchlorid 12 h bei Raumtemp., nimmt in 100 ml Methylenchlorid auf, wäscht mit Wasser neutral, trocknet über  $MgSO_4$  und kristallisiert den Destillationsrückstand aus Eisessig um. 2 g (67%) rote Kristalle Schmp.: 184 °C.

IR (KBr):  $\nu_{CN}$  2220  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2,0–2,4 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 6,03 (s, 2, 2 H), 6,73 (s, 1, 10 H), 7,12 (s, 1, 4 H), 8,2 (s, 1, 3' H).

$C_{16}H_{11}ClN_2O_2$  (298,73)

Ber. C 64,33 H 3,71 N 9,38,  
Gef. C 63,94 H 3,81 N 9,08.

3'-(7.8.9-Trihydro-5-chlorcyclohepta-  
[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-6-yl)-  
2-cyanoacrylsäureethylester (**13b**)

Darstellung wie bei **13a** beschrieben aus 2,5 g (10 mmol) **10a**, 1,1 g (10 mmol) Cyanessigsäureethylester, 1 g Triethylamin und 25 ml Methylenchlorid. Aus Isopropanol 2,65 g (77%) gelbe Nadeln Schmp.: 161 °C.

IR (KBr):  $\nu_{CN}$  2222  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CO}$  1715  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,37 (t, 3,  $-CH_3$ ), 2,13–2,4 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 4,37 (q, 2,  $-CH_2-CH_3$ ), 6,0 (s, 2,

2 H), 6,7 (s, 1, 10 H), 7,08 (s, 1, 4 H), 8,67 (s, 1, 3' H).

$C_{18}H_{16}ClNO_4$  (345,79)

Ber. C 62,52 H 4,66 N 4,05,  
Gef. C 62,23 H 4,64 N 4,11.

3'-(7.8.9-Trihydro-5-chlorcyclohepta-  
[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-6-yl)-  
2-cyanoacrylsäure-tert-butylester (**13c**)

Darstellung analog **13a** aus 2,5 g (10 mmol) **10a**, 1,5 g (10,6 mmol) Cyanessigsäure-tert-butylester, 1 g Triethylamin und 25 ml Methylenchlorid. Aus Isopropanol 2 g (54%) gelbe Nadeln Schmp.: 123 bis 125 °C.

IR (KBr):  $\nu_{CN}$  2210  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CO}$  1710  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0,8–1,0 (m, 2, 8 H), 1,6 (s, 9,  $C(CH_3)_3$ ), 2,1–2,7 (m, 4, 6 H, 9 H), 6,0 (s, 2, 2 H), 6,8 (s, 1, 1 OH), 7,1 (s, 1, 4 H), 8,6 (s, 1, 3' H).

$C_{20}H_{20}ClNO_4$  (373,84)

Ber. C 64,26 H 5,39 N 3,75,  
Gef. C 64,18 H 5,55 N 3,61.

3'-(7.8.9-Trihydro-5-chlorcyclohepta[4.5]benzo-  
[1.2-d][1.3]dioxol-6-yl)-2-cyanoacrylsäure (**13d**)

Man erhitzt 1,1 g (2,9 mmol) **13c**, 1 ml konz. Salzsäure, 5 ml Wasser und 15 ml Dioxan 6 h unter Rückfluß, läßt erkalten, saugt ab und wäscht neutral. Aus Isopropanol 0,75 g (80%) gelbe Kristalle Schmp.: 218 °C.

IR (KBr):  $\nu_{OH}$  3300  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CN}$  2200  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{CO}$  1710  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ): 0,7–3,0 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 6,1 (s, 2, 2 H), 6,9 (s, 1, 1 OH), 7,1 (s, 1, 4 H), 8,2 (s, 1, 3' H), 8,6 (s, 1, OH).

$C_{16}H_{12}ClNO_4$  (317,73)

Ber. C 60,48 H 3,81 N 4,41,  
Gef. C 60,31 H 3,74 N 4,21.

3'-(7.8.9-Trihydrocyclohepta[4.5]benzo-  
[1.2-d][1.3]dioxol-5-(2-cyanethyl)-6-yl)-  
2-cyanoacrylsäure-tert-butylester (**14a**)

Man suspendiert 1,2 g 80-proz. NaH in Weißöl in 50 ml abs. Dioxan und tropft unter  $N_2$  und Feuchtigkeitsausschluß 5,7 g (40 mmol) Cyanessigsäure-tert-butylester zu und erhitzt zum Sieden. Man tropft eine Lösung von 5 g (20 mmol) **10a** in 150 ml abs. Dioxan zu. Dabei schlägt die Farbe nach karmesinrot um. Nach 12-stdg. Erhitzen unter Rückfluß tropft man bis zum Farbumschlag nach gelb Eisessig zu und fällt das Produkt durch Wasserzusatz aus. Man saugt ab und kristallisiert aus Methanol unter Zusatz von 5% 2 N Salzsäure um. Leicht gelb gefärbte Kristalle (2,65 g = 35%) Schmp.: 174 °C.

IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}$  2217  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CO}}$  1721  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,57 (s, 9,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2,0–2,77 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 3,67 (s, 2,  $\text{CH}_2\text{-CN}$ ), 5,97 (s, 2, 2 H), 6,83 (s, 1, 10 H), 7,27 (s, 1, 4 H), 8,57 (s, 1, 3' H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$  (378,43)

Ber. C 69,83 H 5,86 N 7,40,

Gef. C 69,56 H 5,76 N 7,20.

3'-(7.8.9-Trihydrocyclohepta-[4.5]benzo[1.2-d][1.3]dioxol-5-(2-cyanethyl)-6-yl)-acrylnitril (**14b**)

In 200 ml Methanol und 50 ml konz. Salzsäure werden 7,6 g (20 mmol) **14a** 4 h unter Rückfluß erhitzt, man versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und stellt zur Kristallisation. Aus Methanol unter Zusatz von A-Kohle 2,85 g (51%) farblose Kristalle Schmp.: 164–165 °C.

IR (KBr):  $n_{\text{CN}}$  2212  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,93–2,6 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 3,62 (s, 2,  $\text{CH}_2\text{-CN}$ ), 5,62 (d, 3' H,  $J=18$  Hz), 6,0 (s, 2, 2 H), 6,7 (s, 1, 10 H), 6,77 (s, 1, 4 H), 7,52 (d, 1, 2' H,  $J=18$  Hz).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  (278,31)

Ber. C 73,37 H 5,07 N 10,07,

Gef. C 73,07 H 5,24 N 10,00.

7.8.9-Trihydro-6-hydroxymethylen-cyclohepta-[4.5]benzo[1.2-d]-dioxol-5-on (**15**)

Zu 4,6 g (200 mmol) kleingeschnittenem Natrium in 100 ml abs. Ether tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß im Verlaufe von 2 h eine Mischung von 20,4 g (10 mmol) **5a** und 27,4 g (310 mmol) Ameisensäureethylester in 300 ml abs. Ether, rührt 1 h bei Raumtemp. und erhitzt 12 h unter Rückfluß. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird hydrolysiert, die ether. Phase 3× mit Wasser gewaschen, die vereinigten wäßr. Phasen mit verd. Salzsäure angesäuert und abgesaugt. Aus Benzin (Sdp. 40–80 °C) 21,5 g (93%) sandfarbene Kristalle Schmp. 108 °C.

IR (KBr):  $\nu_{\text{CO}}$  1613  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,7–2,27 (m, 4, 7 H, 8 H), 2,40–2,78 (m, 2, 9 H), 5,97 (s, 2, 2 H), 6,65 (s, 1, 10 H), 7,08 (s, 1, 4 H), 7,97 (s, 1, 6 =CH–OH), 14,83 (s, (b) 1, =CHOH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (232,23)

Ber. C 67,24 H 5,21,

Gef. C 67,45 H 5,01.

7.8.8-Trihydrocyclohepta[4.5]benzo-[1.2-d][1.3]dioxol-5.6-dion (**16**)

Man erhitzt 20,4 g (100 mmol) **5a**, 13,9 g (125 mmol) Selendioxid, 140 ml Dioxan und 8 ml Wasser 6 h unter Rückfluß, filtriert noch heiß vom Selen ab, wäscht mit Dioxan nach und zieht das Lösungsmittel ab. Aus Toluol/Cyclohexan 4,8 g (22%) rote Blättchen Schmp. 108 °C.

IR (KBr):  $\nu_{\text{CO}}$  1715 und 1661  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,77–2,40 (m, 2, 8 H), 2,67–3,1 (m, 4, 7 H, 9 H), 6,07 (s, 2, 2 H), 6,73 (s, 1, 10 H), 7,37 (s, 1, 4 H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (218,21)

Ber. C 66,05 H 5,04,

Gef. C 66,07 H 4,66.

5.7.8.9-Tetrahydrocyclohepta[4.5]benzo-[1.2-d][1.3]dioxol-6-on (**17**)

Man stellt eine Lösung von 18,8 g (100 mmol) **7a**, 25 g techn. 3-Chlorperoxybenzoesäure und 300 ml Chloroform 24 h in den Kühlschrank (Temp. ca. 0 °C), wäscht mit Wasser mehrmals mit verd. KOH und wieder mit Wasser neutral, trocknet über  $\text{MgSO}_4$  und fraktioniert, wobei man zunächst das Öl auf 200 °C erhitzt und nach dem Abkühlen bei 100 °C im Hochvakuum destilliert. 14,7 g (72%) Öl vom Sdp.<sub>0,005</sub> 140–145 °C, das allmählich kristallisiert und aus Benzin (Sdp. 40–80 °C) umkristallisiert werden kann Schmp. 48 °C.

IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\nu_{\text{CO}}$  1701  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,60–2,97 (m, 6, 7 H, 8 H, 9 H), 3,57 (s, 2, 5 H), 5,87 (s, 2, 2 H), 6,60 (s, 2, 4 H, 10 H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (204,23)

Ber. C 70,47 H 5,92,

Gef. C 70,51 H 5,67.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Weiterhin sind wir Frau M. Prinz für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten dankbar.

- [1] 50. Mitteil.: F. Dallacker und W. Coerver, Z. Naturforsch. **38b**, 1243 (1983).  
 [2] J. D. McChesny und R. A. Swanson, J. Org. Chem. **47**, 5201 (1982).  
 [3] A. El-Hamidi und F. Santavy, Coll. Czech. Chem. Commun. **27**, 2111 (1962).  
 [4] F. Dallacker, Chem. Ber. **102**, 2663 (1969).  
 [5] H. W. Wanzlick, Org. Synth. **47**, 14 (1967).

- [6] F. Dallacker und J. Schubert, Chem. Ber. **108**, 95 (1975).  
 [7] F. R. Goss, J. Chem. Soc. **123**, 3342 (1923); J. Vogel, ebenda **130**, 1985 (1927).  
 [8] P. D. Gardner, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5527 (1952).  
 [9] W. Borsche und A. Roth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 174 (1921).