

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

560. Band

Cyclisierende Polymerisation von Acetylen I

Über Cyclooctatetraen

Von *Walter Reppe, Otto Schlichting, Karl Klager und Tim Toepel*

(Mit 8 Figuren im Text)

(Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik Ludwigshafen/Rh.)

[Eingelaufen am 19. Januar 1948]

Es ist beabsichtigt, in einer Reihe von Arbeiten die Forschungsergebnisse auf dem Acetylen- und Kohlenoxyd-Gebiet zur Veröffentlichung zu bringen. Die zu behandelnden Arbeitsabschnitte werden in folgende Gruppen zusammengefaßt:

1. Vinylierung
2. Äthinylierung
3. Cyclisierende Polymerisation
4. Carbonylierung.

Leider ist es nicht möglich, die Arbeiten entsprechend ihrer historischen Entwicklung und ihres systematischen Aufbaues zu bringen, da infolge des Krieges und besonders der Nachkriegsereignisse viele Unterlagen vernichtet oder in alle Winde zerstreut wurden und uns daher nicht mehr zugänglich sind. Es wird deshalb mit dem Abschnitt „Cyclisierende Polymerisation“ begonnen und als erstes Kapitel die Arbeit „Über Cyclooctatetraen“ veröffentlicht, weil hierüber die Unterlagen noch am vollständigsten vorhanden sind. Die Unterlagen für die übrigen Arbeiten werden zur Zeit, so weit möglich, zusammengetragen, so daß zu hoffen ist, im Anschluß an die „Cyclisierende Polymerisation“ auch über die anderen Arbeitsgebiete baldigst, wenn auch nicht in der gewünschten Vollständigkeit, berichten zu können.

A. Einführung

Durch die klassischen Arbeiten Berthelots ist es bekannt geworden, daß Acetylen bei hohen Temperaturen eine pyrogene Kondensation unter Bildung von Aromaten eingeht. Berthelot¹⁾ konnte bei der pyrogenen Behandlung des Acetylens neben Benzol Naphthalin, Diphenyl und andere aromatische Kohlenwasserstoffe gewinnen. Nach Berthelot hat sich noch eine große Zahl von Forschern mit der Poly-

¹⁾ Compt. rend. 111, 471 (1890); Ann. chim. phys. (4) 9, 446 (1866); (4) 12, 54 (1867); A. 139, 273 (1866).

merisationsfreudigkeit des Acetylens und der hierdurch gegebenen Möglichkeiten zur Synthese wertvoller Verbindungen beschäftigt. Erwähnt seien die Arbeiten von R. Meyer²⁾ und N. Zelinsky³⁾, und neuerdings von R. Schwarz⁴⁾, der die pyrogene Kondensation des Acetylens im Abschreckrohr vornahm und eine Steigerung der Ausbeuten an Benzol und Toluol erzielen konnte. Auf einem grundsätzlich anderen Wege gelang es Nieuwland^{4a)}, ebenfalls vom Acetylen ausgehend, dessen *aliphatische* Polymere, Vinylacetylen, Divinylacetylen, Äthinylnbutadien und andere herzustellen.

Eigene Arbeiten mit Acetylen unter Anwendung von erhöhtem Druck^{4b)}, die in verschiedenen Laboratorien der B.A.S.F. (Lösungsmittel-, Kunststoff-, Zwischenprodukten- und Hauptlaboratorium) ausgeführt wurden und deren Anfänge bis in das Jahr 1928 zurückreichen, führten ebenfalls zu neuartigen Polymerisationsreaktionen des Acetylens. Es kamen bei diesen Arbeiten, die zu einer großen Anzahl interessanter neuer Reaktionsmöglichkeiten des Acetylens führten, Katalysatoren verschiedenster Art zur Anwendung. Unter anderem wurden bei Reaktionen zwischen Acetylen und Kohlenoxyd Nickel-Katalysatoren mit großem Erfolg eingesetzt, die schließlich auch beim Acetylen selbst zur Anwendung kamen.

Im Zuge dieser Untersuchungen fand der eine von uns das erstaunliche Ergebnis, daß es unter Verwendung bestimmter Nickelkatalysatoren möglich ist, vier oder mehr Acetylenmoleküle zu cyclischen Polyenen zu kondensieren. Es ist auf diese Weise möglich geworden, das *Cyclooctatetraen* Willstätters, das bisher infolge seiner außerordentlich schwierigen Zugänglichkeit nur eine ausgesprochene Laboratoriumskuriosität geblieben ist, in beliebigen Mengen unmittelbar aus Acetylen herzustellen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß Cyclooctatetraen, dessen Umwandlungsprodukte auch wirtschaftliches Interesse haben, eines Tages technisch in großen Mengen hergestellt werden wird. Bietet doch die neue Synthese erstmalig einen Weg, um auch von der technischen Seite her in das Gebiet des Achtringes vorzudringen.

Willstätter und Mitarb.⁵⁾ haben auf einem außerordentlich langwierigen und mühsamen Wege zwecks Nachprüfung der Thieleschen Valenztheorie erstmalig

²⁾ B. **45**, 1609 (1912); **46**, 3183 (1913); **47**, 2765 (1914); **50**, 422 (1917); **51**, 5171 (1918); **53**, 1261 (1920).

³⁾ C. **1923**, I, 1170; B. **57**, 264 (1924); Compt. rend. **177**, 882 (1924).

⁴⁾ J. prakt. Chem. (2) **156**, 205 (1940); **159**, 1 (1941); **161**, 137 (1942); B. **75**, 2012 (1942).

^{4a)} J. Am. Chem. Soc. **53**, 4197 (1931).

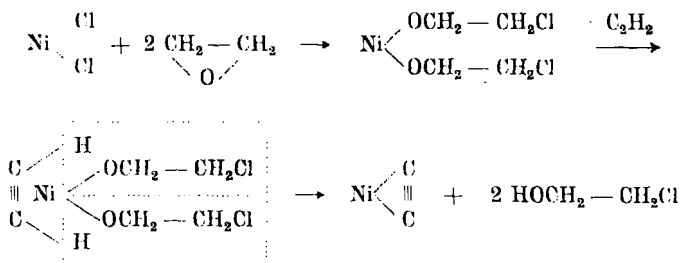
^{4b)} Das gemeinsame Merkmal der vier genannten Arbeitsgebiete besteht darin, daß vornehmlich mit Acetylen unter erhöhtem Druck gearbeitet werden muß. Hierfür sind bei der bekannten Möglichkeit explosionsartiger Zersetzungen unter erhöhtem Druck stehenden Acetylens besondere Maßnahmen in der Versuchsanordnung zu treffen. Gelegentlich der Veröffentlichung der „Vinylisierung“ und „Äthinylierung“ soll hierüber gesondert ausführlich berichtet werden.

⁵⁾ B. **44**, 3442 (1911); B. **48**, 5518 (1915).

das Cyclooctatetraen synthetisiert und hinsichtlich seines ungesättigten Charakters näher untersucht. Sie gingen hierbei von einem Naturprodukt, einem Alkaloid aus der Rinde des Granatapfelbaumes, dem Pseudopelletierin, aus, in dem der Achtring bereits vorgebildet ist. Durch Hydrierung, mehrfache erschöpfende Methylierung, Einführung von Doppelbindungen durch Destillation der quaternären Ammoniumbasen gelangten sie schließlich zum Cyclooctatrien, das durch Bromierung, Austausch des Broms durch Dimethylamin weitere erschöpfende Methylierung und schließlich Destillation der freien Ammoniumbase in Cyclooctatetraen übergeführt wurde. Aus 100 Kilo Granatapfelbaumrinde konnten auf diese Weise 100 g Pseudopelletierin und hieraus schließlich 3–4 g Cyclooctatetraen gewonnen werden.

B. Bildung und physikalische Eigenschaften des Cyclooctatetraens

Bereits im Jahre 1940 machte der eine von uns die überraschende Beobachtung, daß sich Acetylen unter Druck unter der Einwirkung bestimmter Nickelverbindungen in Anwesenheit von Lösungsmitteln — am besten eignet sich hierzu Tetrahydrofuran — zu Cyclopolyolefinen, insbesondere zu Cyclooctatetraen kondensieren läßt. Als wirksame Katalysatoren sind wohl sehr labile Acetylen-Nickel-Verbindungen anzunehmen, die aus geeigneten Nickelverbindungen unter der Einwirkung von Acetylen unter Druck zunächst entstehen. Die Bildung dieser sehr reaktionsfähigen Nickelacetylide, die zweifellos äußerst instabil und bisher unbekannt sind, kann durch Zusatz cyclischer Oxyde, wie z. B. Äthylenoxyd, erleichtert werden. Hierbei ist anzunehmen, daß die z. B. aus den Halogeniden und Äthylenoxyd wohl intermediär gebildeten Halogen-Nickel-Alkoholate durch die Einwirkung von Acetylen leicht in labile Nickelacetylide und Äthylenhalogenhydrin aufgespalten werden können:



Das Äthylenhalogenhydrin kann in diesem Falle bei geeigneter Aufarbeitung in der erwarteten Menge isoliert werden. Es wurde bereits erwähnt, daß die Bildung von Cyclooctatetraen sich nur dann mit guten Ausbeuten vollzieht, wenn Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet wird. Andere Lösungsmittel wie Benzol, Aceton, Äther zeigen weniger gute Resultate. Diese Beobachtung kann unter Zugrundelegung der beim Äthylenoxyd gemachten Erfahrungen in der Weise gedeutet werden, daß Tetrahydrofuran, das als verlängertes Äthylenoxyd aufgefaßt werden kann, unter Ringspaltung in ähnlicher Weise wie das Äthylen-

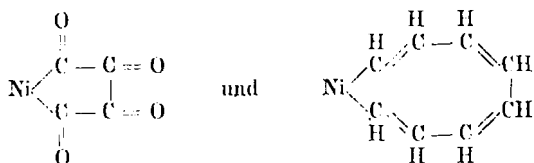
oxyd reagiert. Allerdings konnte Butylenchlorhydrin nicht nachgewiesen werden, wohl deshalb, weil es unter den Reaktionsbedingungen unter HCl-Abspaltung wieder Tetrahydrofuran zurückbildet.

Über die Nickelverbindungen, die als Katalysatoren brauchbar sind, kann folgendes gesagt werden: Nur solche Nickelverbindungen sind für die Katalyse geeignet, in denen das Nickel locker an das Anion gebunden ist. Es ist daher verständlich, daß Nickelhalogenide, wie Nickelchlorid oder Nickelbromid, nicht oder kaum mit Acetylen reagieren, sondern daß das Acetylen erst dann zur Reaktion fähig ist, wenn die „salzartige“ Bindung im Nickelhalogenid durch den Umsatz mit Äthylenoxyd in die weniger polare Alkoholatbindung übergeht. Auch solche Nickelverbindungen, in denen das Nickel in komplexer, aber sehr fest gebundener Form enthalten ist, wie z. B. im Nickelphthalocyanin, sind als Katalysatoren unbrauchbar.

Geeigneter zur Katalyse sind daher solche Nickelverbindungen, in denen das Nickel von vornherein in locker gebundener Form vorliegt, wie dies bei den ungesättigten Cyan- und Rhodanverbindungen der Fall ist, die auch bei Abwesenheit von Äthylenoxyd ausgezeichnete Katalysatoren darstellen. Bei Verwendung solcher Nickelverbindungen als Katalysatoren ist es daher möglich, Acetylen in guten Ausbeuten zu Cyclopolyolefinen zu polymerisieren.

Auch andere Nickelverbindungen, in denen das Nickel locker gebunden ist, wie z. B. als Enolat im Nickelacetessigester, Nickelacetylaceton und analoge Verbindungen von Nickel mit Benzoyl-, Oxalyl-, Terephthaloyl- und Cyanessigester oder auch im Di-ortho-aminophenol-Nickel⁶⁾ sind sehr wirksame Katalysatoren.

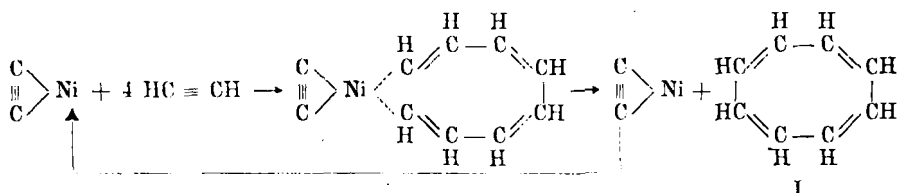
Der Reaktionsmechanismus, der zur Bildung der Cyclopolyolefine führt, ist noch nicht aufgeklärt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Acetylen in vielen Fällen in ähnlicher Weise wie Kohlenoxyd reagiert, kann man annehmen, daß das Nickel oder intermediär gebildetes Nickelacetylid vier Moleküle Acetylen bindet, wie dies beim Kohlenoxyd der Fall ist⁷⁾:



⁶⁾ Z. f. anorg. allgem. Chem. **226**, 209 (1936).

⁷⁾ Armstrong: C. **1893**, I, 809; Gladstone: C. **1893**, I, 555; Jones: C. **1904**, I, 1111. Die alte Armstrongsche Auffassung ist heute allerdings durch die moderne elektronen-theoretische Betrachtungsweise überholt. Sie wurde im obigen Falle lediglich gewählt, um den Reaktionsverlauf formelmäßig zu veranschaulichen. Man kann natürlich analog den modernen Anschauungen über die Konstitution des Nickelcarbonyls annehmen, daß sich um ein Nickel-Atom oder -Ion vier Acetylenmoleküle koordinativ verknüpfen.

Der so gebildete Nickelacetylenkomplex kann dann zum Beispiel unter Bildung von Cyclooctatetraen (I) zerfallen. Der katalytische Prozeß kann unter dieser Annahme nach folgendem Formelbild erklärt werden, ohne daß komplizierte molekulare Stöße angenommen werden müssen:



Wir nehmen hierbei eine Bindung des aus vier Acetylenmolekülen bestehenden hypothetischen Biradikals an, wobei die beiden endständigen Radikalelektronen vom 3 d-Niveau des Nickels aufgenommen werden.

Das Verfahren wurde bis jetzt nur diskontinuierlich durchgeführt. Für die kontinuierliche Darstellung müssen erst brauchbare Katalysatoren und geeignete Versuchsbedingungen gefunden werden. Die Ausbeuten im diskontinuierlichen Verfahren betragen an Cyclooctatetraen im Durchschnitt 70 % d. Th. des in Reaktion getretenen Acetylens, in manchen Fällen gelang es, 90 % d. Th. zu erhalten. Der Rest besteht aus Benzol (10—15 %) und höheren Cyclopolyolefinen (5—10 %) wie $C_{10}H_{10}$ und $C_{12}H_{12}$, ferner kleineren Mengen in Tetrahydrofuran löslichen Harzen und Cupren.

In thermodynamischer Hinsicht ist die Bildung von Cyclooctatetraen bemerkenswert, da es einen höheren Energieinhalt als das Benzol besitzt. Die folgenden Bilder zeigen die Verbrennungs- und Bildungswärmen sowie die Wärmetönungen einiger Acetylenkondensationsprodukte:

Verbrennungs- und Bildungswärmen

	Verbrennungswärme Qp	Bildungswärme (C = 94,3 · H = 34,2)
Vinylacetylen	569 Kcal/Mol	—57 Kcal/Mol
Benzol	783 Kcal/Mol	—12,4 Kcal/Mol
Cyclooctatetraen	1069 Kcal/Mol	—40 Kcal/Mol

Wärmetönungen bei der Bildung aus Acetylen

	Q (flüssig)	Q (gasförmig)	Q je Mol C_2H_2
$2 C_2H_2 \rightarrow$ Vinylacetylen	+ 55,8 Kcal/Mol	+ 49,6 Kcal/Mol	+ 25 Kcal
$3 C_2H_2 \rightarrow$ Benzol	+ 153,8 Kcal/Mol	+ 146,4 Kcal/Mol	+ 49 Kcal
$4 C_2H_2 \rightarrow$ Cyclooctatetraen	+ 180,6 Kcal/Mol	+ 170,6 Kcal/Mol	+ 42,5 Kcal

Das Cyclooctatetraen ist eine goldgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 142 bis 143° bei 760 mm, bzw. 42,0—42,5° bei 17 mm Druck und schmilzt bei —7,0°. Die von Willstätter gefundenen physikalischen Daten des Cyclooctatetraens sind von den unseren, wie die folgende Tabelle zeigt, etwas verschieden, was sich daraus erklärt, daß uns erheblich größere Mengen als Willstätter zur Verfügung standen und es daher für uns leichter war, die physikalischen Daten mit großer Genauigkeit zu ermitteln.

Physikalische Daten des Cyclooctatetraens

	eigene Werte	nach Willstätter	
Kp_{760}	142°—143°	—	
Kp_{17}	42,0°—42,5°	42,2°—42,4°	
Fp	—7,0°	—27°	
d_4^{20}	0,9382	0,943	
d_4^{25}	0,9206	0,925	
n_D^{20}	1,5290	1,5389	
Mol.Refraktion	35,17	35,20	ber. C_8H_8 $F_1 = 35,08$
Mol.Exaltation	—0,09	—0,12	
Dielektrizitätskonst. ϵ	2,74	—	
Verbrennungswärme Q_p	bei 20° u. $1,5 \cdot 10^6$ J/z 1069,02 Kcal/Mol	—	
Dipolmoment μ	$0,069 \cdot 10^{-18}$ e · F ≈ 0	—	

Es besteht aber kein Zweifel, daß trotz der kleinen Verschiedenheiten das Willstättersche Produkt mit dem unsrigen identisch ist und daß in beiden Fällen das 1,3,5,7-Cyclooctatetraen vorliegt. Für den symmetrischen Bau des Cyclooctatetraens spricht neben dem später zu beschreibenden chemischen Verhalten das *Dipolmoment*^{7a)}, das von uns praktisch

^{7a)} Die Messung des Dipolmomentes und die Aufnahme des Ramanspektrums wurden in dankenswerter Weise von unserem bei einem Luftangriff ums Leben gekommenen Dr. Weißweiler ausgeführt.

gleich 0 gemessen wurde, ferner das Ramanpektrum^{7a}), das von den an und für sich möglichen 42 Raman-Linien nur 7 Linien zeigt (Fig. 1):

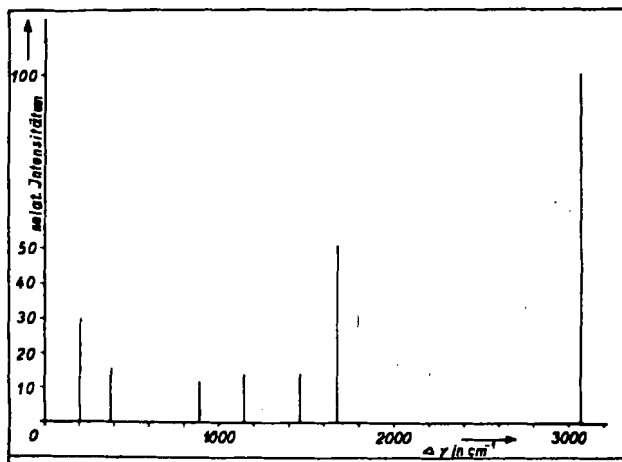
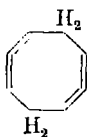


Fig. 1

Die beiden stärksten Linien (Ramenfrequenz 1673 und 3068 cm^{-1}) entsprechen erfahrungsgemäß der „C:C“ und „C — H-Bindung“. Vergleichsweise liegen z. B. beim Benzol die entsprechenden Ramanfrequenzen bei 1605 bzw. 3060 cm^{-1} .

Es bleibt noch die Formel: dungen und demgemäß zwei ist ebenfalls symmetrisch und von CH_2 -Gruppen kann jedoch erkannt werden. Prof. Mecke, sungen durchzuführen, teilte folgendes mit:



die zwei Paare kumulierter Doppelbin-
 CH_2 -Gruppen enthält, zu diskutieren. Sie
 hat das Dipolmoment 0. Die Anwesenheit
 mit Sicherheit aus dem Infrarotspektrum
 Freiburg, der so freundlich war, die Mes-
 hierüber W. Reppe in einem Privatbrief

„Bei der Frage, ob in der Verbindung Cyclooctatetraen 4 gleichmäßig verteilte konjugierte Doppelbindungen vorliegen oder kumulierte Doppelbindungen, dürfte nach unserem Befund die erste Annahme die richtige sein. Wie Sie wissen, untersuchen wir vorwiegend die Oberschwingungen der CH-Bindung und können aus ihrer Lage, Intensität und der Breite der Absorptionsbanden Rückschlüsse ziehen auf den Einfluß der Nachbargruppen bzw. der Bindungsarten. Im vorliegenden Fall liefert das Spektrum genau wie beim Benzol nur *eine einzige scharfe Absorptionsbande*, die gegenüber dem Benzol allerdings etwas verschoben und auch in ihrer Intensität abgeschwächt ist. Die schmale Bande weist eindeutig daraufhin, daß *sämtliche CH-Bindungen gleichwertig sind und sich gegenseitig wenig beeinflussen*. Würden kumulierte Doppelbindungen vorliegen, so wäre es durchaus möglich, die dann erforderlichen CH_2 -Gruppen von den CH-Gruppen zu unterscheiden. Die geringe Verlagerung und Intensitätsschwächung besagt lediglich, daß die *CH-Bindung im Achterring etwas anders geartet ist wie im Benzolring*. Sowohl das einfache Spektrum im Ultrarot wie

auch das Ramanspektrum mit den wenigen, von Ihnen gefundenen Linien deuten ebenfalls auf das Vorliegen einer hohen Symmetrie der Verbindung hin. Lügen kumulierte Doppelbindungen vor, so müßte das Ramanspektrum infolge der dann bestehenden 2zähligen Symmetrie wesentlich linienreicher sein. Auch die Tatsache, daß lediglich eine CH-Ramanfrequenz gefunden wird, zeigt wieder, daß sämtliche CH-Bindungen gleichwertig vertreten sind. Inwieweit die Möglichkeit eines Isomeren-Gemisches vorliegt, kann ich zur Zeit noch nicht beurteilen, da einige ganz schwache Banden von uns noch nicht gedeutet wurden. Ich möchte daher behaupten, daß der vorliegende Befund vorläufig für eine Verbindung hoher Symmetrie mit gleichwertigen CH-Bindungen spricht. Ich habe die Absicht, die Versuche noch weiter fortzuführen, insbesondere auch das Ramanspektrum zu untersuchen.“

Ferner beweist die Hydrierung mit Palladium-Katalysatoren in Eisessig die geforderte Gleichheit der vier Doppelbindungen des Cyclooctatetraens.

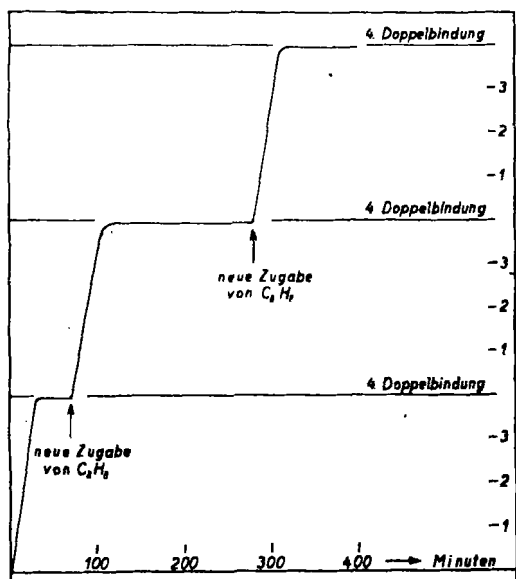


Fig. 2

Besonders die zuletzt angeführten Argumente beweisen die hohe Symmetrie des goldgelben Kohlenwasserstoffs C_8H_8 und sprechen mit aller Deutlichkeit dafür, daß die im Molekül vorhandenen vier Doppelbindungen konjugiert angeordnet sind.

Hiermit sind die Anschauungen von Charles D. Hurd und Lewis R. Drake⁸⁾ hinfällig geworden, die auf Grund ihrer Methylierungsversuche am 1,2- und 2,3-Dibrombutan — pyrogene Zersetzung von 1,2- bzw. 2,3-Butan-bis-(trimethylammonium)-hydroxyd — im Cyclooctatetraen Willstätters kumulierte Doppelbindungen annehmen wollten.

Auf die Einwände von Goldwasser und Taylor⁹⁾, die vermuteten, daß im Cyclooctatetraen weiter nichts als Styrol vorliegt, — dies ergab sich aus dem Befund, daß sie bei der Dehydrierung von Cycloocten Styrol erhalten haben — braucht nicht weiter eingegangen zu werden; denn Willstätter hat ja bereits durch Hydrierung von Cyclooctatetraen Cyclooctan erhalten, wofür er unter anderem durch dessen Überführung in Korksäure den Konstitutionsbeweis erbracht hatte.

⁸⁾ J. Am. Soc. **61**, 1943 (1939).

⁹⁾ J. Am. Soc. **61**, 1260 (1939).

Unsere vielen Versuche zur Umlagerung von Cyclooctatetraen zu Styrol unter der Einwirkung von Katalysatoren verliefen negativ. Falls überhaupt eine solche Umlagerung möglich ist, so dürfte sie zum mindesten nur außerordentlich schwierig erzielbar sein.

Der olefinische Charakter des Cyclooctatetraens wurde bereits von Willstätter festgestellt. Nach neuen Erkenntnissen von Erich Hückel¹⁰⁾ ist die Elektronengruppe des Cyclooctatetraens im Gegensatz zum Benzol nicht abgeschlossen. Cyclooctatetraen verfügt über 8π -Elektronen gegenüber den 6π -Elektronen des Benzols, die eine abgeschlossene Gruppe darstellen. Hierdurch sowie durch die vermutlich nicht ebene Anordnung der Kohlenstoffatome des Achtrings erklärt sich die olefinische Natur des Cyclooctatetraens¹¹⁾. Wenn man sich den Aufbau des Cyclooctatetraens mit Hilfe der Stuart-Modelle veranschaulicht, so findet man, daß grundsätzlich zwei Anordnungen möglich sind, die Sesselform und die Wannenform, aus denen die nichtebene Anordnung der 8 Kohlenstoffatome klar ersichtlich ist (Fig 3. u. 4).

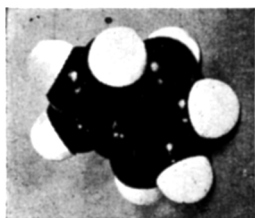


Fig. 3

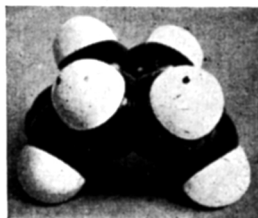


Fig. 4

Die magnetischen Untersuchungen, die Aufschluß geben über den aromatischen oder olefinischen Charakter, wurden von Prof. Dr. W. Klemm von der Technischen Hochschule Danzig ausgeführt, der uns darüber folgendes mitteilt:

„Das Ergebnis der Messung ist, daß für den Diamagnetismus für C_8H_8 $55,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ gemessen wurde. Da der Diamagnetismus von Benzol etwa 55,3 beträgt, so ergibt sich also das eigenartige Bild, daß C_8H_8 und C_6H_6 praktisch den gleichen Magnetismus besitzen. Versucht man, den Diamagnetismus theoretisch zu berechnen, so ergibt sich bekanntlich beim Benzol der Wert im wesentlichen so, als ob gar keine Doppelbindung vorhanden wäre. 6 C-Atome und 6 H-Atome ergeben nach Pascal 53,9, was mit dem gefundenen Wert von 55,3 praktisch übereinstimmt.

¹⁰⁾ Z. f. phys. Chem. **70**, 204 (1931).

¹¹⁾ Vgl. O. Schmidt, B. **67**, 1870 (1934); B. **67**, 2078 (1934); Z. phys. Chem. **39**, 59 (1938); **44**, 185 (1939); Z. Elektrochem. **43**, 853 (1937); Lennard-Jones and Turkevich, Proceed. Roy. Soc. London (A) **158**, 297 (1937); Lennard-Jones and Coulson, Z. Elektrochem. **45**, 548 (1939); Z. phys. Chemie (8) **41**, 287 (1938); Z. Angew. Chemie **52**, 223 (1939).

Im Gegensatz dazu würde die Berechnung aus 8 Kohlenstoffatomen und 8 Wasserstoffatomen für C_8H_8 einen Wert von 71,9 verlangen, während nur 55,6 gemessen wurde. Nun bedingt eine Doppelbindung nach Pascal eine Erniedrigung des Diamagnetismus um 5,5 und zwei von 10,6. Weitere Doppelbindungen sind nach Müller und Damsuren in offenen Ketten nicht mehr wirksam. Es sind also für die Berechnung folgende Grenzmöglichkeiten zu beachten: Entweder ist es wie bei offenen Ketten: zwei und mehr Doppelbindungen machen rund eine Korrektur von +11 aus, oder aber in derartigen Ringsystemen wirken sich alle Doppelbindungen gleich aus; dann sollte die Korrektur einen Wert von $4 \cdot 5,5 = 22$ ausmachen. Der Unterschied zwischen gefundenem und ohne Doppelbindung berechnetem Wert für C_8H_8 beträgt 16,3. C_8H_8 verhält sich also nicht wie ein aromatischer, sondern wie ein aliphatischer Stoff mit Doppelbindungen.“

Die Messungen von Prof. Klemm am Cyclooctatetraen bestätigen das chemische Verhalten des Cyclooctatetraens und beweisen, daß nicht eine aromatische, sondern eine aliphatische Verbindung mit olefinischen Doppelbindungen vorliegt. Eine genauere Auslegung dieser vorläufigen Ergebnisse wird jedoch erst möglich sein, wenn die bisherigen Befunde durch weitere Untersuchungen vervollständigt werden können. Insbesondere sind hierzu auch magnetische Messungen an den reinen cyclischen Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{10}$ und $C_{12}H_{12}$ notwendig.

Das Cyclooctatetraen zeigt im ultraviolett, sichtbaren und ultraroten Spektralgebiet folgende Absorption:

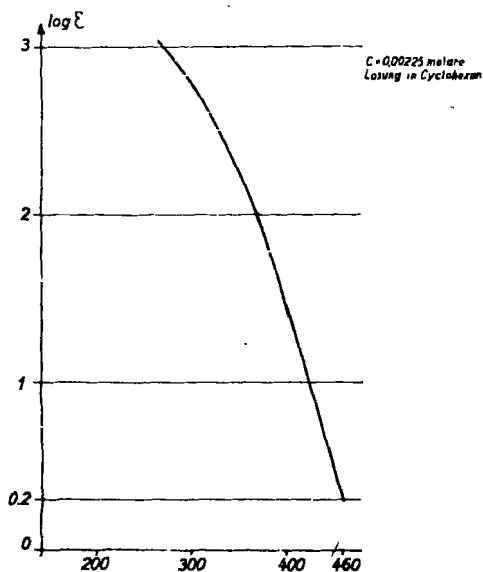


Fig. 5

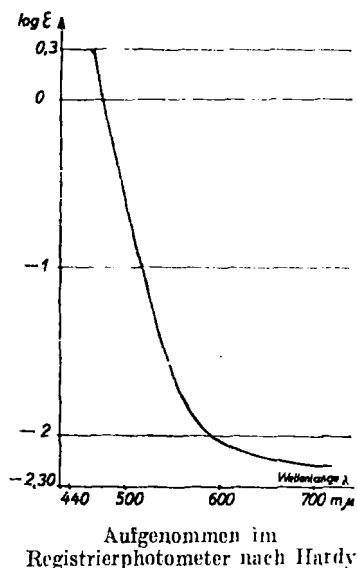


Fig. 6

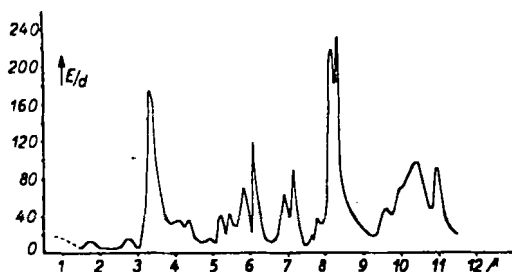


Fig. 7

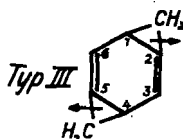
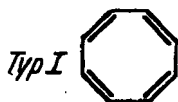
Der gerade Verlauf der Absorptionskurven im Bereich $> 270 \text{ m}\mu$ und das Fehlen der Schwingungs-Feinstruktur deutet ebenfalls auf den nichtebenen Bau des Cyclooctatetraens hin^{11a)}.

C. Reaktionen des Cyclooctatetraens

Das Cyclooctatetraen ist infolge seines olefinischen Charakters gegenüber den verschiedenen Agentien sehr labil. Wie schon Willstätter beobachtete, scheidet es bereits beim Stehen an der Luft gelbe Flocken ab. Von Oxydationsmitteln wird es außerordentlich leicht angegriffen. Halogene werden rasch addiert, es kann Diensynthesen unterworfen werden unter Bildung charakteristischer Addukte. Bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen, verwandelt es sich in ein Gemisch von Dimeren und harzartigen Substanzen. Mit wäßriger Silbernitrat- und ammoniakalischer Kupferchlorür-Ammonchloridlösung entstehen kristallisierte Additionsverbindungen.

Das Studium der Reaktionsfähigkeit des Cyclooctatetraens zeigt nun, daß es unter dem Einfluß verschiedener Agentien nach mehreren strukturell verschiedenen Formen zu reagieren vermag. Während bei einem Teil der Reaktionen der Achtring als solcher erhalten bleibt, erfolgt bei anderen außerordentlich leicht Aromatisierung unter Bildung von Derivaten des Äthylbenzols und p-Xylols. In wieder anderen Fällen entstehen Verbindungen, die gleichzeitig einen Sechsring und einen Vierling aufweisen.

Das Cyclooctatetraen kann somit nach folgenden drei Grundtypen reagieren: Als *Achtring* (I), als *Bicyclo-[0,2,4]-octatrien-(2,4,7)* (II) und als *1,2-4,5-Dimethylen-cyclohexadien-2,5* (III),



^{11a)} Vgl. E. Merkel und Ch. Wiegand, Naturwiss. **34**, 121 (1941).

wobei im Falle II noch eine Aufspaltung des Vierringes unter Bildung von Derivaten des Äthylbenzols eintreten kann und im Fall III die Aufspaltung der beiden Dreiringe zu Derivaten des p-Xylols führt.

1. Reaktionen des Cyclooctatetraens nach Typ I

1. Katalytische Hydrierung

Wie Willstätter bereits feststellte, geht Cyclooctatetraen bei der katalytischen Hydrierung mit Pt-Katalysatoren in Cyclooctan über. Es bleibt also hierbei der Achtring erhalten. Die Perhydrierung ist nicht nur mit Edelmetallkatalysatoren, sondern auch mit unedlen Katalysatoren, wie Nickel, unter Druck glatt durchführbar¹²⁾, wobei wir die gleiche Beobachtung wie Willstätter machten, daß das erhaltene Cyclooctan einen niedrigeren Schmelzpunkt als das in der Literatur beschriebene hatte. Statt bei $+13^\circ$ zeigte unser reinstes Präparat einen Schmelzpunkt von $11,8^\circ$, wohl als Folge einer Aromatisierung nach Typ II und III in geringem Umfange (Aufreten von p-Xylol und Äthylbenzol, bzw. deren Kernhydrierungsprodukte). Bei der Oxydation des Cyclooctans mit Salpetersäure erhielten wir, wie Willstätter, Korksäure in einer Ausbeute von etwa 40 % d. Th.

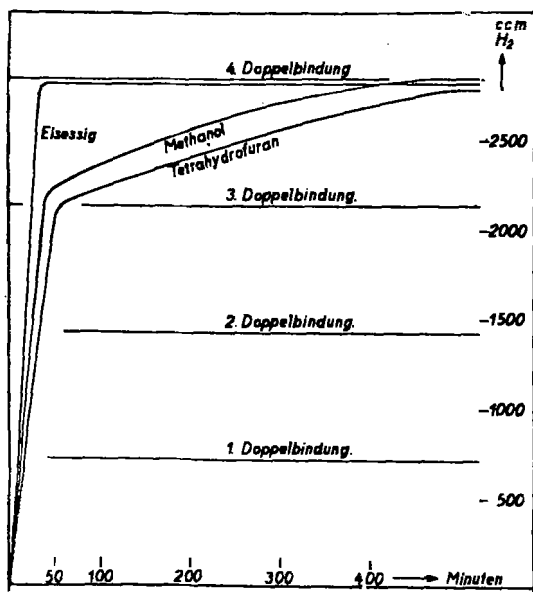


Fig. 8

Es zeigt sich nun, daß die Hydrierung des Cyclooctatetraens bei Verwendung nicht saurer Lösungsmittel, wie Methanol, Äthanol, Tetrahydrofuran und anderen, auch partiell z. B. mit Palladium - Calciumcarbonat als Katalysator nur bis zum Cycloocten (III) durchführbar ist¹³⁾. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Aufnahme von drei Mol Wasserstoff sehr schnell, während für das vierte Mol etwa die zehnfache Zeit in Anspruch genommen wird (Fig. 8).

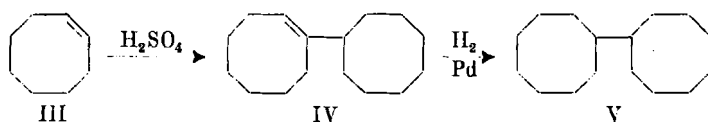
¹²⁾ DRP. Anm. J. 69 547 IV c/12 o.

¹³⁾ DRP. Anm. J. 73 871 IV c/12 o.

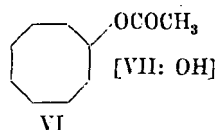
Bricht man die Hydrierung nach Aufnahme von drei Mol Wasserstoff ab, so läßt sich leicht mit etwa 90proz. Ausbeute *Cycloocten* vom Sdp. 142° isolieren. Vergleichsweise durchgeführte Hydrierungsversuche mit so gewonnenem Cycloocten in alkoholischer und essigsaurer Lösung ergaben im letzteren Fall, entsprechend dem in Fig. 8 wiedergegebenen Reaktionsverlauf, eine etwa 10fach schnellere Wasserstoffaufnahme gegenüber der Hydrierung in alkoholischer Lösung, womit der auch an anderen Beispielen beobachtete Einfluß des Lösungsmittels bei der selektiven katalytischen Hydrierung aufs Neue bestätigt wurde.

Cycloocten läßt sich leicht mit Brom in sein *Dibromid*, mit Benzoper-säure in das schon bekannte kristallisierte *Oxyd* $C_8H_{14}O^{13a)}$ überführen. Bei der Oxydation des Cyclooctens entsteht Korksäure¹⁴⁾ in wesentlich besseren Ausbeuten als aus Cyclooctan.

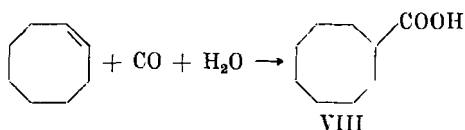
Als Olefin kann das Cycloocten den bekannten Olefinreaktionen unterworfen werden und ist somit ein bequemes Ausgangsmaterial für substituierte Cyclooctane und Cyclooctanon. Unter dem Einfluß verd. Säuren, wie Schwefelsäure, wird es zum *Cyclooctenylcyclooctan* (IV)¹⁵⁾ kondensiert, das durch Hydrierung in das bereits von Ruzicka¹⁶⁾ beschriebene *Dicyclooctan* (V) überführbar ist.



Das Cycloocten geht bei der Behandlung mit Eisessig-Schwefelsäure in Cyclooctylacetat (VI) über, aus dem durch Verseifung Cyclooctanol (VII) hergestellt werden kann.



Erhitzt man Cycloocten in Gegenwart von Nickelcarbonyl und Wasser mit Kohlenoxyd unter Druck auf höhere Temperatur, so erhält man *Cyclooctancarbonsäure* (VIII).



^{13a)} C. 1931, I, 3673.

¹⁴⁾ DRP. Anm. J. 75480 IVd/12o.

¹⁵⁾ DRP. Anm. J. 73915 IVc/12o.

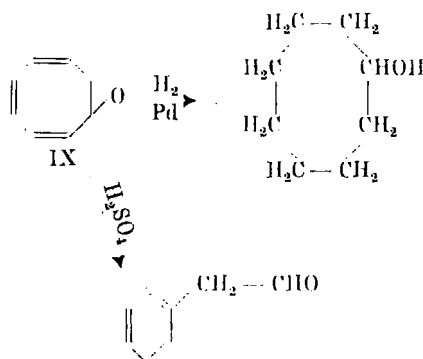
¹⁶⁾ Helv. Chim. acta 14, 1327 (1931).

2. Reaktion mit Persäuren

Bei der Behandlung des Cyclooctatetraens mit einem oder mehreren Mol Benzopersäure in Chloroformlösung entsteht unter Aufnahme von nur einem Sauerstoffatom ein flüssiges, fast farbloses Oxyd (IX), C_8H_8O , das bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Calciumcarbonat unter Kühlung 4 Mol H_2 aufnimmt und in Cyclooctanol übergeht. Durch Oxydation des letzteren mit Salpetersäure erhält man Korksäure.

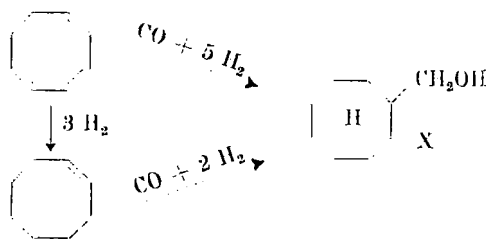
Wird die katalytische Hydrierung des Oxyds C_8H_8O ohne Kühlung durchgeführt, so entsteht unter Aufnahme von nur 3 Mol Wasserstoff eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O$.

Wird Cyclooctatetraenoxyd mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure erwärmt, so entsteht in heftiger Reaktion unter Aromatisierung quantitativ *Phenylacetaldehyd*.



3. Reaktion mit Wassergas.

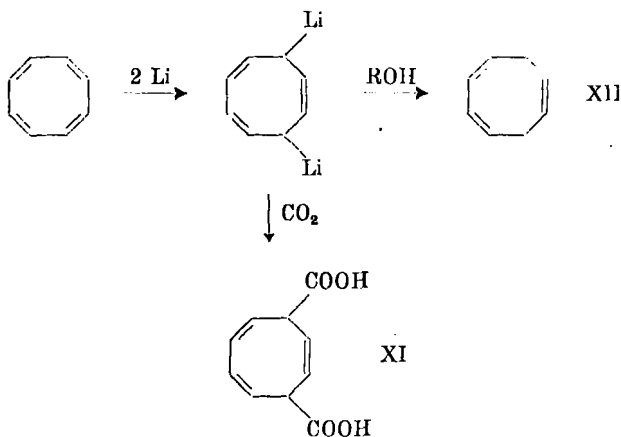
Unter dem katalytischen Einfluß von Kobaltkatalysatoren reagiert nur eine Doppelbindung des Cyclooctatetraens mit CO und H_2 nach Art der „Oxoreaktion“ unter Carbinolbildung, während die übrigen drei Doppelbindungen durch Wasserstoff abgesättigt werden. Den Reaktionsverlauf, der zum *Cyclooctylcarbinol* (X) führt, zeigt folgendes Schema:



Cyclooctylcarbinol ist außerdem nach der Oxoreaktion aus Cycloocten und Wassergas erhältlich.

4. Einwirkung von Alkalimetallen

Cyclooctatetraen lagert unter Erhaltung des Achtringes 2 Atome Alkalimetall an. Mit CO_2 entsteht aus dieser Anlagerungsverbindung eine kristallisierte gelbe Dicarbonsäure (XI), die unter 1,5 mm Hg bei 220° sublimiert. Mit Alkoholen findet ein Austausch der Alkalimetall-Atome gegen Wasserstoff statt unter Bildung eines Cyclooctatriens (XII), das bei der katalytischen Hydrierung Cyclooctan und daraus durch Oxydation mit Salpetersäure Korksäure lieferte. Die Versuche wurden mit metallischem Lithium und Natrium durchgeführt¹⁷⁾.



II. Reaktionen des Cyclooctatetraens nach Typ II und III

1. Aromatisierung nach Typ II unter Aufspaltung des Vier-ringes und nach Typ III.

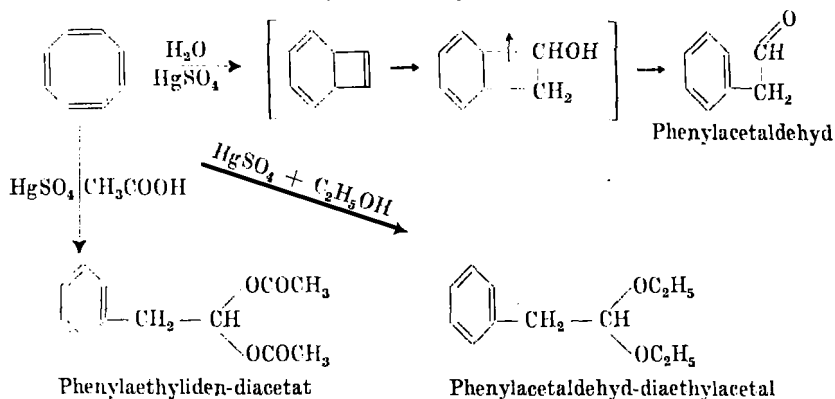
Bei der Behandlung von Cyclooctatetraen mit oxydativ wirkenden Agentien tritt in allen Fällen mit Ausnahme der Persäure-Reaktion Aromatisierung nach Typ II unter Aufspaltung des Vierringes oder nach Typ III ein.

Wird Cyclooctatetraen in wäßriger Suspension oder Emulsion mit Quecksilbersalzlösungen, z. B. HgSO_4 , behandelt, so bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der sich besonders beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber schwärzt, wobei in sehr guter Ausbeute ein bei 221° siedendes farbloses Öl der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ entsteht. Das Öl ist mit *Phenylacetaldehyd*¹⁸⁾ identisch. Wird das Wasser im vorliegenden Versuch durch Eisessig bzw. Alkohol er-

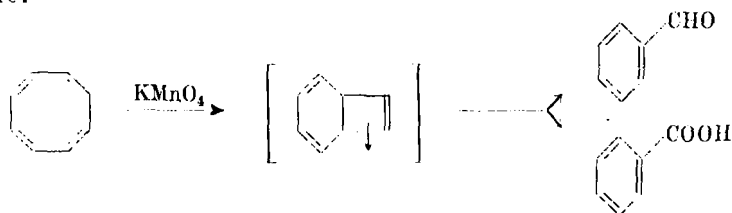
¹⁷⁾ DRP. Anm. J. 72615 IVc/12o.

¹⁸⁾ DRP. Anm. 70709 IVc/12o.

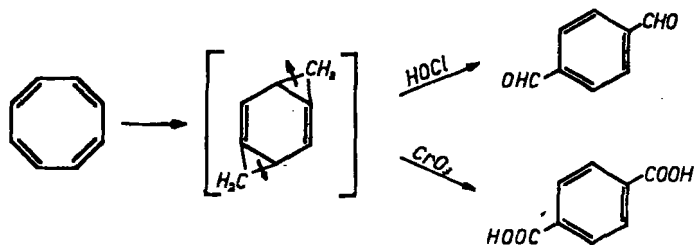
setzt, so entsteht unmittelbar das bekannte Phenyläthyliden-diacetat bzw. das Diacetal des Phenylacetaldehyds:



Bei der Oxydation des Cyclooctatetraens mit Luft in der Gasphase unter Verwendung von Oxydationskatalysatoren z. B. V_2O_5 , gewinnt man unter Aromatisierung praktisch quantitativ *Benzoessäure*¹⁹⁾. Mit Permanganat in wäßriger Lösung bildet sich Benzaldehyd neben Benzoessäure:



Mit *unterchloriger Säure* in alkalischer Lösung als Oxydationsmittel erfolgt Aromatisierung nach Typ III unter Bildung von Derivaten des *p*-Xylois. Es entsteht *Terephthaldialdehyd* neben Benzaldehyd und Ben-

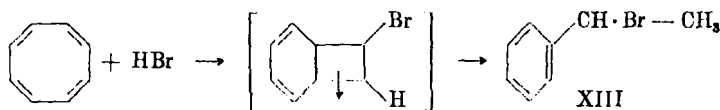


¹⁹⁾ DRP. Anm. 74406 IV d/120.

zoesäure. Chromsäure in Eisessig gibt Terephthalsäure neben wenig Benzaldehyd²⁰⁾.

Eine ganz analoge Aromatisierung des Achtringes zum Benzolring wurde bereits von Ruzicka²¹⁾ bei der Dehydrierung des Cyclooctans mit Selen zum p-Xylol beobachtet.

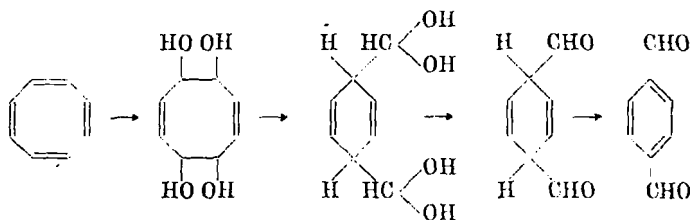
Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig auf Cyclooctatetraen entsteht, wie bereits Willstätter feststellte, ein flüssiges Additionsprodukt C_8H_9Br ; dieses wurde von uns als α -Bromäthylbenzol (XIII) erkannt und u. a. durch Überführung in das Methylphenylcarbinol identifiziert.



2. Reaktionen nach Typ II unter Erhaltung des Vierringes

Ein großer Teil der von uns bisher untersuchten Reaktionen des Cyclooctatetraens verläuft unter struktureller Umwandlung des Achtringes und unter Bildung von Derivaten des Bicyclo-[0,2,4]-octatriens-(2,4,7) nach Reaktionstyp II, wobei der Vierring als solcher erhalten bleibt. Unter diese Reaktionsweise fallen in erster Linie die Umsetzungen des Cyclooctatetraens mit Halogenen²²⁾ und dienophilen Komponenten²³⁾. Durch eingehendes Studium der Reaktionen der zunächst erhaltenen Addukte und ihrer Abbauprodukte ist es möglich geworden, die Konstitution dieser Addukte zu ermitteln und zu beweisen, daß sie sich alle gemeinsam vom Bicyclo-[0,2,4]-octan (XIV) als Grundkohlenwasserstoff ableiten lassen.

²⁰⁾ Die Bildung von Derivaten des p-Xylols läßt sich nach Reaktionstyp III erklären. Man kann sich jedoch nach einem Hinweis von Prof. Schöpf, Darmstadt, auch vorstellen, daß diese Produkte aus Cyclooctatetraen durch eine Art Pinakolinumlagerung nach folgendem Formelbild entstehen können:



²¹⁾ Helv. 19, 432 (1936).

²²⁾ DRP. Anm. J. 73918 IV d/12 o; DRP. Anm. J. 74070 IV d/12 o.

²³⁾ DRP. Anm. J. 71228 IV c/12 o; DRP. Anm. J. 74029 IV c/12 o.

a) Halogenierung des Cyclooctatetraens

Die bisher hergestellten Halogenierungsprodukte sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

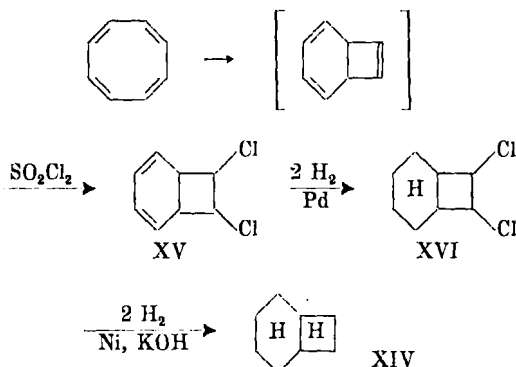
$C_8H_8Br_2$	Br_2 in $CHCl_3$ bei -20° Willstätter	Schmp. 71°
$C_8H_8Br_2$	Br_2 in $CHCl_3$ bei $0^\circ-5^\circ$	Sdp. ₁ 90°
$C_8H_8Br_4$ $C_8H_8Br_4$	2 Br_2 in $CHCl_3$	Schmp. 94° Schmp. $147^\circ-148^\circ$
$C_8H_8Br_6$	3 Br_2 in $CHCl_3$	Schmp. 156° + flüss. Isomere
$C_8H_8Cl_2$	SO_2Cl_2 in $CHCl_3$	Sdp. _{0,5} 62°
$C_8H_8Cl_4$ $C_8H_8Cl_4$	2 SO_2Cl_2 in $CHCl_3$ oder CH_2Cl_2	Schmp. $111^\circ-112^\circ$ Sdp. ₁ $126^\circ-128^\circ$
$C_8H_8Cl_6$	Cl_2 in $CHCl_3$ bei $0^\circ-5^\circ$	Schmp. $126^\circ-127^\circ$ + flüss. Isomere

Willstätter hat bereits neben einigen unter Halogenwasserstoffabspaltung entstandenen Halogenierungsprodukten ($C_8H_7Cl_5$ und $C_8H_7Br_3$) ein kristallisiertes Dibromid des Cyclooctatetraens der Formel $C_8H_8Br_2$ vom Schmp. 71° beschrieben, das er durch Bromierung des Cyclooctatetraens bei Temperaturen um -20° in Chloroform erhielt. Wir konnten letzteren Befund bestätigen, stellten wie Willstätter fest, daß dieses Dibromid unbeständig ist, leicht verharzt und sich unter Bromwasserstoffentwicklung und Temperatursteigerung bald zersetzt. Dagegen konnten wir durch geringe Variation der Versuchsbedingungen (Temperatur) bei der Einwirkung von 1 Mol Brom in Chloroform oder Methylenchloridlösung bei Raumtemperatur ein flüssiges i. V. destillierbares Dibromid $C_8H_8Br_2$ erhalten. Durch Anwendung von 2 Mol bzw. 3 Mol Brom entstehen u. a. zwei in farblosen Prismen kristallisierende Tetrabromide $C_8H_8Br_4$ bzw. ein ebenfalls in farblosen Prismen kristallisierendes Hexabromid $C_8H_8Br_6$, das völlig gesättigt ist und die höchste Stufe der Bromierung vorstellt. Eine Octabromverbindung entstand niemals.

Ganz analog führte die Chlorierung des Cyclooctatetraens zu wohldefinierten Produkten. Mit 1 Mol Sulfurylchlorid oder der berechneten Menge Chlor entsteht ein flüssiges Dichlorid $C_8H_8Cl_2$, mit zwei Mol ein festes Tetrachlorid $C_8H_8Cl_4$ neben einem flüssigen Tetrachlorid. Die höchste Stufe der Chlorierung stellt auch hier eine Hexachlorverbindung $C_8H_8Cl_6$ dar, die am besten durch Einleiten von Chlor in eine Chloro-

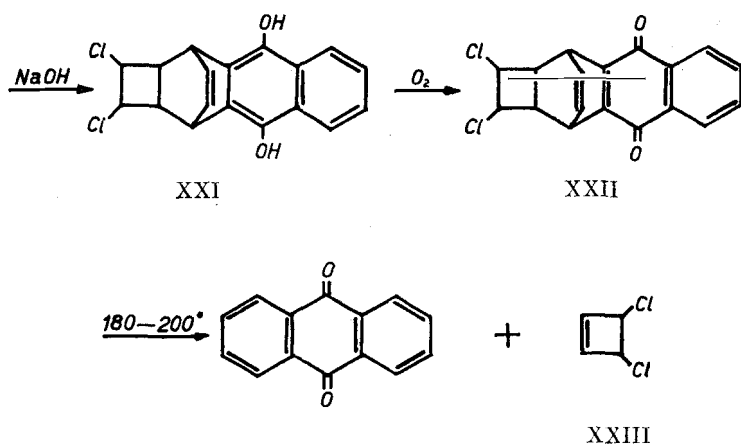
formlösung von Cyclooctatetraen bei 0—5° erhalten wird, neben flüssigen Isomeren der gleichen Zusammensetzung. Auch gemischthalogenierte Produkte lassen sich gewinnen, dagegen waren Jodderivate bisher nicht darstellbar.

Der Befund, daß die höchstmögliche Halogenierungsstufe, die Hexahalogenverbindung, gesättigt ist und die Dihalogenverbindung (XV) bei der katalytischen Hydrierung nur zwei Mol statt der zu erwartenden 3 Mol Wasserstoff aufnimmt, wobei ein gesättigtes Dihalogenid $C_8H_{12}Cl_2$ (XVI) entsteht, zwingt zu der Annahme, daß bei der Halogenierung eine tiefgreifende Änderung der Struktur des Cyclooctatetraens vor sich gegangen ist. Der den Halogenierungsprodukten zu Grunde liegende gesättigte Kohlenwasserstoff besitzt die Formel C_8H_{14} und muß demnach bicyclischer Natur sein. Aus dem Achtring des Cyclooctatetraens ist also durch Ringverengung ein bicyclisches System entstanden, das, wie im folgenden bewiesen wird, einen Sechsring und einen Vierring enthält.

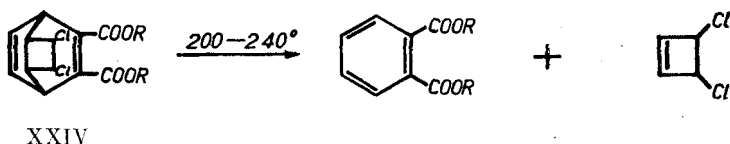


Durch Hydrierung des gesättigten Dichlorids $C_8H_{12}Cl_2$ in alkalischem Medium unter Druck läßt sich der Grund-Kohlenwasserstoff C_8H_{14} , das *Bicyclo-[0,2,4]-octan* (XIV) in reiner Form gewinnen. Die Stabilität dieses Systems ist bemerkenswert, da es nicht möglich ist, den Vierring im Bicyclooctan oder auch in dem später beschriebenen tricyclischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ durch Hydrierung aufzuspalten, wie dies beim Cyclobutan, das in n-Butan aufgespalten wird, der Fall ist.

Der Konstitutionsbeweis sowie die Begründung für die in obiger Formel angegebene Stellung der Halogenatome wurde wie folgt erbracht. Setzt man das Dichlorid $C_8H_8Cl_2$ (XV) mit Kaliumacetat in Eisessig um, so entsteht ein kristallisiertes *Diacetat* (XVII) der Formel $C_8H_8(OCOCH_3)_2$, das bei der Perhydrierung 2 Mol Wasserstoff aufnimmt und hierbei in das gesättigte *Diacetat* $C_8H_{12}(OCOCH_3)_2$ (XVIII) übergeht, das bei der nachfolgenden Verseifung mit methylalkoholischer Salzsäure in quantitativer Ausbeute das in farblosen Blättchen kristallisierende



Das gleiche Verhalten bei der thermischen Spaltung zeigt das Addukt der Dichlorverbindung des Cyclooctatetraens mit *Acetylendicarbonsäureester* (XXIV), wobei in quantitativer Ausbeute Phthalsäureester und 1,2-Dichlorcyclobuten-3 entstehen:



Diese Befunde stimmen überein mit den Ergebnissen von Diels und Alder²⁵⁾ und der Alder-Rickertschen Regel²⁶⁾, die besagt, daß Addukte cyclischer Diene mit Naphthochinon oder Acetylendicarbonsäureester, die eine Endoäthylenbrücke enthalten, thermoinstabil sind und in Aromaten und Endorest gespalten werden können.

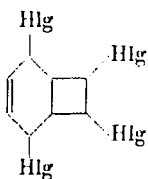
Daß dem cyclischen Dichlorid $C_4H_4Cl_2$ (XXIII) die oben angegebene Konstitution zukommt, wurde wie folgt bewiesen: Durch Aufnahme von nur einem Mol Brom ist es in das gesättigte Dibromid $C_4H_4Cl_2Br_2$ überführbar, enthält also nur 1 Doppelbindung und muß infolgedessen cyclisch sein. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht u. a. *Fumarsäure*, wobei die beiden die Chloratome tragenden C-Atome zu Carboxylgruppen oxydiert werden. Bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Alkali entsteht nach der Aufnahme von drei Mol H_2

²⁵⁾ B. **62**, 2337 (1929).

²⁶⁾ A. **524**, 180 (1936); B. **70**, 1364 (1937).

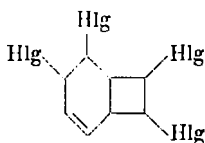
Cyclobutan. Hierdurch ist mit aller Sicherheit das Vorhandensein eines Vierringes bewiesen.

Über die Stellung der Halogenatome in den Tetra- und Hexahalogenierungsprodukten mit Ausnahme der in 7- und 8-Stellung stehenden Halogenatome können wir nichts Genaues aussagen. Doch ist wohl anzunehmen, daß den Tetrahalogeniden entweder die Formel XXV oder XXVI

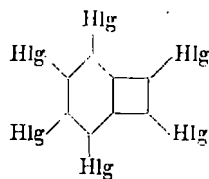


XXV

oder



XXVI

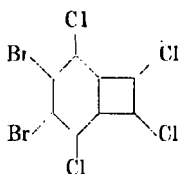


XXVII

zukommt. Für die Hexahalogenide kommt wohl nur Struktur XXVII in Frage.

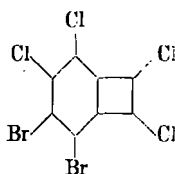
Auch über die Reaktionsfähigkeit der Halogenatome in diesen Halogeniden können nähere Angaben noch nicht gemacht werden. Ebenso läßt sich über die sterischen Verhältnisse noch nichts aussagen.

Durch Anlagerung von Brom an das feste Tetrachlorid (XXV oder XXVI) vom Schmp. 112° erhält man ein Dibromid der Formel XXVIII bzw. XXIX.



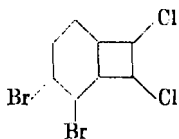
XXVIII

bzw

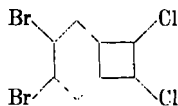


XXIX

Ebenso erhält man ein gemischtes Tetrahalogenid, das gesättigt ist (XXXI oder XXXII), wenn man 7,8-Dichlorbicyclo-[0,2,4]-octen-2, bzw. -3 (XXX), das man leicht durch partielle Hydrierung von 7,8-Dichlorbicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) (XV) darstellen kann, mit Brom in Methylencchlorid behandelt.



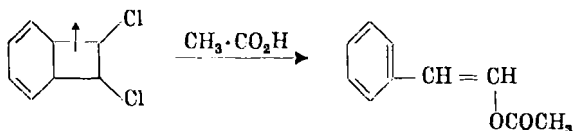
XXXI



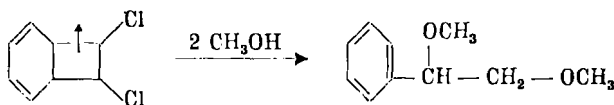
XXXII

Die Tetrahalogen-bicyclo-[0,2,4]-octene (XXV oder XXVI) lassen sich in Gegenwart von Alkali unter Ersatz von 2 Halogenatomen durch Wasserstoff und Absättigung der Doppelbindung zu 7,8-Dihalogenbicyclo-[0,2,4]-octanen (XVI), katalytisch hydrieren, wie sie auch durch katalytische Hydrierung von 7,8-Dihalogen-bicyclo-[0,2,4]-octadien (XV) erhalten werden.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Dihalogenverbindungen des Cyclooctatetraens gegenüber Eisessig, Alkoholen und Alkoholaten. Während in den beiden ersten Fällen Aromatisierung eintritt, findet im letzten Falle eine überraschende strukturelle Umwandlung statt. Erwärmt man z. B. die Dichlorverbindung $C_8H_6Cl_2$ (XV) mit Eisessig, so entsteht unter starker HCl-Entwicklung in guter Ausbeute *Styrylacetat*, das durch Hydrierung und Verseifung in β -Phenyläthylalkohol übergeführt wurde.



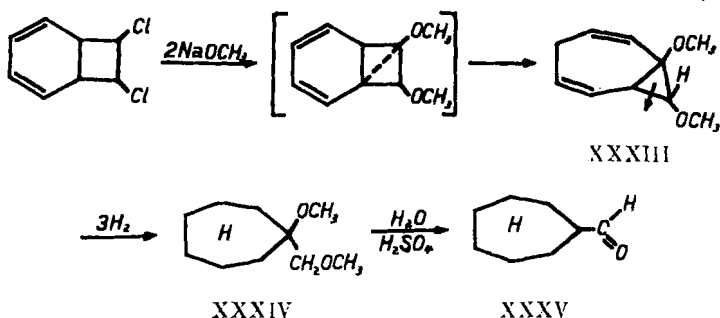
Bei der gleichen Behandlung der Dihalogenide (XV) mit Methanol in der Wärme tritt ebenfalls Aromatisierung unter Sprengung des Vier-ringes und Halogenwasserstoffabspaltung ein und man erhält den *Dimethyläther* des *Phenylglykols*. Nachweis durch Vergleich mit durch Methylierung von Phenylglykol erhaltenem Phenylglykol-dimethyläther und durch Oxydation zu Benzoesäure.



Auch bei der Behandlung des Dichlorids $C_8H_6Cl_2$ mit Alkoholaten findet zwar der zu erwartende Austausch der beiden Halogenatome durch Alkoxygruppen statt, jedoch nicht unter Bildung der dem Dichlorid entsprechenden Dimethoxy-Verbindung.

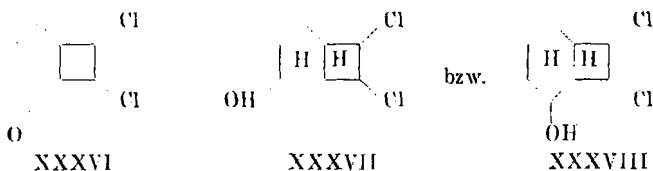
Denn der gebildete Dialkyläther $C_{10}H_{14}O_2$ (XXXIII) nimmt bei der katalytischen Hydrierung 3 Mol Wasserstoff statt erwartungsgemäß nur deren zwei auf und reagiert nicht mit dienophilen Komponenten, was bei der zunächst angenommenen Konstitution der Fall sein müßte. Das Studium der Hydrierungsprodukte zeigte, daß bei der Umsetzung des Dichlorids $C_8H_6Cl_2$ mit Alkoholaten eine überraschende strukturelle Umwandlung eintritt, was schon daraus hervorgeht, daß bei der Oxydation des perhydrierten Dimethyläthers $C_{10}H_{20}O_2$ (XXXIV) mit HNO_3 in guten Ausbeuten *Pimetinsäure* gebildet wird. Die Aufklärung dieser Reaktion brachte schließlich die Behandlung des perhydrierten Dimethyläthers mit verdünnten Mineralsäuren, wobei unter Verseifung und gleichzeitiger Wasserabspaltung eine Verbindung von der Zusam-

mensetzung $C_8H_{14}O$ entsteht, die als *Suberanaldehyd* (XXXV)^{26a)} erkannt wurde.



Der Suberanaldehyd wurde in Form seines Semicarbazons vom Schmp. 154° , ferner nach Oxydation zur Suberancarbonsäure und Überführung der letzteren in das Amid durch Mischprobe mit einem synthetisch hergestellten Suberancarbonsäureamid identifiziert.

Wir haben mit dem 7,8-Dihalogen-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) noch verschiedene Reaktionen durchgeführt, von denen nur die Einwirkung von Benzopersäure kurz erwähnt werden soll. Läßt man auf das Dichlorid $C_8H_8Cl_2$ eine Chloroformlösung von Benzopersäure einwirken, so erhält man ein kristallisiertes Oxyd $C_8H_8OCl_2$ (XXXVI); bei der gleichen Behandlung entsteht aus dem Dibromid $C_8H_8Br_2$ das analoge Oxyd:



Bei der katalytischen Hydrierung von $C_8H_8OCl_2$ werden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen unter Bildung einer Verbindung $C_8H_{12}OCl_2$ (XXXVII und XXXVIII). Es ist also nicht nur die Doppelbindung hydriert, sondern auch der Oxydring aufgespalten worden. Welche der beiden möglichen Verbindungen, XXXVII und XXXVIII, dabei entstanden ist, haben wir noch nicht festgestellt.

Durch Alkohole wird der Oxydring im Oxyd $C_8H_8OCl_2$ leicht aufgespalten, wobei z. B. bei Verwendung von Methanol ein kristallisierter Methyläther $C_8H_{12}O_2Cl_2$ entsteht. Die oben beschriebenen oxydischen Derivate des Cyclooctatetraens sind natürlich noch einer Reihe von Reaktionen zugänglich und eröffnen u. a. einen Weg, um in die Reihe der Cyclobutancarbonsäuren und anderer Derivate des Cyclobutans zu kommen.

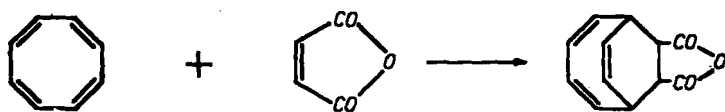
Noch interessantere Umsetzungen und Derivate dürften mit dem Einwirkungsprodukt von Benzopersäure auf das Diacetat $C_8H_8(OC(=O)CH_3)_2$ zu erwarten sein.

^{26a)} DRP. Anm. J. 77901 IVd/12 o.

b) Diensynthesen mit Cyclooctatetraen

Als cyclisches Dien ist das Cyclooctatetraen der Diensynthese zugänglich und gibt mit den verschiedensten dienophilen Komponenten wohldefinierte Addukte. Die Reaktionstemperatur ist im allgemeinen ziemlich hoch und liegt meist über 100° , so daß die Umsetzung der Komponenten im Schmelzfluß oder zweckmäßiger in höhersiedenden Lösungsmitteln vorgenommen werden muß. Manchmal kann es notwendig sein, die Reaktion im geschlossenen Gefäß bei höheren Temperaturen auszuführen. Auf Grund seiner zwei Paare konjugierter Doppelbindungen wäre zu erwarten, daß das Cyclooctatetraen mit 2 Mol einer dienophilen Komponente reagiert. Dies ist jedoch nicht der Fall. Bei allen von uns ausgeführten Diensynthesen — Anlagerung von Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Acetylendicarbonsäure, Chinon, Naphthochinon usw. — reagiert das Cyclooctatetraen nur im Verhältnis 1:1 mit den dienophilen Komponenten. Auch die so erhaltenen Addukte gehen keine weiteren Diensynthesen mehr ein.

Alle Dienaddukte zeigen nun das gemeinsame Merkmal, bei der Perhydrierung ein Mol Wasserstoff weniger aufzunehmen als bei normalem Verlauf der Diensynthese nach dem Formelbild:



zu erwarten wäre. Es muß also während der Diensynthese eine Sekundärreaktion eingetreten sein, in deren Verlauf eine Doppelbindung verschwindet.

Das Verhalten der Dienaddukte des Cyclooctatetraens bei der Hydrierung haben wir zuerst an seinem Maleinaddukt näher studiert. Dieses Addukt (XXXIX) entsteht leicht beim Zusammenschmelzen von Cyclooctatetraen und Maleinsäureanhydrid oder beim Erhitzen in höhersiedenden Lösungsmitteln wie Mono- oder Dichlorbenzol in quantitativer Ausbeute. Mit verd. Laugen geht es in Lösung, aus welcher durch Ansäuern die kristallisierte Dicarbonsäure $C_{12}H_{12}O_4$ erhalten wird. Beim Verestern mit Methanol entsteht daraus der kristallisierte Dimethylester; auch die Ester mit höheren Alkoholen bilden sich leicht und sind gut kristallisierende Verbindungen^{26b)}.

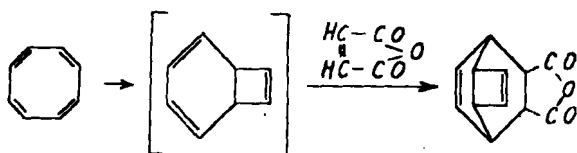
Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Tierkohle als Katalysator nimmt die Dicarbonsäure zwei Mol Wasserstoff auf unter Bil-

^{26b)} DRP. Ann. J. 74311 IVc/12o.

dung einer kristallisierten gesättigten Dicarbonsäure, die bei der Destillation leicht in ihr Anhydrid übergeht. Die neue Tetrahydrodicarbonsäure ist gegen Brom und Permanganatlösung beständig; durch konzentrierte Salpetersäure wird sie lediglich in ihr Anhydrid übergeführt, ohne weiter angegriffen zu werden. Bei der Hydrierung der Dicarbonsäure wird eine Doppelbindung leicht, die andere schwer hydriert, so daß die Hydrierung auch partiell durchgeführt werden kann.

Die Hydrierung kann auch mit Nickelkatalysatoren unter Druck ausgeführt werden. Die Hydrierversuche zeigen, daß anstelle der zu erwartenden 3 Doppelbindungen nur 2 im Dienaddukt vorhanden sind, d. h. daß während der Diensynthese eine Doppelbindung verschwunden ist. Dieses bei der katalytischen Hydrierung des Maleinadduktes gefundene Ergebnis wurde bei den anderen Addukten z. B. mit Acrylsäure und Benzochinon bestätigt, und kann nur durch das Vorhandensein eines tricyclischen Ringsystems erklärt werden.

In Analogie zu der bei der Halogenierung des Cyclooctatetraens gefundenen Umwandlung des Achtrings zum Bicyclo-[0,2,4]-octan-System ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die Diensynthese über diese Zwischenstufe zum tricyclischen System verläuft:



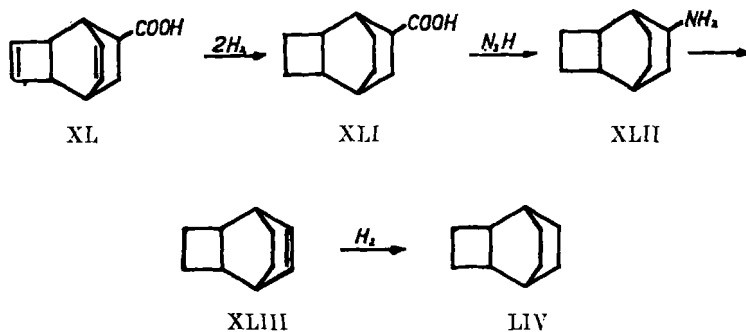
XXXIX

Da bei den Diensynthesen der neugebildete Ring immer ein Sechsring sein muß, der noch die bei der Diensynthese übrig gebliebene Doppelbindung enthält, so bleibt für die restlichen vier Kohlenstoffatome mit *einer* Doppelbindung nur mehr die Formulierung eines Vierrings übrig.

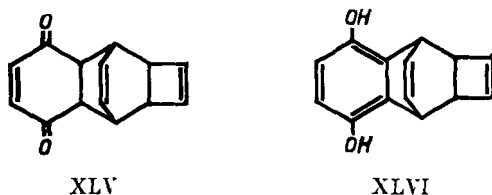
Den dem tricyclischen Ringsystem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff haben wir aus dem Dienaddukt des Cyclooctatetraens mit *Acrylsäure* (XL) auf folgendem Weg dargestellt. Dieses Addukt $C_{11}H_{12}O_2$ wurde perhydriert und die erhaltene gesättigte Carbonsäure (XLI) nach R. F. Schmidt²⁷⁾ mittels Stickstoffwasserstoffsäure zum Amin $C_{10}H_{17}N$ (XLII) abgebaut. Durch Destillation des Phosphats erhielten wir den ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (XLIII), der bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von einem Mol Wasserstoff den gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (XLIV) liefert. Gegenüber dem Paraffin

²⁷⁾ DRP. 500 435; J. v. Braun, A. **490**, 125 (1931).

$C_{10}H_{22}$ weist dieser Kohlenwasserstoff ein Defizit von 6 Wasserstoffatomen auf und muß daher tricyclisch sein.



Auch mit *Benzochinon* reagiert das Cyclooctatetraen unter Bildung charakteristischer Addukte, wobei je nach den Reaktionsbedingungen die chinoide (XLV) oder benzoide (XLVI) Form entsteht.



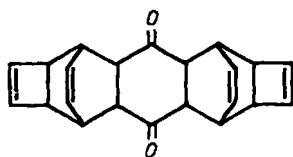
Das Primärprodukt der Diensynthese erhielten wir durch Kondensation der Komponenten in o-Dichlorbenzol bei 140° ; es besitzt chinoide Struktur und ist in Alkohol sehr schwer, in Benzol dagegen leicht löslich. Durch Erhitzen auf 180 – 200° konnten wir es in ein Isomeres überführen, welches hydrochinoide Struktur besitzt und in Alkohol spielend, dagegen in Benzol fast unlöslich ist. Die hydrochinoide Form wurde durch die Darstellung eines Diacetats und eines Dimethyläthers bewiesen.

Die hydrochinoide Form erhielten wir auch auf direktem Weg, indem wir die Kondensation ohne Lösungsmittel bei 180 – 200° vornahmen, wobei wir gleichzeitig die Bildung von Hydrochinon feststellten.

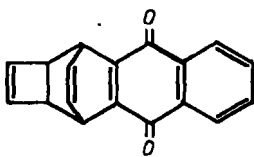
Wahrscheinlich liegen bei den beiden isomeren Addukten die gleichen Verhältnisse vor wie bei dem Addukt aus Benzochinon und Butadien gemäß DRP. Anm. J. 61430 IVc/12o.

Bei der katalytischen Hydrierung nimmt das Chinonaddukt vom Schmp. 133° 2 Mol Wasserstoff auf.

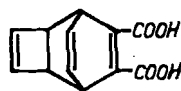
Benzochinon kann gemäß seiner Struktur auch mit zwei Mol Cyclooctatetraen reagieren. Doch entsteht dieses doppelseitige Dienaddukt (XLVII) nur in geringer Menge.



XLVII



XLVIII



XLIX

Weiterhin haben wir auch die Dienaddukte von Cyclooctatetraen mit *Naphthochinon* (XLVIII) und *Acetylenedicarbonsäureester* (XLIX) hergestellt, die bei der thermischen Spaltung nach Alder-Rickert Anthrachinon bzw. Phthalsäureester ergeben. Aus der Entstehung dieser beiden Spaltprodukte geht hervor, daß auch beim Cyclooctatetraen die Kondensation der dienophilen Komponenten in 1,4-Stellung erfolgt, da die den dritten Sechsering des Anthrachinons bzw. den Benzolring des Phthalsäureesters liefernden vier Kohlenstoffatome aus dem Cyclooctatetraen stammen müssen. Anstelle des unbekannten Cyclobutadiens, das sich bei der thermischen Spaltung bilden müßte, wurden nur harzartige Polymerisationsprodukte erhalten. Auch Acetylen, das anstelle des nach Willstätter nicht existenzfähigen Cyclobutadiens sich bilden könnte, konnte trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht nachgewiesen werden; ebenso wenig konnte Vinylacetylen, das sich formelmäßig auch bilden könnte, gefunden werden.

Trotz des Fehlens dieses letzten Beweisstückes können wir in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei der Hydrierung und der Bildung von Aromaten bei der Zersetzung nach Alder-Rickert annehmen, daß die Diensynthese des Cyclooctatetraens ebenfalls über die Zwischenstufe des Bicyclo-[0,2,4]-octatriens-(2,4,7) verläuft, aus dem dann das tricyclische Ringsystem gebildet wird.

Als wir die Kondensation von Cyclooctatetraen mit *Naphthochinon* anfänglich bei 180–200° durchführten, haben wir Anthrachinon als Kondensationsprodukt erhalten. Wird aber die Kondensation in Lösungsmitteln bei 140° ausgeführt, so erhält man ein gelbes Addukt von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_2$, das sich mit Natriumhydrosulfit und Lauge verköpfen läßt. Es liegt somit nicht das Primärprodukt vor, sondern die beiden angularen Wasserstoffatome, die bei der Diensynthese ursprünglich vorhanden waren, sind dehydriert worden. Als Oxydationsmittel dient das Naphthochinon selbst, das aus dem Reaktionsgemisch in reduzierter Form als 1,4-Dioxynaphthalin isoliert werden konnte.

Auch bei der Kondensation von Cyclooctatetraen mit *Acetylenedicarbonsäureester* erhielten wir neben dem normalen Addukt immer

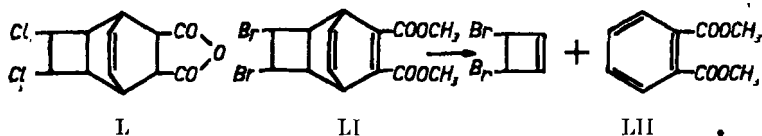
kleinere Mengen von Phthalsäureester, den wir durch Verseifen und Überführen in das Anhydrid als Phthalsäureanhydrid identifizierten.

Wird die Kondensation bei erhöhter Temperatur durchgeführt, so entsteht Phthalsäureester als Hauptprodukt.

Diensynthesen mit Derivaten des Cyclooctatetraens

Wie bereits beim Konstitutionsbeweis der Dihalogenverbindungen des Cyclooctatetraens gezeigt wurde, reagieren letztere ebenfalls mit dienophilen Komponenten, wobei die Reaktionstemperatur viel niedriger als beim Kohlenwasserstoff selbst ist; häufig vollziehen sich diese Diensynthesen schon bei Raumtemperatur bei längerem Stehen der Komponenten für sich oder in geeigneten Lösungsmitteln.

Aus dem Dichlorid $C_8H_8Cl_2$ (XV) und Maleinsäureanhydrid wurden in siedendem Benzol zwei isomere Addukte $C_{12}H_{10}O_3Cl_2$ (L) erhalten.



Die Addukte aus dem Dichlorid mit Acetylendicarbonsäureester (XXIV) und mit Naphthochinon (XX) wurden bereits früher (S. 20 u. 21) beschrieben. Das Addukt aus $C_8H_8Cl_2$ und Benzochinon zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zum Teil unter Abspaltung von 1,2-Dichloreyclobuten-3.

Wie das Dichlorid reagiert auch das Dibromid $C_8H_8Br_2$ leicht mit dienophilen Komponenten. Mit Maleinsäureanhydrid wird zum Unterschied vom Dichlorid nur ein Addukt erhalten.

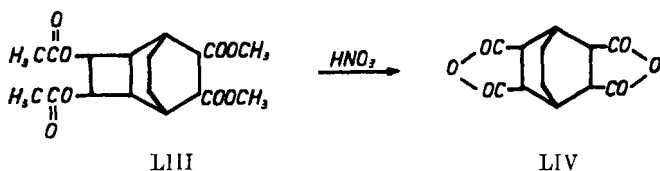
Aus dem Dibromid und Acetylendicarbonsäureester erhält man ein Addukt (LI), das bei der thermischen Spaltung glatt in Phthalsäuredimethylester und 1,2-Dibromcyclobuten-3 (LII) zerfällt:

Dagegen konnte aus dem Dibromid und Naphthochinon kein Addukt der erwarteten Zusammensetzung erhalten werden; diese Reaktion, die unter HBr-Entwicklung verläuft, muß noch aufgeklärt werden.

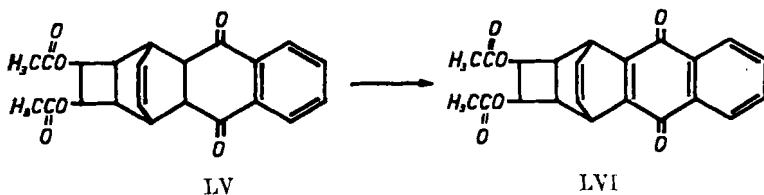
Auch das 7,8-Diacetoxycyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) (XVII) geht leicht die Diensynthese ein. Mit Maleinsäureanhydrid entsteht das L analoge Addukt. Die Verbindung mit Acetylendicarbonsäureester (analog LI) liefert bei der thermischen Spaltung nach Alder-Rickert Phthalsäuredimethylester und 1,2-Diacetoxycyclobuten-3.

Bei der katalytischen Hydrierung des Adduktes mit Palladium-Calciumcarbonat in Methanol werden rasch 2 Mol Wasserstoff aufgenom-

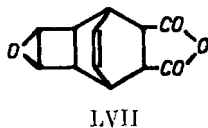
men unter Bildung der gesättigten Verbindung LIII. Wird das Hydrierungsprodukt mit 65proz. Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmt, so erhält man unter gleichzeitiger Verseifung, Oxydation und Anhydrierung das Anhydrid einer Tetracarbonsäure (LIV) gemäß folgendem Formelbild:



Naphthochinon gibt beim Erhitzen mit 7,8-Diacetoxy-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) in Benzol ein Addukt $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (LV), das in methanolischer Natronlauge oder Na-Methylatlösung unter Bildung der hydrochinoiden Form sofort mit roter Farbe in Lösung geht, die durch Luftzutritt gelbrot wird unter gleichzeitiger Abscheidung gelblicher Kristalle. Die Hydrochinonstufe ist in die Chinonstufe (LVI) übergegangen.



Die thermische Spaltung der Verbindung LVI ergab, wie zu erwarten war, *Anthrachinon*; über das andere Spaltprodukt, das wieder das 1,2-Diacetoxy-cyclobuten-3 sein müßte, kann nichts mehr gesagt werden, da hierzu die Unterlagen verlorengegangen sind.



Das *Cyclooctatetraen-oxyd* ist ebenfalls der Diensynthese zugänglich; aus ihm und Maleinsäureanhydrid wurde das Addukt $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (LVII) erhalten.

Bei der katalytischen Hydrierung nimmt das Addukt 1 Mol Wasserstoff auf.

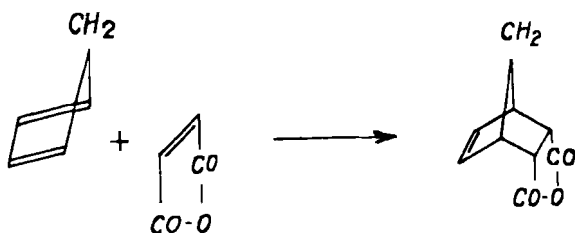
Weiterhin wurde aus dem Cyclooctatetraenoxyd und Acetylen-dicarbonssäuredimethylester ein Addukt erhalten, das noch nicht näher untersucht wurde.

Das durch Umsetzen der Lithium-Verbindung aus Cyclooctatetraen mit Alkohol erhaltene *Cyclooctatrien* reagiert ebenfalls mit dienophilen Komponenten, wie Maleinsäure-anhydrid.

Alle diese Addukte, mit Ausnahme des zuletzt erwähnten, enthalten sicherlich den Bicyclooctanring. Leider konnte aus kriegsbedingten Gründen auch die Untersuchung der Dienaddukte nicht beendet werden, obwohl gerade hier noch interessante Ergebnisse zu erwarten sind.

3. Konfiguration der Dienaddukte

Alder und Mitarb.^{27a)} haben gezeigt, daß die Diensynthesen bei cyclischen Verbindungen auch konfiguratativ einheitlich verlaufen, wobei immer die „*endo-cis*-Form“ entsteht. So verläuft z. B. die Kondensation von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid nach folgendem Formelbild:

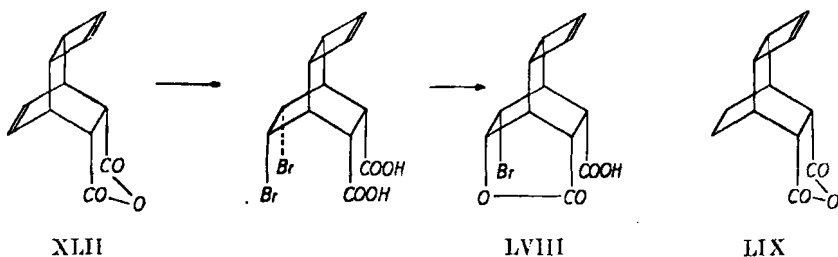


Durch Darstellung der anderen konfiguratativ möglichen Isomeren wurden die räumlichen Verhältnisse bei den Diensynthesen völlig aufgeklärt. Darüber hinaus konnten noch wichtige ungeklärte Fragen bei manchen Naturstoffen, z. B. beim Kampfer, gelöst werden. Es war daher zu erwarten, daß die Untersuchung der konfigurativen Verhältnisse der Dienaddukte des Cyclooctatetraens neben rein theoretischen Ergebnissen über strukturelle Fragen zur Klärung mancher Eigentümlichkeiten der Reaktionsweisen des Cyclooctatetraens, insbesondere des Auftretens neuer Ringsysteme und des Überganges von einem Ringsystem in ein anderes beitragen werden und darüber hinaus vielleicht noch Schlüsse auf das Ablaufen bisher ungeklärter Reaktionen wie z. B. der Dimerisierung gezogen werden können.

Zunächst haben wir uns mit dem Maleinaddukt des Cyclooctatetraens (XLII) beschäftigt, das in Analogie zu den Erkenntnissen von

^{27a)} A. 504, 216 (1933); A. 514, 1 ff. (1934); A. 524, 160 (1936).

Alder jedenfalls in der *endo-cis*-Form (XLII) formuliert werden muß, wobei wir uns zunächst der sogenannten „Sesselform“ des Cyclooctatetraens bedienen.



Für diese *endo-cis*-Form konnten wir den Beweis wie folgt erbringen: Wird das Natriumsalz der Dicarbonsäure aus XLII mit einem Mol Brom oder auch Chlor zur Reaktion gebracht, so bildet sich eine *Monohalogenlacton-monocarbonsäure* (LVIII). Bekanntlich ist die im Sechsring vorhandene Doppelbindung die reaktionsfähigere und daher setzt die Halogenaddition auch an dieser Stelle ein (XLII). Nun wird durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem in *cis*-Stellung stehenden Halogen und dem Wasserstoff einer Carboxylgruppe ein Laktonring gebildet.

Da die *cis*-Stellung der Carboxylgruppen durch die Anhydridbildung gesichert ist, ist die Bildung eines Laktonringes nur dann möglich, wenn die beiden Carboxylgruppen die *endo*-Stellung haben. Darüber hinaus ist durch die Tatsache, daß das Dihydromaleinaddukt bzw. seine Dicarbonsäure unter den gleichen Bedingungen nicht mit Brom reagieren, auch der Konstitutionsbeweis für die partiell hydrierten Addukte erbracht (LIX).

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Diels und Alder halten wir demnach auch bei den Cyclooctatetraen-Dienaddukten die *endo-cis*-Konfiguration für bewiesen, wenn auch das Dilakton, welches an sich aus der Bromlaktone-carbonsäure (LVIII) zu erwarten wäre, von uns noch nicht dargestellt wurde. Dieses Beweisstück würde ja auch nur die Stellung des zweiten nicht abgespaltenen Halogenatoms anzeigen, an dem Beweis der *endo*-Stellung aber nichts ändern.

Wir haben nun eine Reihe von konfigurativen Umwandlungen am Maleinaddukt durchgeführt und damit einen Teil der möglichen Isomeren hergestellt. Die *endo-cis*-Dicarbonsäure aus dem Maleinaddukt läßt sich über den kristallisierten Dimethylester durch Kochen mit Natrium-methylat nach Hückel und Goth^{27b)} in die *trans*-Dicarbonsäure umlagern. Aus dieser kann man durch partielle oder Perhydrierung die entsprechenden Dihydro- und Tetrahydro-Säuren der *trans*-Reihe herstellen, die ihrerseits auch über die Ester der *cis*-Säuren

^{27b)} B.58, 447 (1925).

durch Umlagerung nach Hückel und Goth darstellbar sind. Ein Vertreter der *exo*-Reihe wurde durch katalytische Hydrierung des Anhydrids aus dem Acetylendicarbonsäure-Addukt (XLIX) hergestellt und zwar das *exo*-Tetrahydro-malein-Addukt.

Die reaktionsfähigere Doppelbindung des Maleinaddukts haben wir über den *endo-cis*-Ester unter anderem auch mit Benzopersäure in Reaktion gebracht und dabei ein Oxyd erhalten, das wir in Analogie zu den Arbeiten von Alder ohne Beweis als *trans*-Oxyd formuliert haben.

Dagegen verläuft die Bromaddition an den Dimethylester des Maleinaddukts $C_{14}H_{16}O_4$ komplizierter. Neben' dem Monomethylester der Bromlaktonsäure (analog LVIII) entsteht ein Esterdibromid $C_{14}H_{16}O_4Br_2$, das bei der Verseifung mit Kalilauge die freie Säure liefert. Bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure wird sofort das Anhydrid des Säuredibromids gebildet. Da nun bei der alkalischen Verseifung keine Bromlaktonsäure gebildet wird, scheinen die Bromatome in *trans*-Stellung zu stehen und sind konfiguratativ dem Oxyd aus dem Maleinaddukt-dimethylester zuzuordnen.

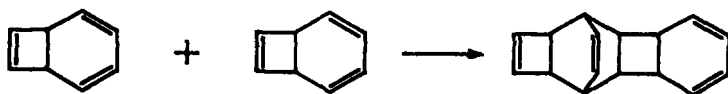
Die Untersuchung und Aufklärung der konfigurativen Verhältnisse bei den Dienaddukten steht erst am Anfang, insbesondere auch bei den Dienaddukten aus den Dihalogeniden des Cyclooctatetraens. Trotz der Tatsache, daß wir heute bereits beträchtliches experimentelles Material über das Cyclooctatetraen besitzen, dürfte es doch noch verfrüht sein, daraus endgültige Schlüsse über die räumlichen Verhältnisse sowohl beim Cyclooctatetraen als auch seinen Derivaten zu ziehen. Infolge äußerer Umstände mußten diese Arbeiten abgebrochen werden, weshalb die bisherigen Ergebnisse durch weitere Untersuchungen ergänzt werden müssen. Wir erwarten durch diese Untersuchungen u. a. nicht nur die Klärung von bis jetzt noch ungeklärten Reaktionen, sondern wir hoffen, dann auch über die Lage des Vierringes im hypothetischen Bicyclo-[0,2,4]-octatrien-(2,4,7) etwas aussagen zu können; denn die oben angeführten Formeln sind ja so gezeichnet, als ob dem Cyclooctatetraen die „Sesselstruktur“ zukäme.

4. Polymerisation des Cyclooctatetraens und seiner Dihalogenierungsprodukte

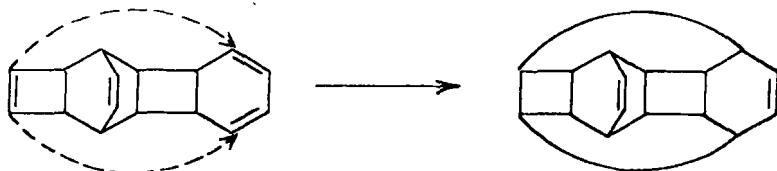
Cyclooctatetraen und seine Dihalogenierungsprodukte gehen bereits bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen, in polymere, hauptsächlich dimere Produkte über. Die Dimerisation des Cyclooctatetraens führt man am einfachsten durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß durch. Hierbei erhält man, wenn man unter Luftzutritt arbeitet, mindestens zwei strukturisomere Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}$, von denen der eine bei 43° schmilzt, während der andere ein bei 297° unter 760 mm Druck siedendes, farbloses viskoses Öl darstellt. Kocht man das Cyclooctatetraen unter Luftausschluß (Überleiten

von Stickstoff), so verläuft die Dimerisation einheitlich und es bildet sich nur der flüssige Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$. Der feste Kohlenwasserstoff besitzt nach den Ergebnissen der katalytischen Hydrierung noch drei, der isomere flüssige nur noch zwei Doppelbindungen. Bei der Hydrierung entsteht somit aus dem festen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ ein gesättigter Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{16}H_{22}$, der flüssig ist und aus dem flüssigen ein gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{20}$, der fest ist und bei $30-35^\circ$ schmilzt^{27c)}.

Die Dimerisation des Cyclooctatetraens stellt zweifellos eine Diensynthese dar, da Doppelbindungen verschwinden, was durch die Bildung neuer Ringsysteme erklärt werden kann. Aromatisierung tritt hierbei mit Sicherheit nicht ein, da niemals aromatische Abbauprodukte wie Benzoesäure, Phthalsäure usw. gefunden wurden. Über die Konstitution der Dimeren liegen noch keine Ergebnisse vor. In Analogie zu den Arbeiten von Diels und Alder über die Dimerisation und Polymerisation des Cyclopentadiens und Cyclohexadiens, die als Diensynthesen erkannt und experimentell bewiesen wurden, darf man jedoch annehmen, daß auch die beiden ungesättigten Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{16}$ durch Diensynthese aus zwei Molekülen Cyclooctatetraen entstanden sind. Dabei muß man primär wohl einen Übergang des Achtrings in das System des Bicyclo-[0,2,4]-octatriens-(2,4,7) annehmen, das dann mit sich selbst genau wie mit dienophilen Komponenten die Diensynthese eingeht:

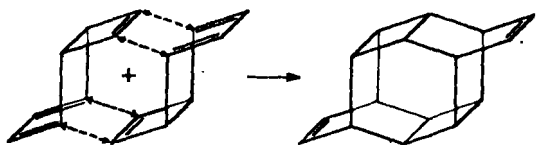


Da die Dimeren nur zwei bzw. drei Doppelbindungen enthalten, kann das Endprodukt der Dimerisierung nicht der einfachen oben gezeichneten Formel entsprechen, die ja noch vier Doppelbindungen aufweist. Es muß also noch eine weitere Cyclisierung eingetreten sein, die nur über eine zweite intramolekular verlaufende Diensynthese möglich erscheint. Die Doppelbindung des Vierrings reagiert nochmals mit den konjugierten Doppelbindungen des Sechsrings:



^{27c)} DRP. Anm. J. 73901 IVd/12 o; J. 74028 IVd/12 o; J. 74006 IVd/12 o.

wodurch zwei weitere Doppelbindungen verschwinden und daher für das Endprodukt nur noch zwei Doppelbindungen verbleiben, was somit dem flüssigen Dimeren $C_{16}H_{18}$ entsprechen würde. Die zweite Diensyn-

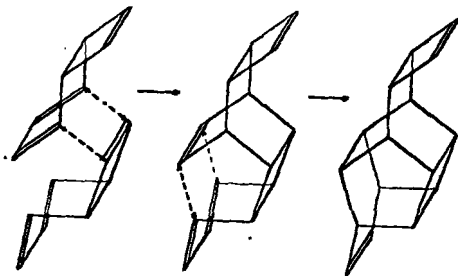


these ist aber nicht mehr in der Ebene vorstellbar, sondern muß räumlich verlaufen und zwar ähnlich wie bei der Hitze-polymerisation des Cyclopentadiens in der ersten Stufe über die *exo*-Form.

Die intramolekulare Diensynthese könnte aber auch so verlaufen, daß die bei der ersten Diensynthese entstandene Doppelbindung des Sechsrings die dienophile Komponente für die zweite Diensynthese bildet und somit die Dimerisation in nachstehender Weise, also in der *endo*-Form vor sich gehen würde.

Für den festen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ mit drei Doppelbindungen ist eine solche Formulierung nicht zu bilden; hier scheinen noch kompliziertere Verhältnisse vorzuliegen, da auch die Doppelbindungen in diesem Kohlenwasserstoff zum Unterschied von dem anderen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ nicht gleichwertig sind.

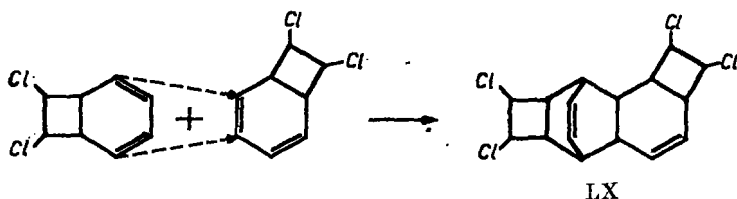
Bemerkenswert ist die Reaktionsfähigkeit der dimeren Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{18}$ mit Kohlenoxyd und Wasser unter dem katalytischen Einfluß von Nickelcarbonyl. Aus der flüssigen zwei Doppelbindungen enthaltenden Form entsteht hierbei eine Dicarbonsäure. Die drei Doppelbindungen enthaltende feste Form liefert bei der gleichen Behandlung ebenfalls eine Dicarbonsäure. Unterwirft man das Cyclooctatetraen selbst der gleichen Reaktion, so entstehen, wohl infolge gleichzeitiger Dimerisation, die gleichen Dicarbonsäuren.



Neben den dimeren Verbindungen bilden sich beim Erhitzen des Cyclooctatetraens auch Harze, deren Entstehung man sich durch fortgesetzte Diensynthesen des Cyclooctatetraens aus der Bicyclo-[0,2,4]-octatrien-(2,4,7)-Form vorstellen kann:

Noch leichter als Cyclooctatetraen gehen auch seine Dihalogenerierungsprodukte in dimere Verbindungen über. Schon bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erstarren sowohl das flüssige $C_8H_8Cl_2$ als auch das flüssige $C_8H_8Br_2$ zu einer Kristallmasse; sehr schnell tritt diese Dimerisation beim Erwärmen für sich oder auch in geeigneten Lösungsmitteln ein, weshalb bei der Destillation der beiden Dihalogenide selbst in gutem Vakuum als Rückstand immer die dimeren Dihalogenide bleiben. Das dimere Dichlorid (LX) wie auch das dimere Dibromid bilden farblose Prismen.

Bei der katalytischen Hydrierung der dimeren Dihalogenide mit Raney-Nickel in Gegenwart von Alkali in Methanol unter Druck werden unter gleichzeitiger Absättigung der Doppelbindungen die Halogenatome ebenfalls durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht ein farbloser Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{24}$. Gegen Brom und Permanganat verhält er sich vollkommen gesättigt. Demnach müssen die dimeren Dihalogenide noch 2 Doppelbindungen enthalten, da ja 6 Mol Wasserstoff aufgenommen wurden, wovon vier auf den Ersatz des Halogens entfallen. Da dem gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{24}$ zum gesättigten aliphatischen $C_{16}H_{34}$ noch 5 Mol Wasserstoff fehlen, so muß er 5 Ringe enthalten. Dieses Ergebnis läßt sich gut mit der Annahme vereinbaren, daß auch die Dimerisation der Dihalogenide nach Art einer Diensynthese verläuft, etwa nach folgendem Formelbild:



Auch das 7,8-Diacetoxy-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) scheint sich nach unseren bisherigen Beobachtungen leicht zu dimerisieren, doch liegen hierüber erst wenige Ergebnisse vor. Vorerst wurde das Dimerisationsprodukt $C_{24}H_{28}O_8$ nur aus dem Rückstand von der Destillation des 7,8-Diacetoxy-bicyclo-[0,2,4]-octadiens-(2,4) in Form flächenreicher Prismen vom Schmp. 140° und der wahrscheinlichen, Cl analogen Formel erhalten. Ebenso ist zu erwarten, daß auch andere bis jetzt noch nicht dargestellte in 7,8-Stellung substituierte Bicyclo-[0,2,4]-octadiene-(2,4) in dimere Produkte übergeführt werden können.

Trotzdem heute bereits ein erhebliches Versuchsmaterial über Cyclooctatetraen vorliegt, scheint es uns verfrüht, über die bereits vorhandenen

und zitierten theoretischen Überlegungen hinaus weitere anzustellen, da u. E. das Versuchsmaterial — die Arbeiten sind seit 4 Jahren praktisch eingestellt worden — hierfür noch zu beschränkt ist. Es eröffnen sich zwar bereits neue Ausblicke, die das Reaktionsverhalten des Cyclooctatetraens im Licht der Resonanz-Theorie verständlicher erscheinen lassen, doch möchten wir bei dem heutigen Stand der Arbeiten vorläufig von einer diesbezüglichen Diskussion absehen.

Auf Grund der bisher vorliegenden chemischen Reaktionen und der verschiedenen physikalischen Messungen läßt sich sagen, daß das Cyclooctatetraen sicher zum überwiegenden Teil als das symmetrische Cyclooctatetraen-1,3,5,7 vorliegt. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß innerhalb der Fehlergrenzen der bisher ausgeführten physikalischen Messungen sich kleine Mengen anderer Strukturformen mit der symmetrischen Form im Gleichgewicht befinden und je nach der Art des einwirkenden Agens bevorzugt reagieren.

Das ganze Gebiet der Chemie des Cyclooctatetraens steckt noch in den Anfängen. Neben dem weiteren Ausbau der chemischen Untersuchungen müssen vor allem in größerem Umfang physikalische Methoden nicht nur für das Cyclooctatetraen selbst, sondern auch für seine aus den Folgereaktionen sich herleitenden neuen Stoffe herangezogen werden. Messungen von Dipolmomenten sind erforderlich zur Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Isomerie (schon in den einfachsten Fällen der Dihalogenierungsprodukte des Cyclooctatetraens). Ferner müssen Elektronenbeugungsaufnahmen von Cyclooctatetraen nach Debye und Wierl und Röntgenaufnahmen mit Einkristallen und Auswertung der Intensitäten durch Fourier-Analyse, sowie die Bestimmung der Molkohäsion durchgeführt werden, um zu einer endgültigen Klärung des Feinbaues des Cyclooctatetraens zu kommen.

Durch Einbeziehung der homologen Acetylene (Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Phenyl-, Vinyl- usw.-acetylene), die zu dem entsprechenden substituierten Cyclooctatetraen führen müssen, eröffnet sich ein neues, unabsehbares Arbeitsfeld.

Viele unserer Untersuchungen konnten infolge der Kriegsverhältnisse nur unvollständig durchgeführt, andere geplante überhaupt nicht in Angriff genommen werden. Hinzu kamen die furchtbaren Fliegerangriffe, die innerhalb weniger Augenblicke kostbarstes, in monatelanger, mühevoller Arbeit geschaffenes Material vernichteten und kostbare Apparaturen zerstörten bzw. auf lange Zeit unbrauchbar machten. Die obige Arbeit stellt deshalb nur einen ersten Beitrag zur experimentellen Durchforschung des Cyclooctatetraen-Gebietes dar.

Einige Verwendungsgebiete des Cyclooctatetraens können heute schon angeführt werden. Die Dienaddukte z. B. mit Maleinsäureanhydrid sind ausgezeichnete Ausgangsmaterialien für wertvolle Lack-Rohstoffe; die aus Cyclooctatetraen über Cyclooctan bzw. Cycloocten erhältliche Korksäure hat großes Interesse für das Polyamid-Gebiet. Vor

allem eröffnet das interessante Cycloocten, dessen Doppelbindung den Reaktionen der Äthylenchemie zugänglich ist, einen neuen Weg in die Chemie des Achtrings und seiner Abwandlungsprodukte. Beispielsweise ist es möglich, über das Cycloocten \rightarrow Cyclooctanol \rightarrow Cyclooctanon \rightarrow Cyclooctanonoxim das Capryllaktam zu synthetisieren, einem in der Polyamidchemie sehr erwünschten Baustein. Darüber hinaus läßt die neue Totalsynthese des Cyclooctatetraens erhoffen, mit diesem heute leicht zugänglichen Körper ein neues Ausgangsmaterial für die Synthese von Alkaloiden und neuer wertvoller Pharmaceutika zur Verfügung zu haben.

Beschreibung der Versuche

Darstellung des Cyclooctatetraens (I)

20 g Nickelcyanid (s. u.) und 50 g Calciumcarbid Plv. oder die gleiche Menge Äthylenoxyd werden in 2 l Tetrahydrofuran suspendiert und in einen 4–5 l-Autoklaven eingefüllt. Der Autoklav wird wie üblich vom Luftsauerstoff durch Spülen mit Stickstoff befreit und unter 5 at Stickstoff auf 60–70° Innentemperatur aufgeheizt. Der Inhalt wird durch Rühren oder durch Rollen in Bewegung gehalten. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird Acetylen aufgepreßt, bis ein Druck von 15–20 at erreicht ist. Nach Eintreten der Reaktion, erkenntlich am Rückgang des Druckes, wird von Zeit zu Zeit Acetylen nachgepreßt, bis die Aufnahme merklich nachläßt. Man kann den Rührautoklaven, statt diskontinuierlich nachzupressen, auch unter dem ständigen Druck der Acetylen-Quelle (Dissousgas-Flasche oder Kompressor) nach Einbau eines geeigneten Rückschlagsicherheitsventiles²⁸⁾ halten. Nach ca. 30–60 Stunden Reaktionszeit erhält man eine braune Lösung, in der neben dem Katalysator als Nebenprodukt gebildetes Cupren suspendiert ist. Cupren und Katalysator werden durch Filtration abgetrennt und das Filtrat unter vermindertem Druck destilliert. Nach Abdestillation des Lösungsmittels und geringer Menge entstandenen Benzols (30–50 g) wird das Reaktionsprodukt bei 14–20 mm Hg fraktioniert und das Destillat einer Rektifikation unter Normaldruck unterworfen. Man erhält 320–400 g Cyclooctatetraen, Sdp.₇₆₀ 141 bis 142°, neben geringen Mengen höherer Cyclopolyolefine C₁₀H₁₀ und C₁₂H₁₂. Etwa 30–50 g Harz bleiben als Destillationsrückstand.

C ₈ H ₈ (104)	Ber. C 92,25	H 7,75	Mol.-Gew. 104,06
Gef. „	92,11	„ 7,97	„ „ 103
	Hydrierjodzahl	Ber. 769	
		Gef. 762.	

Darstellung des Katalysators: Als wirksamster Katalysator hat sich aus Nickelchlorid und Blausäure hergestelltes Nickelcyanid erwiesen. Nickelchlorid wird in Alkohol gelöst, auf 0 bis –10° abgekühlt und mit einer ca. 10proz. alkoholischen Blausäurelösung unter Rühren versetzt. Man läßt unter Kühlung 12 Stunden stehen,

²⁸⁾ DRP. Anm. J. 71370 VI/4 o.

gibt zur Vervollständigung der Ausfällung nochmals eine alkoholische Blausäurelösung hinzu, filtriert nach 12 Stunden das ausgefällte Nickelcyanid ab. Nach Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion wird das hellblaue Nickelcyanid bei 175° in das gelbbraune wasserfreie Salz übergeführt. Andere Nickelcyanide, wie sie z. B. durch Umsetzung von Nickelsalzen wie Nickelchlorid, Nickelsulfat mit Natriumcyanid erhalten werden, stehen an Wirksamkeit diesem so hergestellten Salz nach.

Katalytische Hydrierung des Cyclooctatetraens zum Cyclooctan (II)

a) *Mit Palladium-Tierkohle als Katalysator:* 2 g Palladium-Tierkohle (5% Pd enthaltend) in 25 ccm Eisessig suspendiert, wurden in einer Schüttelente nach Vorbehandlung mit Wasserstoff mit einer Lösung von 10,4 g Cyclooctatetraen in 25 ccm Eisessig versetzt und wie üblich hydriert. Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgte gleichmäßig und rasch. Es wurden 9730 ccm Wasserstoff aufgenommen gegenüber dem berechneten Wert von 9693 ccm bei 760 mm und 22° C. Nach Filtration des Katalysators wurde das Filtrat mit Äther versetzt und die ätherische Lösung zuerst mit Wasser, dann mit 3proz. Sodalösung und schließlich mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit CaCl_2 und dem Abtreiben des Äthers über eine Kolonne ging das Reaktionsprodukt bei $62-63^{\circ}$ und 50 mm Hg fast vollständig über. Ausbeute 9 g.

b) *Mit Chrom-Nickel-Katalysator:* Eine Lösung von 104 g Cyclooctatetraen in 100 ccm Methanol, in der 10 g Chrom-Nickel-Katalysator suspendiert waren, wurde bei $80-100^{\circ}$ und ca. 100 atü mit Wasserstoff behandelt. Die Hydrierung erfolgte sehr rasch und war nach Aufnahme von vier Mol Wasserstoff beendet. Nach dem Erkalten der Bombe wurde der Katalysator abgesaugt, die Lösung mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Öl im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrig-alkoholische Flüssigkeit mehrmals mit Äther ausgezogen. Abgetrenntes Öl und Ätherauszug wurden vereinigt, die Ätherlösung mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Das im Rückstand verbliebene Reaktionsprodukt wurde bei $62-64^{\circ}$ und 50 mm Hg destilliert und über eine Kolonne rektifiziert. $Kp_{760} = 143^{\circ}$. Schmp. $9-10,5^{\circ}$. Ausbeute 90 g.

C_8H_{16} (112)	Ber. C 85,72%	H 14,28%
	Gef. „ 85,56%	„ 14,34%

Katalytische Hydrierung des Cyclooctatetraens zum Cycloocten (III)

Eine Suspension von 20 g Palladium-Calciumcarbonat (1% Pd enthaltend) in 75 ccm Methanol, wurde in einer Schüttelente mit Wasserstoff vorbehandelt, mit 30 g Cyclooctatetraen versetzt, mit 75 ccm Methanol nachgespült und bei Zimmertemperatur hydriert. Nach der Aufnahme von 21 890 ccm Wasserstoff trat plötzlich eine starke Verlangsamung im Verbrauche ein und nun wurde die Hydrierung unterbrochen. Für drei Doppelbindungen berechnen sich bei 760 mm und 30° 21 540 ccm Wasserstoff. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Öl abgetrennt, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, das zuerst abgetrennte Öl mit der Ätherlösung vereint und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen des Äthers über Natriumsulfat wurde der Äther über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand durch Destillation bei 50 mm und 64° gereinigt. Ausbeute 26,4 g. Farblose eigentümlich riechende Flüssigkeit, die Brom- und Permanganatlösung sofort entfärbt. $Kp_{760} = 142^{\circ}$, $Kp_{12} = 34^{\circ}$.

C_8H_{14}	Ber. C 87,27	H 12,73	Brom-Zahl 145,5	Hydr.-Zahl 231
	Gef. „ 87,49	„ 12,86	„ „ 145	„ „ 231.
	$n_D^{20} = 1,4704$;	$d_4^{20} = 0,8500$	Mol.-Gew. 110	
			„ „ 108.	

Als Lösungsmittel eignen sich zur partiellen Hydrierung mit dem gleichen Erfolge auch Dioxan, Tetrahydrofuran, Dipropyläther, Essigester, Äthylalkohol, Cyclohexan.

Reaktionen von Cycloocten

a) *Hydrierung*. 1 g Palladium-Tierkohle (5 % Pd enth.) in 10 ccm Eisessig suspendiert, wurde in einer Schüttelente mit Wasserstoff vorbehandelt, mit 4 g Cycloocten in 30 ccm Eisessig versetzt und hydriert. Nach der Aufnahme von 780 ccm Wasserstoff — statt 854 ccm — war Stillstand eingetreten. Nach Filtration vom Katalysator und Entfernen des Eisessigs durch Ausziehen aus ätherischer Lösung mit Wasser wurde der Äther vertrieben und das erhaltene Cyclooctan bei 50 mm und 63° destilliert.

b) *Oxydation mit Kaliumpermanganat*. 11 g Cycloocten wurden in 330 ccm über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton gelöst und bei 0—10° 46 g feingepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen eingetragen und über Nacht weitergerührt.

Das Aceton wurde nach beendeter Oxydation verjagt, der Rückstand mit wäßrigem NaHSO_3 gelöst, die erhaltene wäßrige Lösung abgekühlt und die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Ausbeute 8 g = 46 % d. Th. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Salpetersäure bei 140°. Korksäure.

c) *Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßriger Suspension*. 22 g Cycloocten wurden in 400 ccm Wasser suspendiert und unter starkem Rühren bei 25—30° langsam mit 5proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nach dem Verbrauch von 1680 ccm blieb die Permanganat-Färbung bestehen. Nun wurde mit Schwefeldioxyd entfärbt, der Braunstein gelöst und nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Ausbeute 15,5 g. Schmp. 139—140°, Mischprobe mit Korksäure keine Depression.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ (174) Ber. C 55,17 H 8,05 Äquiv.-Gew. 87
Gef. „ 54,80 „ 8,14 „ „ „ 87.

d) *Oxydation von Cycloocten mit Salpetersäure*. In einer Mischung von 150 g Salpetersäure (65 %), 55 ccm Wasser und 0,3 g Vanadinpentoxyd wurden bei Siedetemperatur 22 g Cycloocten langsam eingetragen, die Reaktionsmischung wurde bis zum Aufhören der NO_2 -Entwicklung im schwachen Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene Korksäure abgesaugt. Ausbeute 14 g = 40 % d. Th.

e) *Oxydation mit Chromsäure*. Zu einer Lösung von 5,5 g Cycloocten in 110 ccm Eisessig wurde bei Zimmertemperatur eine Lösung von 13,3 g Chromsäure in 15 ccm Wasser und 60 ccm Eisessig zutropft und über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur und weitere 12 Stunden bei 50—60° gerührt. Nach Abkühlung auf 0° wurde eine Mischung von 11 ccm konz. Schwefelsäure in 50 ccm Eisessig tropfenweise hinzugegeben, die Temperatur auf 90—95° gesteigert, zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten und dann heiß abgesaugt. Nach dem Abdampfen des Eisessigs i. V. wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und nach dem Abkühlen auf 0° die ausgeschiedene Korksäure abgesaugt. Ausbeute 5 g, Schmp. 140°.

f) *Oxydation mit Benzopersäure*. 500 ccm Benzopersäurelösung in Chloroform (8,6proz.) wurden unter Eiskühlung zu 30 g Cycloocten gegeben. Nach dem Stehen über Nacht war die Benzopersäure verbraucht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natronlauge (5proz.) ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und der Chloroformrückstand bei 14 mm Druck und 76° destilliert. Nach dem Abpressen der erhaltenen Kristalle auf Ton lag der Schmp. bei 42—44°. Ausbeute 22,2 g Cyclooctenoxyd.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (126) Ber. C 76,19 H 11,11
Gef. „ 75,63 „ 10,99.

g) *Brom-Addition*. 11 g Cycloocten wurden in 55 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 16 g Brom in 55 ccm Chloroform bei einer Temperatur von 0—10° tropfenweise versetzt. Dann wurde das Chloroform i. V. abgezogen und der Rückstand bei 5 mm Druck und 123—124° destilliert. Ausbeute 24,5 g.

$C_8H_{14}Br_2$ (270) Ber. C 35,5 H 5,19 Br. 59,3
Gef. „ 35,64 „ 5,32 „ 58,7.

h) *Anlagerung von Essigsäure an Cycloocten (VI)*. Zu 33 g Cycloocten wurde eine Mischung von 25 ccm konz. Schwefelsäure in 100 ccm Eisessig hinzugegeben und das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei 40–50° gehalten. Nach Verdünnen mit Äther wurde mehrmals mit Wasser, mit Sodalösung und schließlich mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers wurden 11,3 g unverändertes Cycloocten zurückgewonnen und 10,4 g einer Bananen-ähnlich riechenden Flüssigkeit erhalten, die bei 4 mm Druck und 80° destillierte. 3,9 g hochsiedendes zähes Öl bildeten den Nachlauf. Die Mittelfraktion ist nach Analyse und Eigenschaften *Cyclooctylacetat*.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170) Ber. C 70,59 H 10,59 O 18,82
Gef. „ 70,44 „ 10,63 „ 19,0.

i) *Dimerisierung von Cycloocten zu Cyclooctenyl-cyclooctan (IV)*. 33 g Cycloocten werden langsam in 80proz. Schwefelsäure eingetragen, zwei Stunden geschüttelt, wobei die Temperatur auf etwa 50° ansteigt. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand destilliert bei 2 mm und 135–140°. Ausbeute 23 g.

$C_{16}H_{28}$ (220) Ber. C 87,27 H 12,73
Gef. „ 87,30 „ 12,49.

Man kann auch durch ein Glasrohr von etwa 100 cm Länge, in dem ein eng anliegender Glasstab rotiert, mittels zweier Tropftrichter gleichzeitig 50 g Cycloocten und 240 ccm 80proz. Schwefelsäure laufen lassen. Ausbeute 26,2 g Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$.

k) *Hydrierung von Cyclooctyl-cycloocten (V)*. 3 g Palladium-Tierkohle (5% Pd) suspendiert in 20 ccm Eisessig wurden mit Wasserstoff gesättigt und 10 g $C_{16}H_{28}$ in 20 ccm Eisessig zugefügt. Nach Aufnahme von 1160 ccm Wasserstoff — ber. 1095 — trat Stillstand ein. Nach dem Filtrieren des Katalysators wurde mit Äther verdünnt, mit verdünnter Natronlauge und Wasser neutral gewaschen und der Rückstand bei 135–140° unter 1 mm destilliert. Ausbeute 9,0 g *Cyclooctyl-cyclooctan*.

$C_{16}H_{30}$ (222) Ber. C 86,49 H 13,51 Mol.-Gew. 222
Gef. „ 86,67 „ 13,31 „ „ 221.

Cyclooctan-carbonsäure (VIII)

(Bearbeitet von Dr. H. Kröper)

110 g Cycloocten wurden in einem Rollautoklaven mit 30 g Nickelcarbonyl und 25 g Wasser unter einem Kohlenoxyddruck von 50 at auf 270° erhitzt und nach Erreichen der Temperatur bei 200 at Kohlenoxyddruck 16 Stunden weiter erhitzt. Nach Erkalten wurde der Autoklaveninhalt vom Nickelcarbonyl befreit, mit Kalilauge neutralisiert und durch mehrfaches Ausschütteln mit Petroläther das nicht umgesetzte Cycloocten entfernt. Aus der alkalischen Lösung wurde die Säure in Freiheit gesetzt und destilliert. Sdp._{3,3} 135–138°, Ausbeute 48 g, S.Z. 359, Theorie 358.

7,8-Epoxyoctatatrien-(1,3,5) (IX)

Zu einer Lösung von 78 g Benzopersäure in 1000 ccm Chloroform gibt man bei 0° 58 g Cyclooctatetraen und läßt nach zweistündigem Stehen bei 0° die Temperatur

auf Raumtemperatur und etwas darüber ansteigen. Nach dem Stehen über Nacht war die Benzopersäure verbraucht. Die Chloroformlösung wird nun mit verdünnter Natronlange und Wasser ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Das Chloroform wird über eine Kolonne abdestilliert und der gelbe, ölige Rückstand i. V. destilliert.

Nach einem Vorlauf, der hauptsächlich aus unverändertem Cyclooctatetraen besteht, destilliert die Hauptmenge (30 g) als gelbliches Öl bei 13 mm und 73–75° über. Durch nochmalige Destillation wird das Reaktionsprodukt als fast farblose Flüssigkeit vom Kp.₁₂ = 73° erhalten.

C_8H_8O (120) Ber. C 80,00 H 6,67 O 13,33 $n_D^{20} = 1,5399$

Gef. „ 79,63 „ 6,93 „ 13,7 $d_4^{20} = 1,0620$

Hydrierjodzahl Ber. 847

Gef. 867.

Beim Erwärmen einer kleinen Probe mit verdünnter Schwefelsäure im Reagenzglas entsteht unter Aufkochen in quantitativer Ausbeute *Phenylacetaldehyd*, der als Bisulfitverbindung und als Phenylhydrazon (Schmp. 154°) nachgewiesen wurde.

Hydrierung des Oxyds C_8H_8O

Die Hydrierung verläuft verschieden, je nachdem man in Methanol als Verdünnungsmittel bei Raumtemperatur oder unter Kühlung arbeitet. Bei Raumtemperatur werden 3 Mol und unter Kühlung 4 Mol Wasserstoff aufgenommen. 8 g C_8H_8O in 100 ccm Methanol gelöst, wurden bei Raumtemperatur (25–30°) mit 5 g Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator und Wasserstoff geschüttelt. Nach 30 Minuten waren 1600 ccm (~ 1 Mol H_2), nach 90 Minuten 3280 ccm (~ 2 Mol) und nach 260 Minuten 4870 ccm Wasserstoff (= 3 Mol H_2) aufgenommen. Die Hydrierung blieb nach Aufnahme von 3 Mol H_2 stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 8 g gelbliches Öl erhalten, die i. V. destilliert wurden. Die Hauptmenge ging bei 18 mm bei 104–105° über.

$C_8H_{14}O$ (126) Ber. C 76,19 H 11,11 $n_D^{20} = 1,4968$

Gef. „ 75,96 „ 10,58 $d_4^{20} = 0,9844$.

Die weitere Untersuchung der Verbindung $C_8H_{14}O$ muß nochmals wiederholt werden, da keine Daten mehr vorhanden sind.

Hydrierung des Oxyds C_8H_8O zu Cyclooctanol (VII)

39 g Oxyd C_8H_8O in 300 ccm Methanol gelöst, wurden mit 20 g Palladium-Calciumcarbonat unter Kühlung der Ente mit wenig Kohlensäureschnee (etwa –5–0°) mit Wasserstoff geschüttelt. In 40 Minuten wurden 8,1 l (~ 1 Mol H_2), in 105 Minuten 16,1 l (~ 2 Mol H_2), in 175 Minuten 23,1 l (~ 3 Mol) und in 600 Minuten 31,0 l H_2 (~ 4 Mol H_2) aufgenommen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden die 39 g farbloser flüssiger Rückstand i. V. destilliert.

1. Fraktion 10 g farblose Flüssigkeit Kp.₁₅ 75–100°

2. Fraktion 28 g farblose Flüssigkeit Kp.₁₅ 100–102°.

Zur Analyse wurde die 2. Fraktion nochmals i. V. destilliert. Dabei ging fast das gesamte Produkt unter 15 mm bei 100–101° über. Kp.₃ = 74°.

$C_8H_{16}O$ (128) Ber. C 75,00 H 12,50 O 12,5 $d_4^{20} = 0,9740$

Gef. „ 75,05 „ 12,14 „ 12,9 $n_D^{20} = 1,4871$.

Phenylurethan. Farblose Prismen aus Lignoïn F. 60°. Keine Depression mit dem Phenylurethan des Cyclooctanols.

Oxydation. Eine kleine Probe des Hydrierproduktes $C_8H_{16}O$ wurde mit einigen ccm HNO_3 (1,4) versetzt. Das Gemisch erwärmte sich von selbst unter heftiger NO_2 -Entwicklung. Durch Erwärmung auf dem Wasserbad wurde die Oxydation zu Ende geführt. Beim Erkalten kristallisierte das Oxydationsprodukt aus. Aus Wasser umkristallisiert, wurden farblose Blättchen vom F. 141° erhalten. Mischschmelzpunkt mit *Korksäure* keine Depression.

Cyclooctylcarbinol (X)

In eine 1 l-Rollbombe wird eine Mischung aus 250 ccm Cycloocten, 250 ccm Cyclohexan und 20 g 20proz. Co enthaltendes Kieselgur vorgelegt und ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:1 auf 200 atü aufgepreßt. Nach Aufheizen auf 120° wird unter fortwährendem Nachpressen auf 200 atü 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Dann wird abgekühlt, entspannt, durch mehrmaliges Spülen mit N_2 werden die Gase entfernt und schließlich 200 atü Wasserstoff aufgepreßt und bei 160—180° bis zur Konstanz hydriert. Dann wird gekühlt und entspannt, filtriert und fraktioniert destilliert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels geht das Cyclooctylcarbinol bei 7 mm Druck und 106° über.

Phenylurethan. 7,1 g Cyclooctylcarbinol, 6 g Phenylisocyanat und 25 ccm Benzol wurden unter Kühlung zusammengegossen und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Verdünnen mit Benzol wurde mit Wasser ausgeschüttelt, das Benzol abgetrieben und der Rückstand i. Hochv. bei 0,2 mm und 190—200° Luftbadtemperatur destilliert. Die Kristalle wurden aus Lignoïn kristallisiert und schmolzen bei 49—50°.

Das Cycloocten läßt sich bei vorstehender Reaktion durch Cyclooctatetraen ersetzen. Man erhält, wie der Vergleich der Phenylurethane bewies, bei der Wassergasreaktion identische Produkte.

Bei der Oxydation des Cyclooctylcarbinols mit konz. Salpetersäure ($d = 1,4$) erhält man in guten Ausbeute *Korksäure*, die durch Mischprobe als solche identifiziert wurde.

Einwirkung von Alkalimetallen auf Cyclooctatetraen (XI u. XII)

(Bearbeitet von Dr. H. Schlenk)

a) Eine Lösung von 60 g Cyclooctatetraen in 288 g Diäthyläther schüttelt man in einer Stickstoffatmosphäre mit 7 g fein verteiltem Lithium. Es bildet sich sehr bald eine braune Suspension, das Lithium löst sich unter Wärmeentwicklung auf, während sich die metallorganische Verbindung als gelber Niederschlag absetzt, und die Flüssigkeit rötlich-braune Farbe annimmt. Um die Umsetzung zu vervollständigen, rührt oder schüttelt man noch mehrere Stunden weiter.

In die so erhaltene Suspension leitet man gasförmiges Kohlendioxyd, zweckmäßig nach Zugaben von weiterem Äther, ein, wobei man kühlt. Unter Wärmebildung entsteht das Lithiumsalz einer Cyclooctatriendicarbonsäure. Die Farbe schlägt dabei nach Chamois um. Man gießt vom überschüssigen Lithium ab, löst das Lithiumsalz in Wasser auf,

filtriert erforderlichenfalls die wäßrige Lösung, engt ein und säuert an. Die gelbgefärbte Cyclooctatriendicarbonsäure fällt in pulveriger Form aus. Allenfalls ölig ausgeschiedene Anteile werden beim Anreiben mit Äther ebenfalls sofort fest und filtrierbar. Die Säure kann über das Natriumsalz oder durch Sublimation unter 1 mm Druck bei 220° gereinigt werden. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie sehr schwer löslich; sie kann unter Verlusten aus Propylalkohol umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 80 % an rohem Erzeugnis.

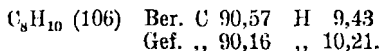
Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man die aus 13 g Cyclooctatetraen und 1 g Lithium in 144 g Äther hergestellte Lithiumverbindung durch Zugeben von trockenem Kohlendioxyschnee umsetzt. Die Ausbeute beträgt 70 %, berechnet auf Lithium; das nicht umgesetzte Cyclooctatetraen kann aus dem Ätherauszug durch Destillation wiedergewonnen werden.

b) Man schüttelt 26 g Cyclooctatetraen und 10 g Natriumpulver in 288 g Äther unter einer Stickstoffatmosphäre. Die Umsetzung verläuft ähnlich wie die mit Lithium. In die erhaltene Suspension wird gasförmiges Kohlendioxyd eingeleitet. Durch Zugabe von Alkohol zerstört man die geringe Menge nicht umgesetzten Natriums und arbeitet dann in der unter a) beschriebenen Weise auf. Die Ausbeute an Cyclooctatriendicarbonsäure beträgt 65%.

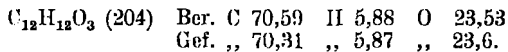
c) Man trägt in 31 wasserfreien Äther 15 g fein geschnitteltes Lithium unter Stickstoff ein und tropft langsam 104 g Cyclooctatetraen unter Rühren zu; man rührt 48 Stunden weiter und gibt noch dreimal je 3 g Lithium nach je 24 Stunden zu, um das Cyclooctatetraen restlos umzusetzen. Wasserstoffentwicklung konnte man nicht beobachten. Nach beendeter Umsetzung zersetzt man durch Zutropfen von überschüssigem Methanol die gebildete Lithiumverbindung, verdünnt mit Wasser und äthert aus. Nach dem Trocknen der Ätherlösung mit Calciumchlorid und Abdestillieren des Äthers über eine Kolonne erhält man 108 g öligen Rückstand, den man i. V. destilliert.

- | | | | | |
|-------------|----------------------|----------|-----------|------------------|
| 1. Fraktion | Kp. ₂₂ = | 45—46° | 28 g | noch gelbgefärbt |
| 2. .. | Kp. ₂₂ = | 47—49° | 41 g | farblos |
| 3. .. | Kp. _{0,8} = | 126—129° | 19,5 g | |
| | | | Rückstand | 7 g. |

Die 2. Fraktion nochmals destilliert, ging fast restlos bei 145—146° und 760 mm über.



Wenn auch die Analyse nicht gut stimmt, so dürfte doch kein Zweifel bestehen, daß ein Cyclooctatrien vorliegt; denn die farblose 2. Fraktion vom Kp.₇₆₀ = 145—146° gibt mit Maleinsäureanhydrid in Benzol erhitzt, ein gut kristallisiertes Dienaddukt (I.XXIX) vom Schmp. 144—145°, das der Analyse nach nur aus einem Trien entstanden sein kann.



Ein weiterer Beweis für das Vorliegen eines Cyclooctatriens wurde durch die Hydrierung erbracht. 10 g der 2. Fraktion Kp.₇₆₀ = 145—146° wurden in 40 g Methanol mit Raneynickel unter 200 at Wasserstoffdruck bei 80° hydriert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 10,5 g flüssiger Rückstand erhalten, der bei der Destillation zum größten Teil (8 g) bei 143—144° übergang. 5 g wurden mit Salpetersäure (1,4) auf dem Wasserbad oxydiert und dabei 1,7 g Korksäure vom Schmp. 141° erhalten (keine Schmelzpunktniedrigung mit Korksäure).

Schließlich wurde das Cyclooctatrien nach der Willstätterschen Methode durch Dibromierung, Umsatz der Dibromverbindung mit Dimethylamin, erschöpfende Methylierung und Destillation der Ammoniumbase i. V. in den goldgelben Kohlenwasserstoff, das Cyclooctatetraen, übergeführt. (Experimentelle Daten sind nicht mehr vorhanden.)

Phenylacetaldehyd aus Cyclooctatetraen

Zu einer Suspension von 600 g Quecksilbersulfat in 1500 ccm Wasser läßt man unter Rühren bei Zimmertemperatur 208 g Cyclooctatetraen tropfen, wobei eine weiße Quecksilber-Additionsverbindung ausfällt. Nach und nach erwärmt sich die Lösung von selbst auf 70–80°, während sich die Additionsverbindung unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt. Wenn die Umsetzungsgeschwindigkeit nachläßt, heizt man noch eine Stunde auf eine Innentemperatur von 70°. Die Lösung wird ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und abdestilliert. Bei der Destillation des Rückstandes erhält man 167 g Phenylacetaldehyd (Sdp._{0,7} 57–58°), entsprechend einer Ausbeute von 70 %. Daneben erhält man noch 11 g höhersiedende Produkte und 18 g eines Harzes.

C_8H_8O (120)	Ber. C 80,0	H 6,67	O 13,33	Mol.-Gew. 120
Gef. „	79,87	„ 6,85	„ 13,5	„ „ 117.

Zur scharfen Identifizierung wurde der Aldehyd mit $KMnO_4$ zu *Phenylessigsäure* oxydiert. Ferner wurde *Oxim* (Schmp. 99–100°) und *Semicarbazon* (Schmp. 151 bis 152°) und schließlich über Phenylbenzylcarbinol (nach Grignard) *Stilben* vom Schmp. 123–124° dargestellt.

Phenyläthylidendimethylacetal

Zu einer Lösung von 320 g Quecksilberacetat in 1600 ccm Methanol läßt man unter Rühren 104 g Cyclooctatetraen tropfen. Es scheidet sich eine Quecksilber-Additionsverbindung aus, die bei vierstündigem Erhitzen auf 65° unter Abscheidung metallischen Quecksilbers weiter reagiert. Man filtriert vom Quecksilber ab und destilliert das überschüssige Methanol unter gewöhnlichem Druck ab. Bei der Destillation des Rückstandes i. V. erhält man 94 g Phenylacetaldehyd-dimethylacetal (Kp.₂₂ = 110°) entsprechend einem 78proz. Umsatz.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166)	Ber. C 72,30	H 8,50	O 19,20
Gef. „	72,25	„ 8,37	„ 19,5.

Phenyläthylidendiacetat

Zu einer Lösung von 160 g Quecksilberacetat in 400 g Eisessig läßt man 52 Teile Cyclooctatetraen tropfen. Es scheidet sich die Quecksilberadditionsverbindung aus, die durch 2stündiges Erhitzen auf 70–80° vollständig zu Quecksilber reduziert wird. Nach dem Abtrennen des Metalls und Filtrieren läßt man die Eisessiglösung unter Rühren in einen großen Überschuß Wasser tropfen. Das sich zunächst ölig auscheidende Erzeugnis erstarrt nach kurzer Zeit, am besten nach dem Impfen, zu farblosen Kristallen, die sich aus verdünnter Essigsäure umkristallisieren lassen. Man erhält so 106 g eines Diesters (F. 64–65°). Der Umsatz beträgt über 96 %.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222)	Ber. C 64,86	H 6,31	O 28,83
Gef. „	65,03	„ 6,35	„ 28,9.

Katalytische Oxydation des Cyclooctatetraens zu Benzoesäure (Dr. K. Schuster)

Ein Porzellanrohr von 70 cm Länge und 2 cm \varnothing wurde mit etwa 200 ccm eines Oxydationskatalysators folgender Zusammensetzung gefüllt: 13,7 % MoO_3 , 4,9 % V_2O_5 , 6,4 % TiO_2 und 75 % Bimstein. Über diesen Katalysator wurde bei 370° ein Luftstrom geleitet, der im Liter 50 mg Cyclooctatetraen enthielt. Aus dem das Rohr verlassenden Gasstrom schlug sich in den Vorlagen ein weißes Sublimat in Form feinsten Nadeln nieder, das aus reiner Benzoesäure vom Schmp. 122° bestand. Die Ausbeute davon betrug etwa 70 % d. Th. Die Restgase enthielten noch geringe Mengen Benzaldehyd.

Oxydation von Cyclooctatetraen mit Chromsäure

10,4 g Cyclooctatetraen wurden in 208 ccm Eisessig gelöst und bei 20—30° mit einer Lösung von 40 g Chromsäure, gelöst in 20 ccm Wasser und 60 ccm Eisessig tropfenweise versetzt. Zuerst bildete sich ein brauner Niederschlag, der sich plötzlich unter Temperatursteigerung auf etwa 50° unter Grünfärbung löste. Nun wurde mit 1000 ccm Wasser verdünnt, mit Äther mehrmals ausgeschüttelt, die Ätherlösung zuerst mit Wasser gewaschen und schließlich in Säure und Nichtsäure-Fraktion zerlegt (0,6 g Nichtsäure und 2,4 g Säure).

Die Neutralfraktion zeigte einen Sdp. bei 10 mm und 80—100° und wurde mittels Semicarbazid in das Semicarbazon übergeführt, das bei 220—221° schmolz und mit dem Semicarbazon von *Benzaldehyd* identisch war.

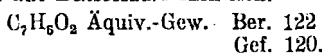
Die Säurefraktion bildete grünliche, äußerst schwer lösliche Kristalle. 1,6 g der Säurefraktion wurden mit 20 ccm Methanol und 2 ccm konz. Schwefelsäure verestert. Der erhaltene Ester zeigte einen Schmp. von 138—140° und gab mit *Terephthalsäuredimethylester* keine Depression des Schmp.



Oxydation von Cyclooctatetraen mit Kaliumpermanganat

5,2 g Cyclooctatetraen wurden in 125 ccm Wasser suspendiert und unter starkem Rühren mit 5proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Nachdem etwa 630 ccm Lösung verbraucht waren, verlief die Oxydation merklich langsamer, ohne aber ganz stehen zu bleiben. Nun wurde der ausgeschiedene Braunstein mit Natriumbisulfid und Schwefelsäure in Lösung gebracht und die Lösung mit Äther extrahiert. Der Äther wurde in Säure und Neutralfraktion zerlegt. In der Neutralfraktion befanden sich geringe Mengen Benzaldehyd, die mittels Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat abgefangen wurden. Schmp. 220°. Mischprobe mit Benzaldehydsemicarbazon ohne Depression.

Die Säurefraktion 1,23 g wurde durch Destillation bei 10 mm Druck und 70 bis 80° gereinigt und mehrmals i. Hochv. sublimiert. Schließlich schmolzen die Kristalle bei 119—121° und waren mit *Benzoesäure* identisch.



Anlagerung von Bromwasserstoff an Cyclooctatetraen, α -Bromäthylbenzol (XIII)

Zu einer Lösung von 150 g Cyclooctatetraen in 500 g Eisessig läßt man bei 0—5° eine Lösung von 100 g Bromwasserstoff in 300 g Eisessig zufließen. Man hält 4 Stunden bei 5—10° und läßt dann 50 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Hierauf destilliert man zuerst den Eisessig i. V. ab und teilt den Rückstand in 2 Fraktionen:

1. Fraktion 12 g gelbliches Öl Kp.₁₈ = 83—85°
2. „ 175 g gelbliches Öl Kp.₁₈ = 86—89°.

Zur Analyse wurde die 2. Fraktion nochmals fraktioniert und ein einheitlich siedendes Produkt vom Kp.₁₃ = 85° zur Analyse gebracht.

C_8H_8Br (185) Ber. C 51,89 H 4,86 Br 43,24

Gef. „ 51,65 „ 5,16 „ 42,8.

$n_D^{20} = 1,5612$; $d_4^{20} = 1,3605$.

Das Anlagerungsprodukt stellt ein fast farbloses, süßlich riechendes Öl dar, unbeständig an der Luft (wird leicht dunkel). In seinen weiteren Eigenschaften: Nichtentfärbung von Brom in Chloroform, Unbeständigkeit gegen Permanganat in Eisessig, stimmt es ebenfalls mit dem von Willstätter und Heidelberger²⁹⁾ hergestellten Hydrobromid C_8H_8Br (aus Cyclooctatetraen in Chloroformlösung + Eisessig-Bromwasserstoff) überein. Gegenüber Brom in Eisessig ist das Hydrobromid nicht ganz beständig; zu 18,5 g Hydrobromid C_8H_8Br in 50 ccm Eisessig wurden bei Raumtemperatur 16 g Brom, gelöst in 100 g Eisessig, gegeben. Selbst nach längerem Stehen trat keine Entfärbung ein, obwohl eine Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten war, deshalb wurde das überschüssige Brom und der Eisessig i. V. abdestilliert und der Rückstand (20 g) i. V. destilliert. Neben einer Fraktion Kp.₂ = 66 bis 100°, die nicht erstarrte, wurden noch 8 g einer Fraktion vom Kp.₁ = 100—104° erhalten, die vollkommen fest wurde. Sie wurde aus wenig Alkohol umkristallisiert und dabei 6 g farblose flache Nadeln vom F. 74—75° erhalten.

$C_8H_8Br_2$ (264) Ber. C 36,36 H 3,03 Br 60,61

Gef. „ 36,4 „ 3,1 „ 60,6.

Es war demnach Substitution durch das Brom und keine Addition eingetreten. Den Eigenschaften nach war das Dibromid identisch mit *Styroidibromid*. Der Misch-Schmp. beider Substanzen zeigte keine Erniedrigung.

Beim Versuch, das Hydrobromid C_8H_8Br katalytisch zu hydrieren, wurde noch nicht $\frac{1}{3}$ der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. Das isolierte Produkt stellte wieder das Hydrobromid dar. Aus diesem Verhalten bei der Hydrierung und dem Verhalten gegen Brom konnte schon vermutet werden, daß das Hydrobromid C_8H_8Br nicht mehr einen Achtring mit 3 Doppelbindungen enthalten konnte.

Oxydation mit Permanganat. Zu einer Suspension von 6 g C_8H_8Br in 200 ccm Wasser wurden bei 80° unter gutem Rühren langsam insgesamt 12 g Kaliumpermanganat gegeben, die glatt verbraucht wurden. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden ~2 g farblose Kristalle erhalten, die aus Wasser umkristallisiert bei 121° schmolzen und mit Benzoesäure keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

²⁹⁾ B. 46, 520 (1913).

$C_7H_5O_2$ (122) Ber. C 68,86 H 4,92
Gef. „ 68,3 „ 5,03.

Oxydation mit Salpetersäure. 30 g Hydrobromid C_7H_5Br wurden bei 80° in eine Mischung von 150 ccm HNO_3 (65proz.) und 100 ccm Wasser unter Rühren langsam eingetragen und das Zutropfen so geregelt, daß die Reaktion nicht zu heftig wurde. Nach dem Eintropfen des Hydrobromids, das etwa 1 Stunde dauerte, wurde noch 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, kalt von den abgeschiedenen Kristallen abgesaugt. 7 g gelbliches Kristallpulver F. 226—228°.

Aus dem Filtrat wurden neben Benzoesäure noch weitere 10 g vom F. 223—230° gewonnen. Aus verdünnter Essigsäure farblose Nadeln F. 236° (S. 230°).

$C_7H_5O_4N$ (167) Ber. C 50,3 H 3,00
Gef. „ 50,8 „ 3,15.

Mit p-Nitrobenzoesäure keine Schmelzpunktserniedrigung. Damit war bewiesen, daß ein aromatischer Ring in dem Hydrobromid vorhanden war, wenn man nicht annehmen will, daß unter dem Einfluß der heißen Salpetersäure zunächst eine Aufspaltung des Vierringes unter Aromatisierung des Sechsringes eintritt. Zur Konstitutionsermittlung des Hydrobromids wurde es zunächst mit Kaliumacetat in Eisessig umgesetzt.

Zu einer Lösung von 55 g Kaliumacetat in 150 ccm Eisessig wurden bei 80° 94 g Hydrobromid C_7H_5Br getropft, worauf alsbald die Abscheidung von KBr begann. Es wurde noch 3 Stunden auf 90° erwärmt, hierauf das KBr abgesaugt und aus dem gelben Filtrat der Eisessig i. V. vorsichtig abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Es hinterblieben 78 g gelbes Öl, das i. V. destilliert wurde.

1. Fraktion 4 g farblose Flüssigkeit $Kp_{11} = 88-94^\circ$
2. „ 60 g „ „ $Kp_{11} = 94-95^\circ$.

Im Kolben blieb etwas gelbes Harz zurück. Bei der nochmaligen Destillation der 2. Fraktion ging sie wieder fast vollständig bei 12 mm und 94—95° über als farblose Flüssigkeit von angenehmem, fruchtartigem Geruch.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164) Ber. C 73,17 H 7,32 O 19,5
Gef. „ 73,0 „ 7,42 „ 19,3
 $n_D^{20} = 1,4964$; $d_4^{20} = 1,0310$.

Für das α -Phenyläthylacetat ist ein Siedepunkt von 105—108° bei 15 mm angegeben.

11 g des so gewonnenen Acetats werden in einem Gemisch aus 6 g KOH in 180 ccm Wasser + 20 ccm Methanol unter Rückfluß 1 Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung getrocknet, abdestilliert und der Rückstand (7,5 g farbloses Öl) i. V. destilliert. Dabei geht die Hauptmenge bei 87° und 10 mm Druck als farbloses Öl über.

$C_8H_{10}O$ (122) Ber. C 78,69 H 8,20 O 13,1
Gef. „ 78,08 „ 8,31 „ 13,6.

Das Phenylurethan dieser Verbindung gab mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression, das Dinätrobenzoat vom Schmp. 95° gab mit dem des α -Phenyläthylalkohols ebenfalls keine Depression.

Zur direkten Verseifung des Hydrobromids C_7H_5Br wurde 35 g in einer Lösung von 15 g KOH in 500 ccm Wasser und 100 ccm Methanol zum Sieden erhitzt und das Reaktionsgemisch ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 20 g eines fast farblosen Öls, das i. V. destilliert wurde. Aus

der Fraktion, 88—92°/12 mm, wurde das *Dinitrobenzoat* hergestellt, das mit obigem, also dem des α -Phenyläthylalkohols identisch war.

Wird die Verseifung des Hydrobromids C_8H_9Br oder auch des Acetats $C_{10}H_{12}O_2$ mit methanolischer KOH oder auch mit wäßriger methanolischer KOH, die viel Methanol enthält, durchgeführt, oder im Falle des Acetats auch mit methanolischer HCl, so entsteht der Methyläther $C_9H_{12}O$. Auch mit methanolischem Ammoniak erhält man den Äther.

11 g C_8H_9Br wurden in einer Lösung von 4,5 g KOH in 20 ccm Wasser und 180 ccm Methanol unter Rückfluß 30 Minuten lang erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 6,5 g farbloses Öl erhalten, das zum größten Teil unter 11 mm bei 55—57° überging.

$C_9H_{12}O$ (136)	Ber. C 79,41	H 8,82	O 11,76	OCH_3 22,8
Gef. „	79,44	„ 8,87	„ 11,4	„ 22,1.

Bei der Oxydation des Alkohols $C_9H_{10}O$ und des Äthers $C_9H_{12}O$ mit Permanganat wurde Benzoesäure erhalten. Mit Chromsäure entstand aus dem Alkohol $C_8H_{10}O$ Acetophenon.

Die Hydrierung des Hydrobromids C_8H_9Br

Bei der Hydrierung des Hydrobromids in Methanol mit Pd — $CaCO_3$ oder PtO_2 in Eisessig wurden nur $\frac{1}{4}$ bis höchstens $\frac{1}{2}$ der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen. Da uns bekannt war, daß die Hydrierung halogenhaltiger Verbindungen durch Zusatz von Alkali begünstigt wird, oft unter Herausnahme der Halogenatome, so wurde die Hydrierung auch in Gegenwart von Alkali durchgeführt. 37 g Hydrobromid C_8H_9Br in 150 ccm Methanol gelöst, wurden mit 15 g Palladium-Calciumcarbonat nach Zusatz von 8 g Ätznatron in wenig Wasser + 100 ccm Methanol mit Wasserstoff in der Schüttelente geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte anfänglich ziemlich rasch, kam aber nach 120 Minuten zum Stillstand. Es waren dann 3800 ccm H_2 aufgenommen (1 Mol ber. 5000 ccm) also fast $\frac{1}{5}$ Mol. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 25 g fast farbloser ölgiger Rückstand erhalten, der i. V. destilliert wurde.

1. Fraktion 3 g farblose Flüssigkeit Sdp.₉ = 40—55°
2. „ 3 g „ „ Sdp.₉ = 55°
3. „ 8 g „ „ Sdp.₉ = 70—146° (wird teilweise fest, der Rest verhardt).

Die 1. und 2. Fraktion wurden nochmals bei gew. Druck destilliert und ergaben:

1. Fraktion 1,5 g farblose Flüssigkeit Sdp.₇₂₂ = 70—180°
2. „ 3 g „ „ Sdp.₇₂₂ = 181—182°
3. „ 1 g „ „ Sdp.₇₂₂ = 265—270° (wird fest).

Fraktion 181—182°	Ber. C 79,41	H 8,82
$C_8H_{12}O$ (136)	Gef. „ 79,2	„ 8,9.

Dieser Anteil ist identisch mit (α -Methoxy-äthyl)-benzol.

Die beiden 3. Fraktionen wurden abgesaugt und 2 g farblose Kristalle vom Schmp. 125—126° erhalten, die aus 25 ccm Alkohol umkristallisiert, 1,8 g farblose prismatische Tafeln vom Schmp. 126° ergaben.

$C_{16}H_{18}$ (210,1)	Ber. C 91,37	H 8,63
	Gef. „ 91,10	„ 8,53.

Der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ stellt das symm. Dimethyldiphenyläthan dar, wie es z. B. von Schramm³⁰⁾ aus α -Bromäthylbenzol mit Natrium in Äther erhalten wurde und gibt mit dem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktniedrigung.

³⁰⁾ B. 18, 750 (1885); B. 26, 1710 (1783).

Aus allen obigen Reaktionen geht hervor, daß das Hydrobromid C_8H_9Br nichts anderes ist als das α -Bromäthyl-benzol. Der einzige Unterschied, den das Hydrobromid C_8H_9Br gegenüber einem synthetisch aus Styrol und Bromwasserstoff hergestellten C_8H_9Br zeigt, besteht in der Farbreaktion mit Anilin. Beim Versetzen unseres Hydrobromids mit Anilin entsteht unter Abscheidung von Anilinbromhydrat und Erwärmung eine grüne Färbung, die allmählich über blau nach braunrot umschlägt. Das α -Bromäthylbenzol aus Styrol gibt diese Farbreaktion nicht. Das Auftreten dieser Farbreaktion konnte noch nicht geklärt werden. Sie rührt vielleicht daher, daß das Hydrobromid C_8H_9Br aus Cyclooctatetraen geringe Mengen des möglicherweise mitentstandenen 7-Brom-bicyclo-[0,2,4]-octadiens-(2,4) enthält.

7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) (XV)

a) Man läßt zu einer Mischung aus 104 g Cyclooctatetraen und 208 g Methylenchlorid unter Rühren 140 g Sulfurylchlorid bei etwa 25° fließen und sorgt durch Kühlung und Regelung des Zulaufs dafür, daß diese Temperatur eingehalten wird. Es entweicht Schwefeldioxyd. Nachdem man noch 1—2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt hat, destilliert man das Methylenchlorid i. V. ab und erhält als Rückstand ein bräunlich-gelbes Öl in einer Ausbeute von 175—180 g, also die theoretisch mögliche Menge. Man destilliert das Öl in einem sehr guten Vacuum. Nach zweimaliger Destillation erhält man 120 g Dichlorid $C_8H_8Cl_2$ als schwach gelb gefärbtes Öl vom Sdp. 62°/0,5 mm. Daneben erhält man einen geringen Vorlauf, der noch etwas unverändertes Cyclooctatetraen enthält. Die höher siedenden Anteile, etwa 20 g vom Sdp. 130°/0,5 mm erstarren teilweise und sind in der Hauptsache Tetrachloride der Zusammensetzung $C_8H_8Cl_4$.

$C_8H_8Cl_2$ (175)	Ber. C	54,86	H	4,57	Cl	40,57
	Gef. „	54,65	„	4,35	„	40,2.
	n_D^{20}	= 1,5417;		d_4^{20}	= 1,2468.	

b) Zu einer Lösung von 2,08 g Cyclooctatetraen in 150 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff läßt man bei —20 bis —30° eine Lösung von 1,4 g Chlor in 28 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfen und läßt das Reaktionsgemisch langsam auf Zimmertemperatur sich erwärmen. Nach mehrstündigem Stehen dampft man den Tetrachlorkohlenstoff ab und destilliert den öligen Rückstand zweimal i. V., wobei er unter 10 mm bei 110—112° (Luftbad) als farbloses Öl übergeht. Ausbeute 2,2 g.

Gef. C 54,82 H 4,67 Cl 38,6.

Das Dichlorid stellt eine fast farblose, angenehm terpentinartig riechende Flüssigkeit dar, die sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzer setzt destillieren läßt. Sdp._{0,1} bei 60°, Sdp._{1,2} bei 67—68°.

Bei längerem Stehen wird das Dichlorid teilweise fest, indem es in ein Dimeres $C_{16}H_{16}Cl_4$ (CI) übergeht, das aus viel Eisessig umkristallisiert, als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 191° erhalten wird.

$C_{18}H_{16}Cl_4$ (350)	Ber. C 54,86	H 4,57	Cl 40,57	Mol.-Gew. 350
	Gef. „ 54,60	„ 5,12	„ 40,0	„ „ 339.
	„ „ 55,07	„ 4,47	„ 40,0	

Schneller bildet sich das Dimere des Dichlorids beim Erwärmen für sich oder in Lösungsmitteln und regelmäßig als Destillationsrückstand beim Destillieren des Dichlorids.

Hydrierung des dimeren Dichlorids (CIII)

In einem 2-l-Autoklaven wird ein Gemisch aus 70 g $C_{18}H_{16}Cl_4$, 50 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser, 20 g Raney-Nickel und 1000 ccm Methanol bei 120° unter Wasserstoff von 120 at gerührt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt rasch. Nachdem keine Druckabnahme mehr erfolgt, wird nach dem Erkalten der Katalysator abgesaugt. In dem Filtrat wird von dem am Boden abgeschiedenen Öl abgegossen und das Methanol abdestilliert, wobei sich Kaliumchlorid abscheidet. Das Salzgemisch wird zusammen mit dem Öl mit Äther und Wasser aufgenommen, die Ätherlösung abgetrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Die Ätherlösung hinterläßt nach dem Abdestillieren 31 g eines gelblichen Öles, das i. V. fraktioniert wird. Dabei geht die Hauptmenge bei 132–133° unter 1,5 mm als farbloses, angenehm riechendes Öl über.

$C_{18}H_{24}$ (216)	Ber. C 88,88	H 11,11
	Gef. „ 88,76	„ 11,21
	$n_D^{20} = 1,5318$;	$d_4^{20} = 1,0231$.

Gegen Brom und Permanganat verhält sich der Kohlenwasserstoff gesättigt.

7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octen-2 oder -3 (XXX)

In einer Schüttelente schüttelt man 35 g 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) mit 20 g eines durchreduzierten Palladium-Calciumcarbonatkatalysators in 300 ccm Diisopropyläther mit Wasserstoff. Innerhalb 45 Minuten wird die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen, worauf die Aufnahme langsamer wird. Man unterbricht die Hydrierung, saugt den Katalysator ab und destilliert den Isopropyläther ab. Den Rückstand, ein gelbes Öl, destilliert man i. V., wobei die Hauptmenge unter 13 mm bei 104° als farbloses Öl übergeht.

$C_8H_{10}Cl_2$ (177)	Ber. C 54,24	H 5,65	Cl 40,11
	Gef. „ 54,10	„ 5,60	„ 39,4
	$n_D^{20} = 1,5242$.		

Die noch vorhandene Doppelbindung kann man leicht durch Bromierung oder auch weitere Hydrierung nachweisen.

7,8-Dichlor-2,3 bzw. -3,4-dibrombicyclo-[0,2,4]-octan (XXXI u. XXXII)

Man gibt zu einer Lösung von 9 g 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octen-2 in 90 g Methylenchlorid allmählich eine Lösung von 9 g Brom in 30 g Methylenchlorid, wobei die Reaktion unter Temperatursteigerung und Entfärbung vor sich geht. Nach dem Stehen über Nacht zieht man das Methylenchlorid i. V. ab. Die hinterbleibenden 17 g gelben Öles scheiden allmählich farblose Kristalle (5 g) ab, die abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert werden. Farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 124 bis 125°.

$C_8H_{10}Cl_2Br_2$ (337)	Ber. C 28,49	H 2,97	Cl 21,06	Br 47,48
	Gef. „ 28,07	„ 3,25	„ 20,3	„ 48,0.

7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octan (XVI)

Die Verbindung kann man entweder herstellen durch weitere Hydrierung des 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octens-2 oder gleich aus dem 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) durch Hydrierung mit Edelmetallkatalysatoren in Methanol unter Kühlung mit oder ohne Druck oder auch mit Raney-Nickel in Tetrahydrofuran unter Druck.

1. 88 g 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octen-2 schüttelt man mit 17 g Pd — CaCO_3 -Katalysator und 300 ccm Methanol bei Raumtemperatur mit Wasserstoff; es wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach der Aufarbeitung erhält man das 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octan als farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 104°/12 mm, Sdp. 107 bis 108°/14 mm, Sdp. 110°/15 mm.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ (179 Ber. C 53,63 H 6,70 Cl 39,66
Gef. „ 53,74 „ 6,76 „ 39,2

$n_D^{20} = 1,5069$; $d_4^{20} = 1,1887$.

2. Da das 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) schon bei Raumtemperatur (20—25°) mit Methanol unter Ätherbildung reagiert, muß bei der Hydrierung in Methanol gekühlt werden, am einfachsten durch Einlegen von etwas Kohlensäureschnee in das Lager der Schüttelente.

35 g Dichlorid $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2$ wurden in 350 ccm Methanol mit 20 g eines 1proz. vorher durch-reduzierten Pd-Calciumcarbonatkatalysators unter Kühlung auf etwa —5 bis 0° mit Wasserstoff geschüttelt. Nach etwa 2 Stunden war die für 2 Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein helles Öl erhalten (30 g), das i. V. destilliert wurde; dabei ging die Hauptmenge bei 107—108° und 14 mm als farblose Flüssigkeit über. C 53,92 H 6,59 Cl 39,4.

3. 100 g Dichlorid in 400 ccm Tetrahydrofuran wurden in der Schüttelbombe bei Raumtemperatur mit 10 g Raney-Nickel unter einem Anfangswasserstoffdruck von 150 at geschüttelt. Nachdem die Aufnahme zum Stillstand gekommen war, wurde wie üblich aufgearbeitet und 90 g helles Öl als Rückstand erhalten. Bei der Vacuumdestillation ging die Hauptmenge unter 9 mm bei 96—98° über. C 53,74, H 6,56, Cl 39,5.

4. Weiterhin wurde das 7,8-Dichlorbicyclo-[0,2,4]-octan erhalten durch katalytische Hydrierung des Tetrachlorids $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4$, in Gegenwart von Kaliumhydroxyd. 25 g Tetrachlorid $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4$, Schmp. 111—112° löste man in 200 ccm Tetrahydrofuran und gab die Lösung zu einer Aufschlammung von 10 g eines durchreduzierten Pd — CaCO_3 -Katalysators in 100 ccm Methanol und schüttelte mit Wasserstoff. Nach Aufnahme von etwas mehr als der für eine Doppelbindung berechneten Wasserstoffmenge kam nach 30 Minuten die Wasserstoffaufnahme praktisch zum Stillstand. Es wurden daher 12 g KOH in wenig Wasser und 50 ccm Methanol zugegeben, worauf die Wasserstoffaufnahme wieder einsetzte. Nach etwa 4 Stunden waren 3 Mol H_2 aufgenommen und die Aufnahme kam praktisch wieder zum Stillstand. Nach der Aufarbeitung wurden 18 g eines gelben Öles erhalten, das i. V. destilliert wurde. Bei 0,2 mm und 60° ging die Hauptmenge als farblose Flüssigkeit über. C 53,82, H 6,76, Cl 39,5. $n_D^{20} = 1,5071$, $d_4^{20} = 1,1882$.

Bicyclo-[0,2,4]-octan (XIV)

Ein Gemisch aus 106 g 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octan, 500 ccm Methanol und 15 g Raney-Nickel wurde mit einer Lösung von 75 g Ätzkali in 50 ccm Wasser versetzt und in einer 1 l-Schüttelbombe zunächst bei Raumtemperatur und 200 at Wasserstoffdruck geschüttelt. Der Druck nahm rasch auf 185 at ab; es wurde nun auf 100°

erwärmt, wobei der Druck wieder etwas anstieg, um dann wieder abzunehmen. Nachdem Druckkonstanz eingetreten war, wurde abkühlen gelassen. Der Druck hatte um 65 at abgenommen, was einer Wasserstoffaufnahme von rund 30 l entspricht, während für die Aufnahme von 2 H₂ 29,5 l berechnet sind. Der Katalysator wurde abgesaugt und das Filtrat mit Äther und Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Ätherlösung mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers über eine Kolonne hinterblieben 66 g farblose Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck destilliert wurden. Die Hauptmenge (50 g) ging nach einem kleinen Vorlauf bei 134—138° über, der Rest bestand aus höher siedenden Produkten, die noch etwas chlorhaltig waren. Zur Analyse wurde die Fraktion 134—138° nochmals destilliert, wobei beinahe die gesamte Menge unter 760 mm bei 136° übergang als farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch.

C₈H₁₄ (110,1) Ber. C 87,18 H 12,82
 Gef. „ 87,06; 87,14; 87,09 „ 12,76; 12,73; 12,86
 $d_4^{20} = 0,8573$; $n_D^{20} = 1,4613$.

Der Kohlenwasserstoff ist gegen Permanganat und Brom gesättigt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure konnte bis jetzt nur Oxalsäure isoliert werden.

2,3,7,8- bzw. 2,5,7,8-Tetrachlor-bicyclo-[0,2,4]-octen-4- bzw. 3 (XXV u. XXVI)

Zu einer Lösung von 52 g Cyclooctatetraen in 700 g Methylenchlorid läßt man unter Rühren bei 0 bis + 5° ein Gemisch aus 136 g Sulfurylchlorid und 136 g Methylenchlorid innerhalb einer Stunde fließen und hält noch 8 Stunden bei dieser Temperatur. Die vorher gelbe Lösung hellt sich dabei auf und wird praktisch farblos. Nach dem Abdestillieren des Methylenchlorids hinterbleiben 122 g eines bräunlichen Öles, das i. V. destilliert wird. Die Hauptmenge geht bei 0,5 mm und 120—130° als farbloses Öl über, das in der Vorlage fast vollkommen kristallinisch erstarrt. Man saugt die Kristalle ab und kristallisiert aus Methanol oder Isobutanol um. Farblose Blättchen vom Schmp. 111—112°.

C₈H₆Cl₄ (246) Ber. C 39,02 H 3,26 Cl 57,72
 Gef. „ 39,21 „ 3,57 „ 57,4.

Auch das Filtrat vom festen Tetrachlorid stellt noch ein Gemenge isomerer Tetrachloride dar, wie die Analyse ergibt: C 39,03 H 3,35 Cl 57,7.

Bei längerem Stehen scheidet das flüssige Filtrat noch weitere Mengen des festen Tetrachlorids vom Schmp. 111—112° ab.

2,3,7,8- bzw. 2,5,7,8-Tetrachlor-4,5- bzw. 3,4-dibrombicyclo-[0,2,4]-octan (XXVIII u. XXIX)

Man gibt zu einer Lösung von 12,3 g C₈H₆Cl₄ in 100 g Chloroform bei 20° eine Lösung von 8,5 g Brom in 20 g Chloroform. Es erfolgt nur eine geringe Temperatursteigerung auf etwa 25° und das Brom wird nur langsam verbraucht; erst nach 2 Tagen ist die Bromfarbe verschwunden. Man destilliert das Chloroform i. V. ab, wobei ein orangefarbenes Öl zurückbleibt, das mit wenig Äther verrieben, unter Kühlung Kristalle abscheidet: 19,2 g, Schmp. 90—100°. Aus der fünffachen Menge Methanol umkristallisiert, erhält man farblose Prismen, die von 95° an sintern, bei 98° trüb und bei 101—102° klar schmelzen.

C₈H₄Cl₄Br₂ (406) Ber. C 23,64 H 1,97 Cl 34,97 Br 39,41
 Gef. „ 23,79 „ 2,17 „ 34,0 „ 40,2.

2,3,4,5,7,8-Hexachlor-bicyclo-[0,2,4]-octan (XXVII, Hlg = Cl)

Man leitet in eine Lösung von 52 g Cyclooctatetraen in 500 g Chloroform bei —30 bis —25° solange Chlor ein, bis nichts mehr aufgenommen wird. Man hält noch einige Stunden bei der angegebenen Temperatur und läßt sie durch Entfernen der Kühlung auf Raumtemperatur steigen. Nach 8stündigem Stehen destilliert man das Chloroform i. V. ab. Zurück bleiben 160 g eines farblosen Öles, das alsbald Kristalle abscheidet. Man kühlt stark, saugt die Kristalle ab und erhält 30 g farbloses Kristallpulver vom Schmp. 118—120°. Aus Isobutylalkohol umkristallisiert erhält man flache sechsseitige Prismen vom Schmp. 126—127°.

$C_8H_8Cl_6$ (317) Ber. C 30,28 H 2,52 Cl 67,19 Mol.-Gew. 317
 Gef. „ 30,59 „ 2,86 „ 66,7 „ „ 295.

Auch das Filtrat vom festen Hexachlorid besteht noch aus Hexachloriden, wahrscheinlich Isomeren, wie aus der Analyse hervorgeht: C 29,61 H 2,45, Cl 67,0.

Die flüssigen Hexachloride sind i. V. destillierbar und gehen in der Hauptsache bei 1 mm und 155—165° als fast farbloses Öl über. C 29,95 H 2,70 Cl 67,0.

Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn man die Chlorierung bei 0 bis —5° vornimmt.

7,8-Dibrom-bicyclo-[0,2,4]-octadien-2,4

Zu einer Lösung von 52 g Cyclooctatetraen in 104 g Methylenchlorid gibt man bei 0—5° eine Lösung von 80 g Brom in 160 g Methylenchlorid im Verlauf von einer Stunde und läßt noch 2 Stunden bei dieser Temperatur rühren. Man entfernt nun die Kühlung, läßt auf Raumtemperatur steigen und hält hier ebenfalls noch 2 Stunden. Man destilliert das Methylenchlorid i. V. ab und erhält 132 g eines bräunlichen Öles, von dem die Hauptmenge bei 84—87°/0,4 mm als schwach gelb gefärbtes Öl übergeht; durch nochmalige Destillation erhält man es rein, Sdp. 90—91°/1 mm.

$C_8H_8Br_2$ (264) Ber. C 36,36 H 3,03 Br 60,6
 Gef. „ 36,54 „ 3,10 „ 59,9
 $n_D^{20} = 1,5951$; $d_4^{20} = 1,7755$.

Das Dibromid ist eine fast farblose Flüssigkeit, von nicht unangenehmem terpeninartigem Geruch. Bei gewöhnlichem Druck ist es nicht unzersetzt destillierbar. Bei längerem Stehen oder auch beim Erhitzen mit oder ohne Lösungsmittel dimerisiert sich das flüssige Dibromid zu einem festen kristallisierten Körper (CII), der aus Eisessig, Toluol oder Chlorbenzol oder Gemischen aus diesen umkristallisiert, in farblosen Prismen vom Schmp. 217—218° erhalten wird.

$C_{16}H_{16}Br_4$ (528) Ber. C 36,36 H 3,03 Br 60,6 Mol.-Gew. 528
 Gef. „ 36,56 „ 2,87 „ 60,6 „ „ (Benzol) 495.

7,8-Dibrom-bicyclo-[0,2,4]-octan

Man schüttelt nach der oben (beim Dichlorid) beschriebenen Weise 53 g Dibromid $C_8H_8Br_2$ mit 30 g Pd — $CaCO_3$ -Katalysator in 300 ccm Methanol unter Kühlung (etwa 0°) mit Wasserstoff. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte bis zur Aufnahme von 1 Mol H_2 ziemlich rasch (2½ Stunden) und wurde dann langsamer, so daß nochmals 5 g Katalysator nach 12 Stunden zugegeben wurden. Nach insgesamt 20 Stunden waren etwa 10 l H_2 aufgenommen statt der für 2 Doppelverbindungen berechneten Menge von 9,3 l. Das Mehr an Wasserstoff rührt, wie bei der Aufarbeitung festgestellt werden konnte, daher, daß ein Teil des Broms herausreduziert wurde. Man arbeitet in der üblichen Weise auf, indem man den Katalysator absaugt, aus dem Filtrat das Methanol über eine Kolonne abdestilliert und schließlich den öligen Rückstand (35 g) i. V. destilliert. Nach zweimaliger Destillation erhält man das Hydrierungsprodukt als farblose, angenehme, terpeninartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 91°/1,2 mm.

$C_8H_{12}Br_2$ (268)	Ber. C 35,82	H 4,48	Br 59,70
	Gef. „ 36,02	„ 4,32	„ 59,20
$d_4^{20} = 1,7050$;	$n_D^{20} = 1,5583$.		

Versetzt man das abdestillierte Methanol mit Wasser, so entsteht eine Trübung; man äthert daher aus, wäscht die Ätherlösung mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert den Äther ab. Das zurückbleibende farblose Öl (4,5 g) destilliert fast vollständig bei 134—136°/760 mm über. Es ist bromfrei und stellt den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} , das *Bicyclo-[0,2,4]-octan* dar.

2,3,7,8- bzw. 2,5,7,8-Tetrabrom-bicyclo-[0,2,4]-octen-4- bzw. 3
(XXV u. XXVI)

Zu einer Lösung von 32 g Cyclooctatetraen in 300 g Methylenchlorid läßt man unter Rühren bei 0—5° eine Lösung von 98 g Brom in 200 g Methylenchlorid im Verlauf von 2 Stunden zutropfen. Nach der vollständigen Zugabe der Bromlösung ist in kurzer Zeit Entfärbung eingetreten. Man läßt über Nacht stehen und destilliert das Methylenchlorid i. V. ab. Das zurückbleibende dicke gelbe Öl, das schon Neigung zum Kristallisieren zeigt, wird mit Äther verrieben, wodurch die Kristallabscheidung vermehrt wird. Man saugt die Kristalle ab, wäscht mit stark gekühltem Äther nach und erhält so 35 g farblores Kristallpulver vom Schmp. 105° (S. 90°); durch mehrmalige Umkristallisation aus Isobutylalkohol und zuletzt aus wenig Benzol erhält man das Bromierungsprodukt in farblosen Prismen vom Schmp. 147—148°.

$C_8H_8Br_4$ (424)	Ber. C 22,64	H 1,89	Br 75,47
	Gef. „ 22,46	„ 2,40	„ 74,9.

Aus der Äthermutterlauge kann man noch weitere Mengen des Tetrabromids vom Schmp. 147° erhalten; außerdem kann man noch ein weiteres Tetrabromid, das leichter löslich ist, aus den Laugen isolieren. Es schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin bei 94°. C 22,79 H 2,00 Br 75,6.

Man kann die Tetrabromierung auch in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff vornehmen, auch bei tieferen Temperaturen. Zum Beispiel wurden zu 21 g C_8H_8 in 200 g Chloroform bei —50 bis —60° eine Lösung von 66 g Brom in 200 g Chloroform innerhalb einer Stunde getropft; man ließ noch 3 Stunden bei dieser Temperatur stehen und dann auf Raumtemperatur steigen. Nach etwa 20stündigem Stehen kühlte man wieder auf —50 bis —60° herunter, saugte von den ausgeschiedenen Kristallen ab und wusch mit stark gekühltem Chloroform nach. Man erhielt 48 g farblores Kristallpulver vom Schmp. 146° (S. 143°), durch zweimalige Umkristallisation aus Isobutylalkohol und einmal aus Benzol wurden farblose, langgestreckte Prismen vom Schmp. 147—148° erhalten. C 22,81, H 2,08, Br 75,2. Mol.-Gew. (Benzol) 390.

Aus dem Filtrat wurde das Chloroform i. V. abdestilliert und das zurückgebliebene Öl mit Äther verrieben; die dabei abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt (10 g vom Schmp. 93° [S. 75°]) und aus Ligroin umkristallisiert, hieraus farblose Prismen vom Schmp. 94°, identisch mit dem oben beschriebenen Tetrabromid vom Schmp. 94°.

Auch bei der Tetrabromierung in Schwefelkohlenstoff bei —50 bis —60° wurden die zwei Tetrabromide vom Schmp. 146—147° und 94° nebeneinander erhalten und zwar etwa in gleicher Menge. Aus 10,4 g C_8H_8 etwa 12 g Tetrabromid vom Schmp. 146° und 10 g vom Schmp. 94°. In den Laugen sind der Analyse nach auch noch Tetrabromide enthalten.

2,3,4,5,7,8-Hexabrom-bicyclo-[0,2,4]-octan (XXVII)

1. 10 g Cyclooctatetraen, in 100 g Chloroform gelöst, werden bei 0—5° allmählich mit einer Lösung von 64 g Brom (4 Mol) in 250 g Chloroform versetzt. Die erste Hälfte des Broms wird rasch verbraucht, während die übrige Hälfte langsam bzw.

nicht ganz verbraucht wird. Nach 36stündigem Stehen ist die Lösung immer noch braungelb gefärbt. Das Chloroform wird i. V. abdestilliert, wobei 58 g eines orangen Öls, das von farblosen Kristallen durchsetzt ist, zurückbleiben. Der Rückstand wird mit etwas Äther verrieben und abgesaugt; nach dem Waschen mit wenig eiskaltem Äther hinterbleiben 12 g farblose Kristalle vom Schmp. 155–156°. Aus den Äthermutterlaugen können weitere Mengen (8 + 6 g) von etwas niedrigerem Schmp. (146–151°) gewonnen werden. Die 12 g aus 60 ccm Benzol umkristallisiert ergeben 8 g glasklare Prismen vom Schmp. 155–156°.

$C_8H_8Br_6$ (584) Ber. C 16,44 H 1,37 Br 82,2
Gef. „ 16,43 „ 1,18 „ 81,7.

Das Hexabromid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Bei längerem Stehen verwittert es allmählich.

2. Zu einem Gemisch von 52 g Cyclooctatetraen und 300 g Chloroform läßt man bei 0–5° im Verlauf von einer Stunde eine Lösung von 240 g Brom (3 Mol) in 1000 g Chloroform gelöst laufen. Das erste Drittel wird rasch verbraucht, während der Rest auch nach 40stündigem Stehen noch nicht ganz verbraucht war. Das Chloroform nebst dem wenigen unverbrauchten Brom wird i. V. abdestilliert und der Rückstand — ein mit farblosen Kristallen durchsetztes orangefarbenes Öl — wie oben behandelt. Man erhält 77 g farblose Kristalle vom Schmp. 150–151°; weitere Mengen kann man noch aus den Mutterlaugen gewinnen. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol erhält man farblose, glasklare Prismen vom Schmp. 156°. C 16,41 H 1,32 Br 81,6, Mol.-Gew. (Benzol) 542.

3. 52 g C_8H_8 in 300 g Chloroform gelöst wurden bei –20° unter Rühren mit einer Lösung von 250 g Brom (3 Mol) in 1000 g Chloroform versetzt. $\frac{1}{4}$ der Bromlösung wurde in 30 Minuten zugegeben und rasch verbraucht, die restlichen $\frac{3}{4}$ wurden ebenfalls in 30 Minuten zulaufen gelassen und die Temperatur während 8 Stunden bei –20° gehalten. Dabei schieden sich Kristalle ab. Nach weiterem 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde wieder auf –20° abgekühlt, bei dieser Temp. von dem Kristallbrei abgesaugt und mit auf –20° gekühltem Chloroform nachgewaschen. Es wurden 160 g farblose Kristalle vom Schmp. 145–146° erhalten. Durch Umkristallisieren stieg der Schmp. auf 150–151°.

$C_8H_8Br_6$ (584) Ber. C 16,44 H 1,37 Br 82,2
Gef. „ 16,38 „ 1,66 „ 81,6.

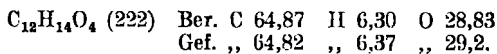
Zu den verschiedenen Schmelzpunkten 156° und 150–151° ist zu bemerken, daß durch noch so häufiges Kristallisieren die niedrig schmelzenden Produkte nicht auf den höheren Schmelzpunkt gebracht werden konnten. Im Schmelzpunktsröhrchen bildete das Hexabromid vom Schmp. 150–151° eine wasserhelle Schmelze, während das Hexabromid vom Schmp. 156° eine braungelbe Schmelze bildete. Der Ursache dieses verschiedenen Verhaltens beim Schmelzpunkt soll noch nachgegangen werden, wahrscheinlich handelt es sich um Isomere.

7,8-Diacetoxy-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) (XVII)

100 g 7,8-Dichlorbicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) wurden bei 70° zu einer Lösung von 120 g Kaliumacetat in 480 ccm Eisessig innerhalb von 30 Minuten zulaufen gelassen. Schon bei den ersten Tropfen trübte sich die Lösung unter Abscheidung von KCl, die sich beständig vermehrte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Kaliumchlorid wurde abgesaugt, mit Eisessig nachgewaschen und das gelbe Filtrat i. V. von Eisessig befreit. Zur Entfernung der letzten Reste von Essigsäure wurde der fast feste Rückstand mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit verdünnter Sodalösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers hinterblieb das Reaktionsprodukt als feste, wachsartige Masse (110 g), die i. V. destilliert wurde.

- | | | | | |
|--------------|-------|--------------|--------------------------------|------------|
| 1. Fraktion: | 8,5 g | farbloses Öl | Sdp. _{0,1} = 80°—112° | |
| 2. „ | 76 g | „ „ | Sdp. _{0,1} = 112° | wird fest |
| 3. „ | 5,5 g | „ „ | Sdp. _{0,1} = 113° | wird fest. |

Als Rückstand blieben im Kolben 15 g feste harzige Substanz. Die 2. und 3. Fraktion wurden abgesaugt und dabei 50 g farblose Kristalle vom Schmp. 65° (S. 63°) erhalten. Aus Ligroin umkristallisiert, prächtige, farblose, zentimeterlange prismatische Nadeln vom Schmp. 66°.



Die 15 g Rückstand von der Destillation wurden mit Methanol behandelt, wobei sie pulvrig wurden; abgesaugt wurden 12 g farbloses Kristallpulver vom Schmp. 135—140° Sdp. 132° erhalten. (Aus Methanol umkristallisiert, farblose, flächenreiche Prismen vom Schmp. 140°. C 64,54, 64,50; H 6,36, 6,35; O 29,3, 29,4.

Auf Grund einer Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, die einen Wert von 414 ($\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8$, Ber. 444) ergab, stellt diese Substanz eine Dimeres des Diacetats $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (CIV) dar.

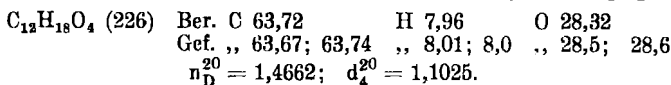
Die Filtrate des festen Diacetats vom Schmp. 66° sind ebenfalls noch Diacetate der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ und stellen wahrscheinlich Gemische verschiedener Isomerer dar. Sie wurden noch nicht näher untersucht.

7,8-Diacetoxy-bicyclo-[0,2,4]-octan (XVIII)

34 g 7,8-Diacetoxy-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) wurden mit 10 g Palladiumcalciumcarbonat (1proz.) in 300 ccm Methanol mit Wasserstoff geschüttelt. Die für 2 Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge (7200 statt 7000 ccm) wurde rasch (in 30 bis 40 Minuten) aufgenommen. Es wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und das erhaltene farblose Öl (34 g) i. V. destilliert.

- | | | | |
|--------------|------|--------------|---------------------------------|
| 1. Fraktion: | 5 g | farbloses Öl | Sdp. _{1,5} = 120°—124° |
| 2. „ | 26 g | „ „ | Sdp. _{1,0} = 116°. |

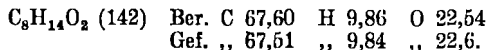
Die zweite Fraktion wurde nochmals destilliert, wobei sie fast restlos bei 0,4 mm und 105° als angenehm esterartig riechende, farblose Flüssigkeit überging.



Verseifungszahl Ber. 496, Gef. 501.

7,8-Dioxy-bicyclo-[0,2,4]-octan (XIX)

69 g 7,8-Diacetoxy-bicyclo-[0,2,4]-octan wurden mit 80 ccm 3proz. methylalkoholischer Salzsäure unter Rückfluß eine Stunde gekocht. Hierauf wurde das entstandene Methylacetat und das Methanol abdestilliert. Es blieben 43 g fast farbloser Rückstand vom Schmp. 140° (S. 135°). Aus viel Benzol umkristallisiert wurden glitzernde Blättchen vom Schmp. 142° erhalten.



cis-Hexahydrophthalsäure. 3 g des Glykols $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ wurden in 30 ccm Salpetersäure (1,4) gelöst; die Lösung erwärmte sich von selbst und es ging eine heftige NO_2 -Entwicklung vor sich. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der NO_2 -Entwicklung wurde die Reaktion zu Ende geführt. Es wurde nun mit 30 ccm Wasser verdünnt und die Kristalle, die sich schon aus der Salpetersäure abgeschieden hatten, abgesaugt. 2 g vom Schmp. 180° (S. 170°). Aus 16 ccm Wasser umkristallisiert, wurden farblose Prismen vom Schmp. 190—191° (Zers.) erhalten.

$C_8H_{12}O_4$ (172)	Ber. C 55,81	H 6,98	O 37,21
	Gef. „ 55,63	„ 7,13	„ 37,2.

Mischschmelzpunkt mit *cis*-Hexahydrophthalsäure zeigte keine Depression.

Hexahydro-o-phthalaldehyd. 14,2 g 7,8-Dioxy-bicyclo-[0,2,4]-octan wurden in 500 ccm trockenem Benzol gelöst und bei Raumtemperatur unter gutem Rühren 45 g Bleitetraacetat langsam zugegeben. Das Bleitetraacetat wurde allmählich verbraucht. Nach dem Stehen über Nacht wurde das gebildete Bleiacetat abgesaugt und das Benzol i. V. abdestilliert. Es hinterblieb ein dickes, farbloses, stechend riechendes Öl, das i. V. destilliert wurde.

1. Fraktion: 1,5 g farbloses Öl	Sdp. ₃ .. 85—91°
2. „ 3,5 g „ „	Sdp. ₃ .. 92—94°
3. „ 2,5 g „ „	Sdp. ₃ .. 95—120°.

Die 2. Fraktion wurde sofort zur Analyse gegeben.

$C_8H_{12}O_2$ (140)	Ber. C 68,57	H 8,57	O 22,86
	Gef. „ 68,02	„ 8,58	„ 23,1.

Die Substanz gibt eine Bisulfitverbindung und beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen Silberspiegel. Nach eintägigem Stehen war das Analysenprodukt zu einer glasklaren Masse erstarrt. Mit Semicarbazid und p-Nitrophenylhydrazin wurden kristallisierte Verbindungen erhalten, die aber nicht die erwarteten Derivate darstellen und die noch näher untersucht werden müssen.

Durch Oxydation der monomeren oder polymeren Verbindung erhält man in quantitativer Ausbeute *cis*-Hexahydro-o-phthalsäure.

Phenylglykoldimethyläther aus 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4)

Zu 1000 ccm Methanol wurden unter Rühren bei 30° 100 g $C_8H_8Cl_2$ getropft und durch Kühlung dafür gesorgt, daß die Temperatur von 30° nicht überschritten wurde. Es entwich HCl. Nachdem alles Dichlorid eingetragen war, trat eine vorübergehende Rosafärbung der Lösung ein, die später in eine bräunliche Färbung überging. Es wurde noch einige Stunden bei 30° und Raumtemperatur (20°) stehen gelassen und schließlich zum Sieden erhitzt unter gleichzeitigem Abdestillieren der größten Menge des Methanols. Der Rückstand (aus zwei Schichten bestehend) wurde in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 90 g eines bräunlichen Öls, die i. V. destilliert wurden. Nach einem kleinen Vorlauf gingen 70 g bei 1,5 mm und 59—61° als farbloses Öl über, der Rest verharzte. Die 70 g wurden nochmals destilliert und gingen zum größten Teil bei 1 mm und 55—56° über. Die Analyse ergab, daß das Reaktionsprodukt noch chlorhaltig war.

Auch durch öftere Destillation wurde kein chlorfreies Destillat erhalten. Da durch Versuche festgestellt war, daß der entstandene Äther sich nicht hydrieren ließ und nur geringe Mengen Wasserstoff aufnahm (kaum $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ der für eine Doppelbindung berechneten Menge), so wurde versucht, das Chlor mit katalytisch erregtem Wasserstoff herauszunehmen. Zu diesem Zweck wurden 60 g des Reaktionsproduktes mit 20 g Pd — $CaCl_2$ und einer Lösung von 5 g KOH in 5 ccm Wasser + 300 ccm Methanol mit Wasserstoff geschüttelt. Nach Aufnahme von rund 2000 ccm blieb die Hydrierung stehen. Es wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und 58 g eines farblosen Öles erhalten, das sich bei der Prüfung halogenfrei erwies. Es wurde i. V. destilliert und ging zum größten Teil bei 9 mm und 90° über. Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, Sdp.₁₂ 94°.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166)	Ber. C 72,29	H 8,43	O 19,28	OCH_3 37,75
	Gef. „ 72,18;	„ 8,54;	„ 19,1;	„ 35,8;
	„ „ 72,12	„ 8,40	„ 19,2	„ 34,6
	$n_D^{20} = 1,4941$; $d_4^{20} = 1,0082$.			

Die Konstanten stimmten mit einem durch Methylieren von Phenylglykol erhaltenen Phenylglykoldimethyläther praktisch überein.

Bei der Oxydation des Dimethyläthers entstand in sehr guter Ausbeute *Benzoesäure*. 8 g Dimethyläther $C_{10}H_{14}O_2$ wurden in 500 ccm Wasser unter gutem Rühren bei 95° langsam mit 45 g K-Permanganat versetzt. Nachdem die Lösung gegen Permanganat beständig war, wurde vom Braunstein abgesaugt, mit heißem Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade eingengt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure entstand ein farbloser Kristallbrei, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 5 g. Schmp. 120°; aus Wasser umkristallisiert, farblose Blättchen, Schmp. 121–122°, auch im Gemisch mit Benzoesäure.

Auch mit anderen Alkoholen wie Äthylalkohol oder Butylalkohol sowie auch mit höheren Alkoholen reagiert das Dichlorid wie auch das Dibromid in analoger Weise. Doch verlaufen die Reaktionen uneinheitlicher als beim Methylalkohol; aber es entstehen auch hier die aromatischen Diäther, wenn auch in geringerer Ausbeute.

Styrylacetat aus 7,8-Dihalogen-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4)

Ein Gemisch von 50 g $C_8H_8Cl_2$ und 150 ccm Eisessig wurde 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt; es entwichen Ströme von HCl. Der Eisessig wurde i. V. abdestilliert und als Rückstand ein dunkles Öl (52 g) erhalten, das weiter i. V. destilliert wurde.

1. Fraktion: 4 g farbloses Öl Sdp.₁ = 50°–80°
2. „ 30 g „ „ Sdp.₁ = 80°.

Trotz Erhöhung der Badtemperatur von 145 auf 180° ging nichts mehr über. Erst bei 180–220° Badtemperatur gingen noch etwa 3 g gelbes Öl vom Sdp.₁ 90–105° über. Im Kolben blieben 12 g Harz zurück (wahrscheinlich festes dimeres Dichlorid $C_{16}H_{16}Cl_4$ enthaltend).

Die 2. Fraktion wurde nochmals destilliert und ging dabei fast restlos wieder bei 1 mm und 80° über. Sie enthielt noch 1,5% Chlor.

Trotz nochmaliger Destillation ließ sich das Chlor nicht entfernen. Auch bei verschiedenen anderen Versuchen enthielt das Reaktionsprodukt stets Chlor. Von einem nur 1% Chlor enthaltenden Produkt vom Sdp.₁₄ 118–120° wurden die Dichte und der Brechungsindex bestimmt:

$$d_4^{20} = 1,0739; \quad n_D^{20} = 1,5512.$$

$$\text{Styrylacetat: } d_4^{20} = 1,0658; \quad n_D^{20} = 1,5494; \quad \text{Sdp.}_{12,5} = 121^\circ.$$

In Anbetracht des geringen Chlorgehaltes stehen die Konstanten mit den in der Literatur angegebenen in befriedigender Übereinstimmung.

Daß in der Tat Styrylacetat vorlag, wurde durch das Ergebnis der Hydrierung bewiesen.

26 g eines etwa 3% Chlor enthaltenden Präparates vom Sdp._{1,5} 82–84° wurden mit 10 g Palladium-Calciumcarbonat und 250 ccm Methanol mit Wasserstoff geschüttelt. In etwa 35 Minuten war die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge (4000 statt 3850 ccm) aufgenommen. Doch ging die Aufnahme von H_2 noch weiter, wahrscheinlich zur Herausnahme des wenigen Chlors. Nach 130 Minuten und der Aufnahme von insgesamt 4500 ccm H_2 war sie zum Stillstand gekommen. In der

üblichen Weise aufgearbeitet, wurden 23 g eines gelblichen Öles erhalten, die i. V. destilliert wurden. Nach einem kurzen Vorlauf ging die Hauptmenge (18 g) bei 1 mm und 80° als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit über.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164)	Ber. C 73,13	H 7,32	O 19,51
	Gef. „ 73,03	„ 7,62	„ 19,7
	$d_4^{20} = 1,0765$.		

Den Eigenschaften nach β -Phenyläthylacetat.

3 g des Acetates wurden mit methylalkoholischer NaOH verseift und aus den erhaltenen 2 g nach β -Phenyläthylalkohol riechendem Verseifungsprodukt mittels Phenylcyanat das *Phenylurethan* hergestellt. Es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Ligroin (farblose Nadeln) bei 81°. Mischschmelzpunkt mit dem Phenylurethan des β -Phenyläthylalkohols zeigte keine Depression.

Einwirkung von Natriummethylat auf 7,8-Dichlor- bzw. 7,8-Dibrombicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4)

Ganz anders als die Einwirkung von Methanol allein verlief die Einwirkung von Natriummethylat in Methanol auf das 7,8-Dihalogenbicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4). Es bedurfte vieler Versuche, um den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären, besonders auch deshalb, weil die erhaltenen Äther stets halogenhaltig waren und durch noch so häufige Destillation vom Halogen nicht ganz befreit werden konnten. Infolgedessen stimmten natürlich auch die Analysen nicht genau auf die berechneten Werte. Ebenso können die anderen Konstanten wie Dichte und Brechungsindex keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. Bei weiterer Arbeit dürfte es jedoch auch gelingen, die ganz reinen Diäther zu gewinnen.

Zu einer Lösung von 50 g Natrium in 800 cem Methanol ließ man bei 0–5° 175 g des Dichlorids $C_8H_8Cl_2$ laufen. Das alsbald sich durch Abscheidung von Chlornatrium trübende Reaktionsgemisch ließ man 2 Stunden unter Kühlung stehen und dann die Temperatur auf Raumtemperatur steigen. Nach einigen Stunden wurde es noch 3 Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch mit Äther und Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Ätherlösung hinterblieben 160 g eines gelblichen Öles. Nach mehrmaligem Fraktionieren i. V. ging die Hauptmenge bei 8 mm und 80° als farblose angenehm riechende Flüssigkeit über.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166)	Ber. C 72,29	H 8,43	O 19,28	OCH_3 37,75
	Gef. „ 71,80;	„ 8,30;	„ 17,6;	„ 34,6;
	„ „ 72,01	„ 8,21	„ 17,8	„ 33,7
	$n_D^{20} = 1,0588$; $d_4^{20} = 1,0206$.			

Der Chorgehalt betrug 2,5%. Auch aus dem Dibromid $C_8H_8Br_2$ wurde in ähnlicher Weise der Dimethyläther erhalten.

1-Methoxy-1-methoxymethylcycloheptan (XXXIV)

Die Hydrierergebnisse des zuletzt erhaltenen Dimethyläthers $C_{10}H_{14}O_2$ waren mit der zunächst angenommenen Bicyclo-octadien-Formel nicht in Einklang zu bringen, da bei den vielen Hydrierversuchen mehr als die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Manchmal blieb die Aufnahme auch bei 2 Doppel-

bindungen stehen. Doch wurde auch die für 3 Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge öfter aufgenommen. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens lag vielleicht darin, daß die Ausgangsstoffe noch chlorhaltig waren und dadurch der Katalysator unwirksam wurde. Jedenfalls spricht die Tatsache, daß die aufgenommene Wasserstoffmenge stets näher an der für 3 Doppelbindungen berechneten lag, dafür, daß auch wirklich 3 Mol Wasserstoff aufgenommen werden müssen. Dabei wurde festgestellt, daß das dritte Mol Wasserstoff schwerer aufgenommen wurde als die zwei ersten.

33 g eines mehrmals destillierten Präparates vom Sdp. $94^{\circ}/13$ mm wurden mit 15 g Pd — CaCO_3 und 300 ccm Methanol in der Ente mit Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierung ging in den ersten $\frac{2}{3}$ rasch und gleichmäßig, im letzten Drittel langsamer. In 18 Minuten wurden 4700 ccm, in 36 Minuten 9700, in 70 Minuten 13700 und in 130 Minuten 14400 ccm H_2 aufgenommen. Das sind 3 Mol. Es wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und 32 g eines gelblichen Öles als Rückstand erhalten, das i. V. destilliert wurde; dabei ging der größte Teil bei 1,5 mm und 66 bis 68° über. Der Siedepunkt des reinen Produktes lag bei 1 mm und 65° .

$\cdot \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (172)	Ber. C 69,77	H 11,63	O 18,6	OCH_3 36,05
	Gef. „ 69,64;	„ 11,67;	„ 18,5;	„ 35,3;
	69,77	11,50	18,4	33,9
	$n_D^{20} = 1,4530$; $d_4^{20} = 0,9480$.			

Bei Atmosphärendruck destillierte der Äther nicht ganz ohne Zersetzung bei 196 — 198° (etwa zu niedrige Methoxylwerte infolge Abspaltung von etwas Methylalkohol).

Da beim Hydrieren unter gewöhnlichem Druck die Hydrierung häufig schon vor der Aufnahme von 2 Mol H_2 aufhörte, so wurde der Dimethyläther auch unter Druck hydriert und zwar unter Zusatz von etwas Alkali, um das in dem Diäther stets vorhandene Chlor unschädlich zu machen. 100 g Dimethyläther $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ wurden in 400 ccm Methanol gelöst und nach Zugabe von 10 g Raney-Nickel und 5 g Kaliumhydroxyd in einem Schüttelautoklaven unter 100 at H_2 bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach Aufnahme von 3 Mol H_2 kam die Hydrierung zum Stillstand. Es wurde entspannt, der Katalysator abgesaugt und aus dem Filtrat das Methanol abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurden 100 g eines gelblichen Öles erhalten, das i. V. destilliert wurde. Nach einem kurzen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 9 mm und 77° als farblose Flüssigkeit über.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (172)	Ber. C 69,77	H 11,63	O 18,6	OCH_3 36,05
	Gef. „ 69,89	„ 11,56	„ 18,6	„ 36,4
	$n_D^{20} = 1,4539$; $d_4^{20} = 0,9472$.			

Das Analysenprodukt war 3mal i. V. destilliert; Sdp.₁₀ 80° ; Sdp.₁₃ 88° . Gegen Brom war es gesättigt.

Cycloheptylaldehyd (XXXV)

Man kann diesen Aldehyd aus dem gesättigten Äther $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ sowohl durch Behandeln mit konz. Salzsäure als auch mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration gewinnen. Dabei ist es ratsam, mit der Schwefelsäure-Konzentration nicht über 60 % zu gehen, da sonst leicht Verharzung eintritt. Je nach der Konzentration der Säure er-

hält man neben flüssigem mehr oder weniger trimeren Aldehyd. Auch die Temperatur ist hierbei zu beachten; bei höheren Konzentrationen arbeitet man zweckmäßig bei tieferen Temperaturen, zwischen 0 und 25°, während man bei geringeren Konzentrationen, z. B. 20%, bis auf 90–95° erhitzen kann.

In 250 g 50proz. Schwefelsäure trug man bei 10–25° unter gutem Rühren 50 g des gesättigten Äthers $C_{10}H_{20}O_2$ ein. Nach etwa 4 Stunden hatten sich reichlich farblose Nadeln abgeschieden, die nach dem Abkühlen und längeren Stehen in Eis abgesaugt wurden. Ausbeute 11 g prächtige farblose Nadeln, Schmp. 110° (S. 105°). Aus Eisessig umkristallisiert; Schmp. 112° (S. 108°).

$(C_8H_{14}O)_3$ (378)	Ber. C 76,19	H 11,11	O 12,7	Mol.-Gew. (Benzol)	376
	Gef. ... 76,21	„ 11,06	„ 13,0	„ „ „	338.

In Äther, Aceton, Ligroin leicht löslich, schwerer in Alkohol und Eisessig.

Das Filtrat von der festen Verbindung wurde mit Wasserdampf destilliert, das übergegangene Öl in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieben 22 g eines gelblichen Öles, das i. V. destilliert wurde.

1. Fraktion:	3 g farblose Flüssigkeit	Sdp. ₈ = 58–60°
2. „	14 g „ „	Sdp. ₈ = 61–65°
3. „	1 g „ „	Sdp. ₈ = 68–82°.

Zurück blieb ein öliger Rückstand, der zum größten Teil aus trimerem Aldehyd besteht.

Die 2. Fraktion wurde nochmals destilliert und ging dann beinahe restlos bei 8 mm zwischen 60 und 62° über.

$C_8H_{14}O$ (126)	Ber. C 76,19	H 11,11	O 12,7
	Gef. „ 75,89	„ 11,03	„ 13,2.

Die Verbindung gibt eine Bisulfitverbindung, reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung, gibt ein Semicarbazon, ist also ein Aldehyd.

Semicarbazon. 1 g des Aldehyds, 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1 g Kaliumacetat wurden in wäßrig-methanolischer Lösung einige Zeit zum Sieden erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich farblose Blättchen (1,2 g) vom Schmp. 155–156° ab. In Methanol leicht löslich, in Benzol und Ligroin schwerer. Aus Benzol umkristallisiert, farblose, glitzernde Nadeln, Schmp. 155–156°.

$C_9H_{17}ON_3$ (183)	Ber. C 59,02	H 9,29	N 22,95	O 8,74
	Gef. „ 59,44	„ 9,29	„ 21,08	„ 9,5.

Der Schmelzpunkt stimmt mit dem für das Semicarbazon des Cycloheptylaldehyds angegebenen³¹⁾ überein.

Daß der trimere Aldehyd ein Trimeres des Suberanaldehyds ist, wurde durch seine Oxydation zur *Pinelinsäure* bewiesen. Zu 30 ccm HNO_3 (D 1,4), die auf dem Wasserbad erhitzt wurden, wurden 2 g des Trimeren in kleinen Anteilen gegeben und jedes Mal gewartet, bis die heftige NO_2 -Entwicklung nachließ. Die Salpetersäure wurde nach Beendigung der Oxydation mehrmals mit Wasser abgedampft. Zurück blieb

³¹⁾ A. 345, 149 (1906).

nach dem Erkalten ein Kristallbrei, der auf Ton gegeben und mit wenig Wasser angefeuchtet wurde. Ausbeute 0,8 g farblose Kristalle, Schmp. 100°.

$C_7H_{12}O_4$ (160) Ber. C 52,50 H 7,50 O 40,0
Gef. „ 52,02 „ 7,60 „ 40,1.

0,1 g verbrauchen: 12,48 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH.

Äquiv.-Gew. Ber. 80 Gef. 80,1.

Mit Pimelinsäure gab die Säure keine Schmelzpunktserniedrigung.

Oxydation des Suberanaldehyds zur Cycloheptylcarbonsäure

6 g monomerer Aldehyd wurden in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt, und unter gutem Rühren bei 20—25° 5,5 g Permanganat langsam eingetragen; mit dem jedesmaligen Eintragen wurde solange gewartet, bis die Permanganatfarbe verschwunden war. Nach etwa 2 Stunden war die Oxydation beendet. Es wurde nun mit Bisulfit und Schwefelsäure der Braunstein gelöst, das entstandene Öl ausgeäthert und dem Äther mit verdünnter Natronlauge die Säure entzogen. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das ausgefallene Öl mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 5 g gelbliches Öl. I. V. destilliert, farbloses Öl von fruchtartigem Geruch Sdp.₈ 130—131°, Sdp.₁ 103—104°.

$C_8H_{14}O_2$ (142) Ber. C 67,60 H 9,86 O 22,54
Gef. „ 67,85 „ 9,59 „ 22,8.

1 g verbrauchen: 70,3 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH.

Äquiv.-Gew. Ber. 142 Gef. 142.

$n_D^{20} = 1,4753$; $d_4^{20} = 1,0423$.

Die Dichte und der Brechungsindex sind zwar etwas verschieden von den in der Literatur angegebenen Werten, doch ist die Säure $C_8H_{14}O_2$ ohne Zweifel die Cycloheptylcarbonsäure. Sie wurde übrigens noch durch ihr Amid identifiziert.

Cycloheptylcarbonsäureamid. 5 g der Säure wurden mit Thionylchlorid in das Säurechlorid und dieses sofort mit 20 ccm 20proz. Ammoniak ins Amid übergeführt. Es wurden 3 g gelbliches Kristallpulver erhalten. Aus einem Gemisch von Benzol und wenig Methanol oder besser aus Chlorbenzol umkristallisiert, wurden perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 195° erhalten.

$C_8H_{13}ON$ (141) Ber. C 68,08 H 10,64 O 11,35 N 9,93
Gef. „ 68,11 „ 10,73 „ 11,5 „ 9,58.

Mischschmelzpunkt mit einem synthetisch hergestellten Amid vom Schmp. 195°³²⁾ ohne Depression.

Erwähnenswert wäre auch die Beobachtung, daß der Cycloheptylaldehyd bei längerem Stehen außer in das Trimere, — wohl infolge von Autoxydation — auch in die Cycloheptylcarbonsäure übergeht. Als die Vorläufe (30 g) verschiedener Suberan-

³²⁾ B. 31, 2504 (1898).

aldehyd-Destillationen nochmals bei gew. Druck über eine kleine Glasfüllkörperkolonne destilliert wurden, wurde neben Suberanaldehyd (11 g), der bei etwa 190° überging, eine bei 253° und 759 mm Druck siedende Fraktion erhalten, die auf Grund der Analyse und ihrer sonstigen Eigenschaften sich als Cycloheptylcarbonsäure erwies. (C 67,45 H 9,57 O 22,4).

Schließlich sei noch ein Versuch zur Herstellung von Suberanaldehyd mit 20proz. Schwefelsäure erwähnt.

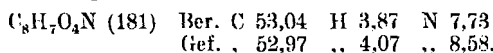
60 g des gesättigten Dimethyläthers $C_{10}H_{20}O_2$ wurden mit 200 ccm 20proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad unter gutem Rühren $\frac{1}{4}$ Stunde auf 90—95° erwärmt. Man destillierte mit Wasserdampf, nahm das übergegangene Öl mit Äther auf, trocknete die Ätherlösung und destillierte den Äther ab. Der Rückstand, 45 g farbloses Öl, wurde i. V. destilliert. 37 g gingen bei 8 mm zwischen 58 und 65° über. Zur Reinigung nochmals destilliert, Sdp.₈ 61—62°, Sdp.₇₅₇ 187°.

Beim Stehen unter Luftabschluß tritt bald Polymerisation ein, besonders bei reinen Präparaten, die über die Bisulfitverbindung erhalten wurden. Aus Aceton kristallisiert der trimere Aldehyd in prachtvollen farblosen, prismatischen Nadeln, Schmp. 112—113° (C 76,30, H 11,35, O 12,5, Mol.-Gew. 353).

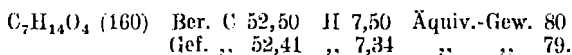
Oxydation von 1-Methoxy-1-methoxymethyl-cycloheptan

16,8 g Substanz werden langsam in 160 ccm auf 60° erwärmte Salpetersäure (d = 1,4) eingetragen, wobei die Temperatur unter heftiger Stickstoffdioxidentwicklung auf 70° ansteigt. Nach beendeter Reaktion wird auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Wasser versetzt und zur Trockne verdampft. Er wird in Äther gelöst und die Ätherlösung mit 5proz. Natronlauge ausgezogen. Die alkalische Lösung wird angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterbleiben 10,4 g gelbliches Kristallpulver, das zweimal aus Benzol umkristallisiert, bei 105° (trübe Schmelze) schmilzt.

4,2 g der erhaltenen Abbausäuren werden mit 25 ccm Methanol und 5 ccm konz. Schwefelsäure verestert und der erhaltene Ester aus Ligroin umkristallisiert. Daraus 0,3 g farblose Kristalle vom Schmp. 96—98°, die im Gemisch mit *p*-Nitro-benzoesäure-methylester keine Schmelzpunktserniedrigung geben.



Die Mutterlauge des Veresterungsproduktes wird vom Ligroin befreit und der Rückstand mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wird die ausgeschiedene Säure in Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers i. V. destilliert. Die erhaltenen Kristalle schmelzen nunmehr scharf bei 104—105° und geben im Gemisch mit *Pimelinsäure* keine Schmelzpunktsdepression.



Die Bildung von *p*-N trobenzoesäure rührt von einer geringen Beimengung von Phenylglykoldimethyläther her, der sich auch bei der Einwirkung von Natrium-methylat auf das 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) in geringer Menge gebildet hatte.

Dichlorid $C_8H_8Cl_2$ und Benzopersäure (XXXVI)

Ein Gemisch von 90 g Dichlorid und 1230 ccm einer 6,4proz. Benzopersäurelösung in Chloroform wurde zunächst unter Eiskühlung einige Stunden und dann bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Nach dieser Zeit war die Benzopersäure verbraucht. Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Natronlauge

und Wasser ausgeschüttelt, die Chloroformlösung mit Chlorealcium getrocknet und das Chloroform auf dem Wasserbad abdestilliert. Es hinterblieben 88 g eines gelben Öles, das i. V. destilliert wurde:

1. Fraktion: 10 g gelbliches Öl Sdp._{0,05} = 60–80°
2. „ 27 g „ „ Sdp._{0,08} = 81–85°
3. „ 37 g „ „ Sdp._{0,05} = 93–95°.

Die 2. und 3. Fraktion, die teilweise erstarrten, wurden abgesaugt, wobei 23 g farblose Kristalle vom Schmp. 68° erhalten wurden, die nach dem Umkristallisieren aus Äther bei 74–75° (S. 72°) schmolzen.

$C_8H_8OCl_2$ (191)	Ber. C 50,26	H 4,19	O 8,38	Cl 37,17
Gef. „	50,01	„ 4,57	„ 8,8	„ 36,7.

Das Filtrat der 2. und 3. Fraktion (36 g) wurde nochmals i. V. destilliert, wobei die Hauptmenge bei 96–100°/0,2 mm als fast farbloses Öl überging.

$C_8H_8OCl_2$ (191)	Ber. C 50,26	H 4,19	O 8,38	Cl 37,17
Gef. „	50,25	„ 4,29	„ 8,3	„ 36,8
	$n_D^{20} = 1,5393.$			

Auch der flüssige Anteil ist ein wohl raumisomeres Oxyd.

Hydrierung des Oxyds $C_8H_8OCl_2$ (XXXVII oder XXXVIII)

9 g Oxyd vom Schmp. 74° wurden in 100 ccm Diisopropyläther gelöst und mit 5 g aushydriertem Palladium-Calciumcarbonat mit Wasserstoff geschüttelt. In 10 Minuten war die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge (1120 ccm) aufgenommen; nun wurde die Aufnahme langsamer, nach etwa 5 Stunden war sie zum Stillstand gekommen. Insgesamt betrug die Aufnahme 2210 ccm statt 2260 ccm für 2 H_2 . Der Katalysator wurde abgesaugt und der Isopropyläther abdestilliert; dabei blieb ein farbloses Öl, das allmählich durchkristallisierte. Auf Ton abgepreßt, blieben 7 g farblose Kristalle von nicht scharfem Schmp. 77° zurück. Aus Petroläther umkristallisiert 6 g farblose Nadeln vom Schmp. 79° (Sdp. 75°).

$C_8H_{12}OCl_2$ (195)	Ber. C 49,23	H 6,15	O 8,21	Cl 36,41
Gef. „	49,11;	„ 6,28;	„ 9,0;	„ 35,9;
„ „	49,36	„ 6,12	„ 8,5	„ 36,4.

Oxyd $C_8H_8OCl_2$ und Methanol

9 g des Oxyds $C_8H_8OCl_2$ wurden mit 50 ccm Methanol erwärmt, wobei heftiges Aufkochen erfolgte. Es wurde noch 1 Stunde auf dem Wasserbad weiter erwärmt und das Reaktionsgemisch wie üblich aufgearbeitet. Es hinterblieben 7,5 g eines fast farblosen Öles, das i. V. destilliert wurde. Bei 169–170° und 13 mm ging fast alles als farbloses Öl über, das allmählich durchkristallisiert. Aus Petroläther umkristallisiert wurden langgestreckte flache Prismen vom Schmp. 80–81° (Sdp. 77°) erhalten.

$C_9H_{12}O_2Cl_2$ (223)	Ber. C 48,43	H 5,38	O 14,35	Cl 31,84	OCH_3 13,9
Gef. „	48,21;	„ 5,45;	„ 15,3;	„ 31,4;	„ 12,9
„ „	48,0	„ 5,41	„ 14,9	„ 31,8.	

Dibromid $C_8H_8Br_2$ und Benzopersäure

In eine Lösung von 50 g Benzopersäure in 575 ccm Chloroform wurden 50 g $C_8H_8Br_2$ (frisch destilliert) eingetragen und das Gemisch ohne Kühlung stehen gelassen. Die Temperatur stieg dabei auf 31°. Nach etwa 20stündigem Stehen wurde wie oben beim Dichlorid beschrieben, aufgearbeitet und hierbei ein oranges Öl (52 g) erhalten, das allmählich durchkristallisierte. Die Kristallmasse wurde mit Ligroin verrieben,

abgesaugt und mit Ligroin gewaschen (22 g). Aus Ligroin umkristallisiert 14 g farblose prismatische Nadeln, Schmp. 88° (Sdp. 85°).

$C_8H_8OBr_2$ (280)	Ber. C 34,29	H 2,86	O 5,71	Br 57,14
	Gef. „ 34,35;	„ 3 10;	„ 6,3;	„ 56,6
	„ „ 34,03	„ 2,94	„ 6,1	„ 56,5.

Addukt aus Cyclooctatetraen und Maleinsäureanhydrid (XXXIX)

a) 10,4 g Cyclooctatetraen und 10 g Maleinsäureanhydrid wurden während 30 Minuten auf 165—170° erhitzt, die erhaltenen Kristalle gepulvert und mit Äther gewaschen. Ausbeute 19,6 g, Schmp. 164 bis 166°. Nach der Sublimation i. Hochv. bei 0,1 mm und 160° wurden reinweiße Kristalle erhalten, die bei 167—168° schmolzen.

$C_{12}H_{10}O_3$ (202)	Ber. C 71,45	H 4,96
	Gef. „ 71,11	„ 4,94.

b) 250 g Cyclooctatetraen wurden zu einer kochenden Lösung von 250 g Maleinsäureanhydrid in 500 ccm wasserfreiem o-Dichlorbenzol zutropfen gelassen und 1 Stunde bei 160—170° gehalten. Nach dem Erkalten wurden die fast völlig reinen Kristalle abgesaugt und mit Äther vom Dichlorbenzol befreit. Ausbeute 425 g Addukt. Schmp. 166 bis 167°.

Addukt aus Cyclooctatetraen und Acrylsäure (XL)

Eine Mischung von 15 g Cyclooctatetraen und 15 g Acrylsäure wurde in Bombenrohr 5 Stunden auf 180—200° erhitzt und das erhaltene Harz in Methanol gelöst, filtriert und der methanolische Rückstand aus einem Claisenkolben fraktioniert destilliert.

Die Fraktion, die bei 150—170° (12 mm) destillierte, erstarrte in kurzer Zeit zu Kristallen. Ausbeute 7,4 g. Durch Kristallisation aus Ligroin und dann aus Wasser wurden reinweiße Kristalle erhalten, die bei 112 bis 113° schmolzen.

$C_{11}H_{12}O_2$	Ber. C 75,2	H 6,84	Äquiv.-Gew. 176
	Gef. „ 74,89	„ 6,82	„ „ 178.

Methylester. 2 g Säure wurden mit 20 ccm Methanol und 2 ccm konz. Schwefelsäure eine Stunde gekocht, dann mit Äther verdünnt und mit Wasser neutral gewaschen. Der Ätherrückstand destillierte unter 12 mm bei 135—140° (Luftbad). Ausbeute: 2 g. Leicht bewegliches farbloses Öl.

Tetrahydrosäure (XLI)

10 g Palladium-Tierkohle (2 %) wurden in etwa 20 ccm Wasser mit Wasserstoff vorbehandelt, eine Lösung von 20 g Acryladdukt in 40 ccm Wasser und 4 g Kalilauge zugegeben und in der Ente hydriert. Die Aufnahme des Wasserstoffs ging sehr rasch vor sich und blieb nach einem Verbrauch von 5600 ccm — für 2 H₂ ber. 5480 — stehen. Nach dem Filtrieren des Kontaktes wurde die Lösung angesäuert, wobei Kristalle ausfielen, die bei 85—86° schmolzen. Ausbeute: 18,6 g.

$C_{11}H_{16}O_2$ (180)	Ber. C 73,50	H 8,90	Äquiv.-Gew. 180
	Gef. „ 73,22	„ 8,91	„ „ 176,3.

Umsetzung der „Tetrahydrosäure“ mit Stickstoffwasserstoffsäure (XLII)

18 g Substanz wurden in 300 ccm Benzol und 100 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und langsam mit 50 ccm einer 10proz. Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol bei 35–40° tropfenweise versetzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurde mit Wasserdampf das Benzol abgetrieben, der Rückstand mit 320 ccm 35proz. Natronlauge alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand bei 16 mm und 92–111° destilliert. Das reine Produkt zeigte nach nochmaliger Destillation einen Sdp.₁₆ 110–111°. Ausbeute 11,2 g = 75 % d. Th. Aminartig riechendes, leicht bewegliches Öl.

0,75 g des eben erhaltenen Amins wurden mit 1 ccm Benzoylchlorid in 10 ccm Benzol und 1 ccm Pyridin in die *Benzoylverbindung* übergeführt, die bei 162–163° schmolz.

$C_{17}H_{21}ON$ (255)	Ber. C 80,0	H 8,24	N 5,49
	Gef. „ 79,90	„ 8,51	„ 4,49.

Überführung des Amins in den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (XLIII)

35 g des Amins wurden auf dem Wasserbade mit einer n/1-Phosphorsäure (230 ccm) eingedampft und die weiße Kristallmasse bei Wasserbadtemperatur i. V. getrocknet. Die trockene Kristallmasse wurde in eine Retorte gefüllt und bei 10 mm und 260–280° erhitzt. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Der Ätherrückstand destillierte bei 30 mm und 80–82° rückstandsfrei über. Ausbeute 12,5 g, 43 % d. Th.

$C_{10}H_{14}$ (134)	Ber. C 89,55	H 10,45	J-Zahl 189	Hydr.-Zahl 170
	Gef. „ 88,90	„ 10,64	„ 183	„ „ 184.

Hydrierung des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{14}$ (XLIV)

0,5 g Palladium-Tierkohle (3proz.) wurden in 2 ccm Eisessig in der Schüttelente mit Wasserstoff behandelt, mit einer Lösung von 1 g Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ in 6 ccm Eisessig versetzt und hydriert. Die Hydrierung war in wenigen Minuten beendet. Die Aufnahme betrug 170 anstatt 167 ccm Wasserstoff. Nun wurde mit Äther verdünnt, filtriert, mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wieder mit Wasser neutral gewaschen und der Rückstand bei 16 mm und 100° (Bad) destilliert. Ausbeute 0,8 g.

$C_{10}H_{16}$ (136)	Ber. C 88,23	H 11,77
	Gef. „ 87,66	„ 11,83.

Umsetzung des Amins $C_{10}H_{17}N$ mit salpetriger Säure

2 g Amin wurden in 131 ccm n/10-Schwefelsäure gelöst und mit 0,92 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser gelöst, versetzt. Nun wurde langsam zum Kochen erhitzt und 8 Stunden gekocht. Dann wurden 25 ccm verd. Schwefelsäure bis zur deutlich kongosauren Reaktion zugesetzt und die Lösung mit Äther ausgezogen. Nach dem Waschen des Äthers wurde der Rückstand bei 10 mm und 120–150° (Bad) destilliert. Ausbeute 1,0 g Kristalle aus Ligroin vom Schmp. 138–140°.

$C_{10}H_{15}OH$ (152)	Ber. C 78,28	H 10,52
	Gef. „ 78,58	„ 10,49.

Addukte aus Cyclooctatetraen und Benzochinon(XLVu.XLVI)

1. Addukt vom Schmp. 141° (XLV)

Ein Gemisch von 31,2 g Cyclooctatetraen und 32,4 g Benzochinon in 150 ccm o-Dichlorbenzol wurde unter Zusatz von 0,1 g Hydrochinon 5 Stunden auf 140° erhitzt. Das o-Dichlorbenzol wurde i. V. abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Methanol oder Äthanol umkristallisiert. Dabei wurde das Kondensationsprodukt in Form gelber Nadeln vom Schmp. 141° erhalten.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212)	Ber. C 79,24	H 5,66
	Gef. „ 79,15	„ 5,79.

Umlagerung des Chinonaddukts vom Schmp. 141° in das vom Schmp. 133° (XLVI)

1 g Chinonaddukt vom Schmp. 141° wurde im Ölbade zwei Stunden auf 180—200° erhitzt und dann unter 3 mm Druck bei 230—250° übergetrieben. Ausbeute 0,8 g gelbes Harz, das durch Lösen in siedendem Benzol und Kristallisation aus diesem in weiße Nadeln vom Schmp. 133° verwandelt wurde. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial ergab starke Depression.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212)	Ber. C 79,24	H 5,66
	Gef. „ 78,97; 78,83	„ 5,76; 5,77.

2. Addukt vom Schmp. 132—133°

10,4 g Cyclooctatetraen und 10,8 g Benzochinon wurden drei Stunden bei 180—200° gehalten und dann das braune erhaltene Harz bei 10 mm Druck und 200—250° Luftbadtemperatur destilliert. Das goldgelbe Destillat kristallisierte aus Monochlorbenzol und ließ sich durch Umkristallisieren aus Wasser rein erhalten. Weiße Nadeln, die sich bei längerem Liegen an der Luft verfärben. Schmp. 132—133°.

$C_{14}H_{12}O_2$	Ber. C 79,24	H 5,66
	Gef. „ 78,83	„ 5,76.

Acetylverbindung. 3 g Substanz wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid zwei Stunden gekocht, die Lösung in Wasser gegossen und die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Die Kristalle lassen sich aus Methanol umkristallisieren und schmelzen dann bei 136—137°.

$C_{18}H_{16}O_4$ (296)	Ber. C 72,96	H 5,41
	Gef. „ 72,10; 72,79	„ 5,45; 5,71.

Dimethyläther. 10 g Benzochinonaddukt wurden in 200 ccm Wasser suspendiert und unter Rühren gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern 47,5 g Dimethylsulfat und 15,1 g Natronlauge in 45 ccm Wasser gelöst, zutropfen gelassen. Nun wurde eine Stunde gerührt und die gleiche Menge nochmals zugesetzt. Dann wurde noch bei 90° 30 Minuten gerührt, kalt mit Äther ausgezogen und die Ätherlösung nach dem Waschen und Trocknen vom Äther befreit. Der Rückstand wurde i. V. destilliert. Unter 16 mm Druck destillierten bei 180—200° (Bad) 9 g Dimethyläther über, die nach dem Kristallisieren aus Äther oder Methanol rein bei 105—106° schmolzen.

$C_{16}H_{16}O_2$ (240)	Ber. C 80,00	H 6,67	OCH_3 25,83
	Gef. „ 79,25; 80,11	„ 6,92; 6,95	„ 24,9; 24,5

3. Addukt (XLVII)

Ein Gemisch von 31,2 g Cyclooctatetraen und 16,2 g Benzochinon wurde in 100 ccm Benzol im Autoklaven unter 30 atü Stickstoff auf 140–150° 5 Stunden lang erhitzt. Die gebildeten, in Methanol sehr schwer löslichen Kristalle wurden aus Butanol mehrmals umkristallisiert. Daraus gelbe Prismen, die bei 225° schmelzen (Sintern von 215° an).

$C_{22}H_{20}O_2$ (316) Ber. C 83,54 H 6,33 O 10,13
Gef. Analysendaten verloren.

Hydrierung des Chinon-Addukts vom Schmp. 133°

2 g Palladium-Tierkohle (2proz.) wurden in der Schüttelente in 8 ccm Eisessig mit Wasserstoff vorbehandelt, eine Lösung von 3 g Substanz in 20 ccm Eisessig hinzugefügt und hydriert. Nach der Aufnahme von 690 ccm Wasserstoff (Ber. pro Doppelbindung 347 ccm) war die Hydrierung zum Stillstand gekommen. Nun wurde filtriert und der Kontakt mit Äther ausgewaschen. Die Ätherlösung wurde nunmehr mit Wasser und verd. Sodalösung gewaschen und nach dem Verdampfen des Äthers der Rückstand unter 1 mm Druck bei 180–200° (Bad) übergetrieben. Das Destillat kristallisiert aus Benzol. Schmp. 178–180°. Ausbeute 2,7 g.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216) Ber. C 77,78 H 7,40
Gef. „ 78,15 „ 7,94.

Hydrierung des Dimethyläthers

2 g Palladium-Tierkohle (2proz.) wurden in 10 ccm Methanol suspendiert und in der Schüttelente aushydriert. Dann wurden 2 g Dimethyläther, welche in 30 ccm Methanol gelöst waren, zugesetzt und hydriert. Die Aufnahme betrug 430 ccm Wasserstoff, berechnet 205 ccm pro Doppelbindung. Nach der beendeten Hydrierung wurde der Enteninhalt mit heißem Methanol in Lösung gebracht, filtriert und dann die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Ausbeute 1,5 g, Schmp. 119–120°.

$C_{16}H_{20}O_2$ (244) Ber. C 78,68 H 8,15 OCH_3 25,41
Gef. „ 78,24 „ 8,0 „ 25,6.

Addukt aus Cyclooctatetraen und Naphthochinon (XLVIII)

Eine Mischung von 158 g α -Naphthochinon, 104 g Cyclooctatetraen und 200 ccm Xylol wurde 7 Stunden zum Kochen erhitzt, das Reaktionsprodukt kalt abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Der Rückstand wurde aus Toluol kristallisiert. Unlöslicher Anteil: 25 g grünlich-gelbe Kristalle vom Schmp. 243–247°. Konstitution bisher nicht ermittelt. C 79,72, H 4,47, O 15,9.

Der aus der Toluollösung in der Kälte ausgeschiedene kristallisierte Anteil wurde mehrmals aus Äther umkristallisiert, sinterte bei 178° und schmolz bei 180–186°. Ausbeute 24,7 g. In der Mischprobe zeigte sich die Identität mit 1,4-Dioxynaphthalin (C 74,18, H 5,25, O 20,9).

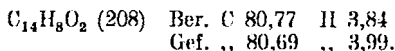
Das Filtrat dieser beiden Kristallfraktionen wurde durch Wasserdampfdestillation vom Lösungsmittel befreit, die Lösung mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit Luft ausgeblasen. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und neutral gewaschen. Ausbeute 100 g. Durch Lösen in der 10fachen Menge Benzol, Filtrieren und Einengen bis zur Kristallisation wurden 42 g einer hellgelben Kristallfraktion gewonnen, die bei 190–192° schmolz und nach dem Umkristallisieren aus der 10fachen Menge Eisessig rein war und den Schmp. 192° zeigte.

$C_{18}H_{12}O_2$ (260) Ber. C 83,08 H 4,62 O 12,31
Gef. „ 82,66 „ 4,88 „ 12,7.

Nach der Analyse und dem Verhalten ist diese Verbindung das um zwei Wasserstoffatome ärmere Oxydationsprodukt des eigentlichen Adduktes aus Naphthochinon und Cyclooctatetraen.

Thermische Zersetzung des Adduktes XLVIII

3 g Substanz wurden 4 Stunden auf 210—220° erhitzt, wobei sich etwas Sublimat bildete. Nun wurde i. Hochv. bei 220—230° sublimiert und das Sublimat aus Eisessig kristallisiert. Ausbeute 1,5 g. Nach nochmaliger Kristallisation aus Butanol schmolzen die Kristalle bei 278—280° und gaben im Gemisch mit *Anthrachinon* keine Schmelzpunktserniedrigung.



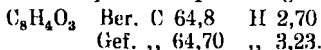
Anthrachinon entsteht auch unmittelbar, wenn man Cyclooctatetraen mit Naphthochinon ohne Lösungsmittel bei 200—220° kondensiert und anschließend i. Hochv. sublimiert.

Addukt aus Acetylendicarbonsäure und Cyclooctatetraen (XLIX)

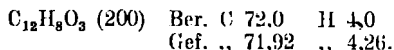
10,4 g Cyclooctatetraen und 17 g Acetylendicarbonsäurediäthylester wurden im Bombenrohr bei 160—170° 5 Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt aus drei Ansätzen wurde fraktioniert destilliert, wobei unter 2 mm Druck ein Vorlauf bis 110° abgenommen wurde, der noch unveränderten Ester enthielt und dann die Hauptfraktion von Sdp. 2 110—148°, die nach erneuter Destillation ein farbloses Öl vom Sdp. 2 138—145° lieferte.

10 g dieses Öles wurden mit einer Lösung von 10 cem 33proz. Natronlauge, 40 cem Wasser und 100 cem Methanol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann das Methanol abdestilliert und nach dem Ansäuern mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand kristallisierte und wurde durch Anreiben mit durch Kohlensäure gekühltem Äther gewaschen und abgesaugt (F.). Ausbeute 1 g. Schmp. 196—200° unter Aufschäumen; die Verbindung gab mit Resorein und Chlorzink erhitzt Fluoreszenzreaktion, das Äquivalentgewicht wurde zu 82 ermittelt, während für *Phthalsäure* 83 sich berechnet.

Zur Identifizierung wurden 0,9 g dieser erhaltenen Kristalle mit 1,5 cem Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht, dann das Essigsäureanhydrid i. V. abdestilliert, der Rückstand mit Benzol versetzt und abgesaugt. Nach der Destillation der erhaltenen Kristalle bei 10 mm und 130—150° wurden lange weiße Nadeln erhalten, die bei 131—132° schmolzen und in der Mischprobe mit *Phthalsäureanhydrid* keine Schmelzpunkts-Depression gaben.



Das Filtrat F enthält die Hauptfraktion. Durch Versetzen mit Benzol wurde die Säure gefällt, abgesaugt und gewaschen. Ausbeute 5 g. Zur Reinigung wurde die Säure in das *Anhydrid* übergeführt. 5 g der eben erhaltenen Säure wurden mit 5 cem Essigsäureanhydrid und 5 cem Benzol eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann i. V. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Benzol kristallisiert. Schmp. 168—170°.



Die freie Säure wurde durch Aufspalten des Anhydrids mit Natronlauge in reiner Form gewonnen. Sie schmilzt bei 158—160° (Zers.).



Hydrierung des Anhydrids (LXXXIV)

2 g Palladium-Tierkohle (3proz.) wurden in 12 ccm Eisessig in der Schüttelente mit Wasserstoff geschüttelt, mit einer Lösung von 2 g Anhydrid in 30 ccm Eisessig versetzt und die Mischung hydriert. Nach einer Aufnahme von 770 ccm Wasserstoff, die in Form einer Geraden verlief, trat Stillstand ein. Berechnet waren für eine Doppelbindung 243 ccm Wasserstoff. Nun wurde filtriert und die Lösung mit Äther verdünnt. Die Ätherlösung wurde gewaschen und der Ätherrückstand bei 3 mm Druck und 180—200° übergetrieben. Man erhielt Kristalle aus Benzol-Ligroin, die nochmals aus Cyclohexan kristallisiert bei 154—155° schmolzen.

$C_{12}H_{14}O_3$ (206)	Ber. C 69,90	H 6,80	O 23,30
	Gef. „ 70,20	„ 6,98	„ 22,60.

Dicarbonsäure aus dem Malein-Addukt (cis-Form)

5 g Maleinaddukt des Cyclooctatetraens wurden mit 150 ccm Wasser und 20 ccm 35proz. Natronlauge bis zur Lösung erhitzt, dann kalt kongosauer gemacht, abgesaugt und neutral gewaschen. Ausbeute 4,6 g, Schmp. 167° (Zers.).

$C_{12}H_{12}O_4$ (220)	Ber. C 65,6	H 5,46	Äquiv.-Gew. 110	Hydr.-Z. 181
	Gef. „ 65,58	„ 5,51	„ „ 112	„ 182.

Bei der Anhydrierung durch Vacuumdestillation wird das Maleinaddukt wieder zurückgewonnen. Schmp. 167—168° (Mischprobe).

Dimethylester (XLIV). 200 g Maleinaddukt wurden mit einer Mischung von 800 ccm Methanol und 50 ccm konz. Schwefelsäure eine Stunde gekocht, dann das Methanol i. V. größtenteils abdestilliert, auf Eis gegossen und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Waschen des Äthers wurde der Rückstand bei 149° unter 1 mm Druck destilliert. Das Destillat erstarrt zu Kristallen, die bei 52—55° schmolzen und aus Ligroin kristallisierbar sind. Ausbeute 210 g.

$C_{14}H_{16}O_4$ (248)	Ber. C 67,8	H 6,45	OCH_3 25,0
	Gef. „ 67,65	„ 6,51	„ 24,1.

Diäthylester. 60,6 g Maleinaddukt wurden mit einer Mischung von 250 ccm abs. Äthylalkohol und 25 ccm konz. Schwefelsäure eine Stunde zum Sieden erhitzt, dann der Alkohol größtenteils i. V. abdestilliert, auf Eis gegossen und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Waschen des Äthers wurden 76,5 g reiner Diäthylester gewonnen, der bei 1 mm Druck und 156—158° siedet. Die Verbindung erstarrte zu Kristallen, die bei 57—58° schmolzen.

$C_{16}H_{20}O_4$ (276)	Ber. C 69,56	H 7,25	OC_2H_5 32,60
	Gef. „ 69,95	„ 7,35	„ 30,1.

Ester mit höheren Alkoholen

40,4 g Maleinaddukt, 50 g Isobutanol, 300 ccm Xylol und 1 ccm konz. Schwefelsäure wurden azeotrop bis zum Aufhören der Wasserabscheidung gekocht; dann wurden 200 ccm Benzol zugesetzt, mit Wasser und verd. Lauge gewaschen und i. V. vom Lösungsmittel befreit. Der *Diisobutylester* wurde in einer Ausbeute von 98% erhalten. Sdp.₁ 178°, Schmp. 52—55°.

$C_{20}H_{28}O_4$ (332)	Ber. C 72,29	H 8,43
	Gef. „ 71,99	„ 8,44.

n-Butylester. Sdp.₁ 178—179°, Schmp. 35—38°.

$C_{20}H_{28}O_4$ (332)	Ber. C 72,29	H 8,43
	Gef. „ 72,15	„ 8,66.

Isoamylester. Sdp.₂ 198—200°, Schmp. 58—60°.

$C_{22}H_{32}O_4$ (360) Ber. C 73,33 H 8,89 O 17,78
Gef. „ 71,85 „ 8,90 „ 19,1.

Imid. 20 g Maleinaddukt wurden mit 200 ccm 20proz. Ammoniak fünf Stunden in einem Autoklaven auf 120° erhitzt. Nach dem Absaugen und Waschen wurden 12,2 g Kristalle erhalten, die nach Hochvacuumsublimation bei 220° einen Schmp. von 251° zeigten.

$C_{12}H_{11}O_2N$ (201) Ber. C 71,80 H 5,48 N 6,94
Gef. „ 71,33 „ 5,84 „ 7,19.

Dicarbonsäure aus dem Malein-Addukt (trans-Form)

100 g Dimethylester der *cis*-Säure wurden in 750 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 6 g Na-Metall in 250 ccm Methanol fünf Stunden gekocht, dann der Alkohol i. V. größtenteils abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 100 ccm 35proz. Natronlauge und 500 ccm Wasser versetzt, 1 Stunde gekocht und schließlich mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 90 g, Schmp. 218°. Leicht löslich in Methanol, schwer in Chloroform, genau umgekehrt wie die „Endo-*cis*-Säure“. Aus Methanol-Wasser kristallisierbar.

$C_{12}H_{12}O_4$ (220) Ber. C 65,6 H 5,47 Äquiv.-Gew. 110
Gef. „ 65,48 „ 5,66 „ „ 111; 112.

Dimethylester der trans-Säure (XCII). 1 g Transsäure wurde mit einer Lösung von 10 ccm Methanol und 1 ccm konz. Schwefelsäure eine Stunde gekocht, das Methanol abdestilliert und mit Äther der Rückstand in Lösung gebracht; nach dem Waschen und Trocknen des Äthers wurde der Rückstand im Luftbad bei 160 bis 180°/10 mm destilliert. Ausbeute 0,9 g, leicht bewegliches Öl.

$C_{14}H_{16}O_4$ (248) Ber. C 67,8 H 6,45 OH_2 25,0
Gef. „ 67,71 „ 6,61 „ 23,8.

Hydrierung der *cis*-Dicarbonsäure

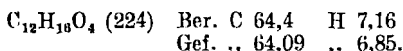
a) *Unter Druck.* 2 g Palladium-Tierkohle (5proz.) wurden in einer Bombe mit einer Lösung von 3 g Maleinaddukt in 2 g Kaliumhydroxyd und 10 ccm Wasser übergossen und bei 120° unter 100 atü hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat angesäuert und abgesaugt. Ausbeute 2,9 g Tetrahydro-*cis*-Säure, Schmp. 168° (Zers.).

b) *Ohne Druck.* 2 g Palladium-Tierkohle (5proz.) wurden in einer Schüttelzelle aushydriert und mit einer Lösung von 3 g Maleinaddukt in 2 g Ätzkali und 20 ccm Wasser versetzt und hydriert. Berechnet für eine Doppelbindung waren 362 ccm Wasserstoff. Nach der raschen Aufnahme von 365 ccm Wasserstoff verlangsamte sich die Aufnahmegeschwindigkeit auf etwa $\frac{1}{20}$ und blieb nach der Aufnahme von 730 ccm Wasserstoff stehen. Nun wurde der Katalysator abgesaugt und das Filtrat kongosauer gemacht. Die ausgeschiedenen Kristalle wogen nach dem Trocknen 2,9 g und schmolzen nach dem Kristallisieren aus Methanol und Wasser oder aus Äther bei 168° (Zers.).

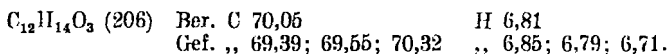
$C_{12}H_{16}O_4$ (224) Ber. C 64,4 H 7,16 Äquiv.-Gew. 112
Gef. „ 64,0 „ 7,31 „ „ 115.

c) *Druckhydrierung mit Ni-Kontakt.* Zu einer Suspension von 20 g Chromnickelkontakt (frisch, bereitet, pyrophor) in 50 ccm Methanol, wurde eine Lösung von 200 g Maleinaddukt in 56 g Kaliumhydroxyd und 1000 ccm Wasser hinzugefügt und

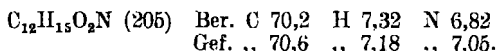
das Gemisch in der Bombe bei 100 atü und 70—80° hydriert. Nach beendeter Hydrierung wurde der Kontakt filtriert und das Filtrat angesäuert. Die ausgefallene Tetrahydrosäure schmolz nach dem Kristallisieren aus Methanol-Wasser bei 168° (Zers.).



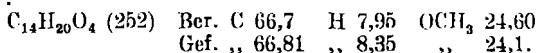
Anhydrid der Tetrahydrosäure. 52 g Tetrahydrosäure wurden zuerst geschmolzen und dann i. V. nach vorhergehendem Abdestillieren des Wassers destilliert. Unter einem Druck von 9 mm destillierten bei 196—198° 42 g Anhydrid über, Schmp. 126 bis 128°.



Imid. 105 g Anhydrid wurden in einem Autoklaven mit 300 ccm 20proz. Ammoniak 6 Stunden bei 120—130° erhitzt, dann in der Kälte abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Ausbeute 86 g, Schmp. nach dem Destillieren i. V. bei 10 mm und 240—250° bei 212—214°.



Methylester. 1 g Tetrahydrosäure, 20 ccm Methylalkohol und 2 ccm konz. Schwefelsäure wurden eine Stunde gekocht, das Reaktionsgemisch mit Äther verdünnt und die Ätherlösung mit Wasser ausgeschüttelt. Man erhält nach dem Destillieren im Luftbad bei 10 mm und 180—200° weiße Kristalle, die bei 60—62° schmelzen. Ausbeute 1 g, Sdp.₄ 160°.



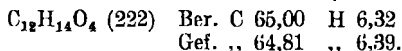
Äthylester. 130 g Säure, 240 g Alkohol und 2 ccm konz. Schwefelsäure wurden mittels 800 ccm Benzol azeotrop bis zum Aufhören der Wasserabscheidung gekocht. Dann wurde die benzolische Lösung mit Wasser, verd. Natronlauge und Wasser neutral gewaschen und der Rückstand i. V. destilliert. Sdp.₄ 177—178°. Ausbeute 145 g, leicht bewegliches Öl.

Butylester. Nach gleicher Methode wurde der Butylester hergestellt. Sdp.₄ 210°.

Methylester-Säure. Ein Gemisch von 25 g Tetrahydromaleinaddukt und 100 ccm Methanol wurde im Autoklaven fünf Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand i. V. getrocknet. Ausbeute 18 g, Schmp. 95°.

cis-Dihydrosäure

a) **Mit Palladium-Kontakt.** 3,2 g Palladium-Tierkohle (5proz.) in 13 ccm Wasser suspendiert, wurden mit Wasserstoff vorbehandelt, eine Lösung von 10 g Maleinaddukt in 6 g Ätzkali und 20 ccm Wasser zugegeben und hydriert. Nachdem 1320 ccm Wasserstoff verbraucht waren, — für 1 Mol H₂ ber. 1198 ccm — trat deutliche Verlangsamung in der Hydriergeschwindigkeit ein. Nun wurde unterbrochen, filtriert und kongsauer gemacht. Nach dem Absaugen wurden 9,8 g Dihydrosäure vom Schmp. 150° (Zers.) erhalten.



b) **Mit Nickel-Kontakt unter Druck.** 50 g Nickel-Chromkontakt wurden in 150 ccm Methanol suspendiert, mit einer Lösung von 404 g Maleinaddukt, 160 g NaOH in 4040 ccm Wasser übergossen und in einer Schüttelbombe hydriert. Bei 120—130° und 100 atü wurde bis zur Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff geschüttelt, vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und neutral gewaschen. Ausbeute 374 g Dihydrosäure vom Schmp. 157° (Zers.).

Anhydrid der cis-Dihydrosäure

374 g Dihydrosäure wurden geschmolzen und das gebildete Wasser i. V. abdestilliert. Das entstandene Anhydrid destilliert unter 2 mm Druck bei 170—175° und erstarrt in schönen Kristallen. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 140—142°.

$C_{12}H_{12}O_3$ (204)	Ber. C 70,59	H 5,88	Äquiv.-Gew. 111
	Gef. „ 70,23;	„ 6,12;	„ „ 116.
	„ „ 70,44;	„ 6,47;	
	„ „ 70,37	„ 6,25	

Ester der cis-Dihydrosäure

Dimethylester. 61,2 g Dihydrosäure, 300 ccm Methanol und 20 ccm konz. Schwefelsäure wurden eine Stunde gekocht, dann wurde die Lösung mit Äther verdünnt und mit Wasser, verd. Natronlauge und wieder mit Wasser neutral gewaschen. Der Ätherrückstand zeigte einen Sdp.₂ von 158—160° und erstarrte in der Kälte zu Kristallen, die bei 28—31° schmolzen.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250)	Ber. C 77,2	H 7,20
	Gef. „ 77,04	„ 7,32.

In gleicher Weise wurde der *Diäthylester* hergestellt. Sdp.₂ 164—166°. Leicht bewegliches Öl.

$C_{16}H_{22}O_4$ (278)	Ber. C 69,06	H 7,91
	Gef. „ 69,08	„ 8,02.

Dibutylester. 61,2 g Säure, 50 g Butanol, 300 ccm Xylol und 1 ccm konz. Schwefelsäure wurden bis zum Aufhören der Wasserabscheidung gekocht, dann die Lösung mit Wasser, Natronlauge und wieder mit Wasser neutral gewaschen und der Rückstand destilliert. Sdp.₂ 188—190°, 84 g, leicht bewegliches Öl.

$C_{20}H_{30}O_4$ (334)	Ber. C 71,85	H 8,98	O 19,16
	Gef. „ 71,51	„ 9,17	„ 19,0.

Hydrierung der cis-Dihydrosäure

5 g Palladium-Tierkohle (5proz.) wurden in wenig Wasser aushydriert, mit einer Lösung von 10 g der Dihydrosäure in 6 g Kaliumhydroxyd und 150 ccm Wasser versetzt und in der Schüttelente hydriert. Ber. für 25° und 758 mm sind 1200 ccm Wasserstoff, aufgenommen wurden 1150 ccm Wasserstoff. Nach dem Absaugen des Katalysators wurde die Tetrahydrosäure vom Schmp. 151° (Zers.) gewonnen, die in das Anhydrid übergeführt mit dem auf S. 73 beschriebenen Produkt in der Mischprobe keine Depression ergab. Schmp. 128—129°.

Die trans-Tetrahydrosäure

a) *Durch Umlagerung.* 111,9 g Dimethylester der cis-Tetrahydrosäure wurden mit einer Auflösung von 6 g Natriummetall in 1000 ccm Methanol drei Stunden gekocht, hierauf das Methanol abdestilliert und der Rückstand mit 500 ccm Wasser und 100 ccm Natronlauge (35proz.) verseift. Dann wurde angesäuert und die ausgeschiedene *trans*-Säure abgesaugt. Schmp. 221—223°. Ausbeute 98 g. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser schmolz die Substanz bei 228—230°.

b) *Durch Hydrierung.* 4 g Palladium-Tierkohle (3proz.) wurden in 15 ccm Wasser mit Wasserstoff vorbehandelt, mit einer Lösung von 2 g der *trans*-Säure, 1 g Ätzkali und 40 ccm Wasser versetzt und hydriert. Nach einer Aufnahme von 450 ccm Wasserstoff (ber.: 223 ccm Wasserstoff pro Doppelbindung) war die Aufnahme beendet; nun wurde der Katalysator abfiltriert und die Säure ausgefällt. Ausbeute 1,8 g. Schmp. 228—230°, Mischprobe mit der oben hergestellten Säure ohne Depression.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224)	Ber. C 64,28	H 7,14	Äquiv.-Gew. 112
	Gef. „ 64,13	„ 7,42	„ „ 112.

Die *trans*-Dihydrosäure

a) *Durch Hydrierung.* 10 g Palladium-Calciumcarbonat (0,5proz.) wurden in 50 ccm Methanol mit Wasserstoff gesättigt, mit einer Lösung von 5 g *trans*-Säure vom Schmp. 220° in 25 ccm Methanol versetzt und in der Schüttelente hydriert. Ber. für eine Doppelbindung 564 ccm Wasserstoff, aufgenommen wurden 650 ccm. Nun wurde filtriert, mit Methanol nachgewaschen und dann das Methanol größtenteils abdestilliert; der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und die ausgeschiedenen Kristalle schließlich aus Methanol und Wasser umgelöst. Ausbeute 4,5 g. Schmp. 209 bis 211°.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222) Ber. C 64,86 H 6,31 Äquiv.-Gew. 111
Gef. „ 64,74 „ 6,64 „ „ 112.

b) *Durch Umlagerung* aus dem Dimethylester der *cis*-Dihydrosäure läßt sich die gleiche Substanz gewinnen. Die Umlagerung wird mit Natriummethylat nach Hückel und Goth durchgeführt.

Addition von Brom an das Maleinaddukt des Cyclooctatetraens

Bromlaktonsäure. 20,2 g Maleinaddukt wurden mit 11,2 g Ätzkali und 200 ccm Wasser in Lösung gebracht und kalt unter ständigem Rühren mit einer Lösung von 18 g Brom in 100 ccm Methylalkohol in solchem Tempo versetzt, wie die Lösung entfärbt wurde. Das anfangs ausgeschiedene Salz ging dabei in Lösung. Am Schlusse reagierte die Lösung neutral, es wurde schließlich mit verdünnter HCl angesäuert und abgesaugt. Man erhielt 25,7 g weiße Kristalle, die bei 238° (Zers.) schmolzen.

$C_{12}H_{11}O_4Br$ (299) Ber. C 48,16 H 3,68 Br 26,75
Gef. „ 47,54 „ 3,79 „ 27,5.

Monomethylester. 2,5 g der Bromlaktonsäure wurden mit 50 ccm Methanol und 2 ccm konz. Schwefelsäure eine Stunde gekocht, dann mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform-Ligroin schmolzen die reinweißen Kristalle bei 177 bis 178°.

$C_{13}H_{13}O_4Br$ (313) Ber. C 49,84 H 4,15 Br 25,56
Gef. „ 49,59 „ 4,30 „ 26,2.

Derselbe Ester wurde auch wie folgt dargestellt: 22 g Maleinaddukt-*cis*-Säure wurden in 330 ccm Methanol gelöst und in der Kälte unter Rühren mit einer Lösung von 16 g Brom in 100 ccm Methanol tropfenweise versetzt, schließlich bei 40° bis zur klaren Lösung und Entfärbung weitergerührt und das Methanol verdampft. Der Rückstand kristallisierte aus Eisessig-Wasser. Ausbeute 18 g, Schmp. 175–177°. C 48,81 H 4,40 Br 25,8.

Auch der Dimethylester der *cis*-Säure lieferte den Ester der Bromlaktonsäure. 24,8 g Dimethylester wurden in 250 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 16 g Brom in 100 ccm Methanol tropfenweise versetzt. Nach dem Rühren bis zur Entfärbung und Stehen über Nacht wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Ausbeute 17 g. Schmp. 176–177°. Mischprobe mit den oben erhaltenen bestätigt die Identität. C 50,69 H 4,51 Br 25,4 OCH_3 9,60.

Dimethylester-dibromid. 24,8 g Dimethylester wurden in 250 ccm abs. Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 16 g Brom in 50 ccm Chloroform unter Feuchtigkeitsschluß bei 20–25° langsam versetzt und drei Stunden gerührt. Dabei schieden sich Kristalle aus, die abgesaugt bei 225–227° schmolzen. Ausbeute 8 g. Die Mutterlauge wurde mit Ligroin gefällt. Ausbeute 4 g. Schmp. 219–223°.

Diese Kristallfraktion wurde aus Eisessig und dann aus Essigester umkristallisiert und schmolz dann scharf bei 227°.

$(C_{14}H_{16}O_4Br_2)$ (408) Ber. C 41,18 H 3,92 Br 39,21 OCH_3 15,14
Gef. „ 41,30 „ 3,99 „ 39,1 „ 14,4.

Die Mutterlauge wurde i. V. eingedampft. 19,3 g wurden aus wenig Chloroform-Ligroin und schließlich aus Eisessig-Wasser umkristallisiert; dabei wurden Kristalle erhalten, die bei 177—178° schmolzen und mit dem Monomethylester der Bromlaktonsäure identisch waren. C 49,17 H 4,21 Br 26,0 OCH_3 9,2.

Verseifung des Bromlaktonesters. 10 g Bromlaktonester wurden mit 100 ccm 14proz. methylalkoholischer Kalilauge zwei Stunden gekocht, der ausgeschiedene Niederschlag in der Kälte abgesaugt und mit Methanol ausgewaschen. Die Kristalle wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Kristalle aus Methanol-Wasser. Schmp. 240°. Identisch mit der Bromlaktonsäure. C 48,28 H 3,87 Br 26,5 Äquiv.-Gew. 297.

Verseifung des Maleinaddukt-dimethylester-dibromids. 10 g Dimethylester-dibromid wurden mit 100 ccm 14proz. methylalkoholischer Kalilauge 2 Stunden zum Kochen erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, kongosauer gemacht und die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Weißes Pulver, das nach dem Umlösen aus Methanol-Wasser bei 234—236° schmilzt, zum Unterschied von der Bromlaktonsäure ohne Zersetzung.

$(C_{12}H_{12}O_4Br_2)$ (380) Ber. C 37,89 H 3,16 Br 42,10 Äquiv.-Gew. 190
Gef. „ 37,77 „ 3,55 „ 41,8 „ „ 187; 194.

Verseifung mit Schwefelsäure. 5 g Ester-dibromid wurden langsam in 50 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, wobei sich weiße Kristalle abschieden. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 1,3 g, Schmp. 277—278°.

$(C_{12}H_{10}O_3Br_2)$ (362) Ber. C 39,78 H 2,76 O 13,26 Br 44,19
Gef. „ 39,71 „ 2,97 „ 14,0 „ 43,7.

Nach der Analyse liegt ein Anhydrid der Dibrommaleinadduktsäure vor, doch scheinen die Bromatome sterisch anders zu liegen, weil bei der alkalischen Verseifung keine Bromlaktonsäure gebildet wird.

Chlorlaktonsäure

20,2 g Maleinaddukt, 8 g NaOH und 200 ccm Wasser wurden bis zur Lösung erhitzt, abgekühlt und bei einer Temperatur unterhalb 70° Chlorgas eingeleitet. Es fiel ein körniger Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 17,8 g = 77,5% d. Th. Die Substanz ist leicht löslich in Methanol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Schmp. nach dem Umkristallisieren 240—241°.

$(C_{12}H_{11}O_4Cl)$ Ber. Cl 13,95
Gef. „ 13,6.

Methylester. Ein Gemisch von 23,0 g Chlorlaktonsäure, 115 ccm Methanol und 12 ccm konz. H_2SO_4 wurde über Nacht stehen gelassen, dann kurz aufgekocht. Der Ester schied sich schon in der Hitze ab. Das Methanol wurde teilweise abdestilliert, die ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden abgesaugt und gewaschen. Schmp. 180—181°.

Oridoverbindung des Maleinaddukt-dimethylesters

24,8 g des Esters wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und mit 130 ccm Benzoesäurelösung in Chloroform (11,7proz.) übergossen und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde mit 5proz. Natronlauge und schließlich mit Wasser gewaschen und das Chloroform i. V. abgetrieben. Der Rückstand kristallisierte aus Äther und wurde aus

Äther-Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 16,8 g. Nach neuerlichem Umkristallisieren aus Cyclohexan schmolz das Oxyd bei 85–86°.

$C_{14}H_{16}O_5$ (264)	Ber. C 63,63	H 6,06	OC_2H_5 23,48
	Gef. „ 63,98	„ 6,74	„ 22,3.

Zu der gleichen Verbindung gelangt man auch, wenn man die Benzopersäure im Überschusse zur Anwendung bringt.

Oxydation der *cis*-Dihydrosäure mit Salpetersäure

5 g *cis*-Dihydrosäure wurden unter Kühlen mit Wasser in Salpetersäure ($d = 1,4$) eingetragen, wobei Lösung erfolgte. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade trat unter Entwicklung von Stickoxyden heftige Reaktion ein, in deren Verlaufe sich allmählich Kristalle abschieden. Nach dem Erkalten wurde auf einer Glasnutsche abgesaugt und mit eiskalter Salpetersäure gewaschen. Ausbeute 3,2 g, Schmp. 206° (Zers.).

$C_{12}H_{12}O_8N_2$ (312)	Ber. C 46,2	H 3,85	N 8,97
	Gef. „ 45,86	„ 4,19	„ 8,87.

Die Mutterlauge und das Waschwasser wurden auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser angerührt und nach dem Verreiben der schmierigen Kristalle mit Methanol abgesaugt. Ausbeute 1 g. Schmp. 249–250°.

$C_{12}H_{12}O_5$ (236)	Ber. C 61,15	H 5,09	Äquiv.-Gew. 118
	Gef. „ 60,66	„ 5,09	„ „ 119.

Methylester der Säure $C_{12}H_{14}O_8N_2$. 2 g wurden mit einer Lösung von 20 ccm Methanol und 3 ccm konz. Schwefelsäure eine Stunde gekocht, dann mit Äther verdünnt, die Ätherlösung gewaschen und der Rückstand aus Äther kristallisiert. Ausbeute 1,35 g. Schmp. 177° (Zers.).

$C_{13}H_{14}O_8N_2$ (326)	Ber. C 47,95	H 4,30	OC_2H_5 9,53
	Gef. „ 47,65	„ 4,38	„ 9,00.

Methylester der Säure $C_{12}H_{12}O_5$. 2,19 g Säure wurden unter den gleichen Bedingungen wie oben verestert, dann mit Chloroform verdünnt, ausgewaschen und aus Äther kristallisiert. Weiße Kristalle, die bei 144–145° schmolzen.

$C_{13}H_{14}O_5$ (250)	Ber. C 62,40	H 5,60	OCH_3 12,40
	Gef. „ 62,29	„ 5,73	„ 11,9.

Addukt aus 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) und Maleinsäure-anhydrid

17,5 g 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) wurden mit 10 g Maleinsäure-anhydrid in 100 ccm Benzol unter Rückfluß 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Dabei war eine geringe Chlorwasserstoffentwicklung wahrzunehmen. Schon während des Erhitzens schieden sich farblose Kristalle aus; die Lösung war schwach gelb gefärbt. Es wurde heiß abgesaugt und dabei 11 g farbloses Kristallpulver vom Schmp 258–260° erhalten, die beim Umkristallisieren aus Chlorbenzol in farblosen Blättchen vom Schmp. 267–268° erhalten wurden.

$C_{12}H_{10}O_3Cl_2$ (273)	Ber. C 52,75	H 3,66	Cl 26,0
	Gef. „ 52,42;	„ 3,70;	„ 25,9;
	„ „ 52,67	„ 4,05	„ 25,7.

Aus dem Benzolfiltrat konnten beim Einengen 10 g eines farblosen kristallinen Produktes gewonnen werden, das nach öfterem Umkristallisieren aus Chlorbenzol oder Benzol in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 195–196° erhalten wurde.

$C_{12}H_{10}O_3Cl_2$ (273)	Ber. C 52,75	H 3,66	Cl 26,06
	Gef. „ 52,65	„ 3,75	„ 25,2.

Es waren demnach zwei, wohl stereoisomere Addukte entstanden.

Dimethylester

a) 18 g des hochschmelzenden Adduktes wurden mit 90 ccm Methanol und 6 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von den ausgeschiedenen Kristallen abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen. Ausbeute 16 g farbloses Kristallpulver, Schmp. 220°. Aus Chlorbenzol mehrmals umkristallisiert wurden farblose Nadeln vom nicht scharfen Schmp. 220° (S. 205°) erhalten.

$C_{14}H_{18}O_4Cl_2$ (319) Ber. C 52,66 H 5,02 O 20,06 Cl 22,3
Gef. „ 52,48 „ 4,99 „ 20,1 „ 22,4.

b) 25 g des niedrigschmelzenden Adduktes ebenfalls in der gleichen Weise verestert, ergaben 25 g Rohester vom Schmp. 125°; aus Methanol umkristallisiert wurden farblose Blättchen vom Schmp. 125° (S. 120°) erhalten.

Gef. C 52,54 H 4,90 O 20,5 Cl 22,4.

Addukt aus 7,8-Dibrom-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) und Maleinsäureanhydrid

Zu einer heißen Lösung von 20 g Maleinsäureanhydrid in 300 ccm Benzol wurden 53 g 7,8-Dibrombicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) gegeben und unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 2 Stunden trat Kristallabscheidung ein; nach 4stündigem Erhitzen wurde unterbrochen und etwa 50° warm die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Es wurden 40 g grobe Kristalle vom Schmp. 205° erhalten. Aus dem Filtrat schieden sich nach dem Erkalten nochmals 28 g Kristalle ab, ebenfalls vom Schmp. 205°. Es war also hier nur ein Addukt entstanden. Aus Chlorbenzol umkristallisiert wurden farblose Prismen vom Schmp. 205° erhalten.

$C_{12}H_{10}O_3Br_2$ (362) Ber. C 39,78 H 2,76 Br 44,20
Gef. „ 39,67 „ 3,08 „ 43,8.

Das Addukt bildet sich schon beim Stehen der Komponenten in Lösungsmitteln. Zu einer Lösung von 35 g Cyclooctatetraen in 300 g Methylenchlorid wurden bei 0–5° innerhalb 1½ Stunden 54 g Brom in 110 g Methylenchlorid getropft. Das Brom wurde rasch verbraucht. Nachdem durch Entfernung der Kühlung die Temperatur auf etwa 20° gestiegen war, wurden 34 g Maleinsäureanhydrid dazugegeben, wobei eine Temperatursteigerung auf 33° beobachtet wurde. Über Nacht hatten sich aus der Lösung prachtvolle glasklare Prismen abgeschieden, die abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen wurden. Ausbeute 72 g farblose Prismen vom Schmp. 204 bis 205°. Durch Einengen der Mutterlauge wurden weitere 35 g des Adduktes gewonnen, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol ebenfalls bei 204–205° schmolzen. Mit dem durch Erhitzen der Komponenten in Benzol dargestellten Addukt keine Schmelzpunktniedrigung.

Addukt aus 7,8-Dichlor-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (XXIV)

Ein Gemisch aus 35 g Dichlorid $C_8H_6Cl_2$, 30 g Acetylendicarbonsäuredimethylester und 140 ccm Benzol wurde unter Rückfluß 4 Stunden zum Sieden erhitzt und hiernach das Benzol i. V. abdestilliert. Der Rückstand (65 g) war fast vollkommen fest; er wurde mit wenig Äther behandelt, abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Ausbeute 35 g farbloses Kristallpulver, Schmp. 125°; weitere Mengen des Adduktes können aus der Mutterlauge gewonnen werden. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol wurden farblose Täfelchen vom Schmp. 126–127° erhalten.

$C_{14}H_{14}O_4Cl_2$ (317) Ber. C 53,0 H 4,42 O 20,19 Cl 22,4
Gef. „ 52,94 „ 4,65 „ 20,2 „ 22,3.

Thermische Spaltung

32 g obigen Addukts wurden in einem hochangesetzten Destillierkölbchen im Metallbad erhitzt. Bei etwa 180—200° begann die Zersetzung unter Überdestillieren einer farblosen Flüssigkeit, die zwischen 130—140° überging und in der eisgekühlten Vorlage teilweise kristallin erstarrte. Ausbeute 11 g. Da bei 180—200° nichts mehr überdestillierte, wurde die Badtemperatur bis auf 300—330° erhöht, wonach bei 270 bis 280° ein fast farbloses Öl überging. Ausbeute 17 g.

Der niedrigsiedende Bestandteil geht als wasserhelle Flüssigkeit unter 760 mm Druck bei 133° über und wird beim Abkühlen fest. Aus Ligroin umkristallisiert werden farblose, sehr flüchtige Blättchen vom Schmp. 43—44° erhalten: 1,2-Dichlor-cyclobuten-3.

$C_4H_4Cl_2$ (123) Ber. C 39,02 H 3,25 Cl 57,72
Gef. „ 39,02 „ 3,58 „ 57,3

Flüssig: $n_D^{20} = 1,5121$; $d_4^{20} = 1,2692$.

Der hochsiedende Anteil wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert. Sdp.₇₆₀ 278—280°.

$C_{10}H_{10}O_4$ (194) Ber. C 61,86 H 5,15 O 32,99
Gef. „ 61,69 „ 5,30 „ 32,70.

Bei der Verseifung wurde Phthalsäure erhalten. Die Substanz ist also *Phthalsäuredimethylester*.

Addukt aus 7,8-Dibrom-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (LI)

Ein Gemisch von 88 g Dibromid $C_8H_8Br_2$ (frisch destilliert), 50 g Acetylendicarbonsäuredimethylester und 350 ccm Benzol wurde unter Rückfluß 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus der dunkelgelben Lösung wurde das Benzol i. V. abdestilliert und 138 g eines dicken gelben Öles erhalten. Dieses wurde mit wenig Äther angerieben, wobei es in ein kristallines Pulver zerfiel, das abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute 80 g farbloses Kristallpulver, Schmp. 135°; weitere Mengen aus dem Ätherfiltrat. Aus Methanol umkristallisiert, werden farblose Blättchen vom Schmp. 134—135° erhalten.

$C_{14}H_{14}O_4Br_2$ (406) Ber. C 41,38 H 3,45 O 15,76 Br 39,41
Gef. „ 41,12 „ 3,50 „ 15,9 „ 39,3.

Das Addukt besitzt 2 Doppelbindungen, wie durch die *Hydrierung* bewiesen wurde. 10 g des Addukts wurden mit 5 g eines aushydrirten Palladium- $CaCO_3$ -Katalysators in 200 ccm Methanol mit Wasserstoff geschüttelt. In kurzer Zeit wurde die für 2 Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge 1220 ccm (ber. 1180 ccm H_2) aufgenommen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 10 g eines mit etwas Harz durchsetzten kristallinen Rückstandes erhalten, der, auf Ton mit Äther behandelt, 6 g farbloses Kristallpulver vom Schmp. 146° (S. 143°) ergab. Aus Methanol umkristallisiert wurden farblose 6-seitige flache Prismen vom Schmp. 148° (S. 145°) erhalten.

$C_{14}H_{18}O_4Br_2$ (410) Ber. C 40,98 H 4,39 O 15,61 Br 39,02
Gef. „ 41,07; „ 4,48; „ 16,0; „ 38,5;
„ „ 41,13 „ 4,46 „ 15,4 „ 38,8.

Die freie Säure des Adduktes wurde durch Verseifen mit methanolischer Natron-lauge erhalten. Aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, schmolz sie bei 205 bis 207° (von 200° an geringe Verfärbung).

$C_{12}H_{10}O_4Br_2$ (378)	Ber. C 38,10	H 2,65	O 16,93	Br 42,33
	Gef. „ 38,17	„ 2,87	„ 17,2	„ 42,1

Thermische Spaltung

50 g des Addukts werden, wie bei der entsprechenden Dichlorverbindung beschrieben, erhitzt. Bei etwa 200° ging die Zersetzung los und es destillierte von etwa 170° an bis 185° ein gelbliches Öl über, bei gleichzeitiger Erhöhung der Badtemperatur bis auf 240°. Erhalten wurden 23 g gelbliches Öl. Der im Kölbchen verbliebene Rückstand wurde i. V. weiter destilliert. Er ging bei 15 mm als fast farbloses Öl über (21 g); die Reindestillation, Sdp.₁ 128–130°, ergab, daß es sich wieder um den *Phthalsäuredimethylester* handelte.

Das bei 170–185° übergegangene Destillat wurde nochmals unter Atmosphärendruck destilliert, wobei die Hauptmenge bei 173–175° überging. Die Substanz ist nicht ganz ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destillierbar.

$C_8H_4Br_2$ (212)	Ber. C 22,64	H 1,89	Br 75,47
	Gef. „ 22,84	„ 2,01	„ 75,0

$$n_D^{20} = 1,5948; \quad d_4^{20} = 1,9592.$$

Die Substanz stellt wohl in Analogie zum 1,2-Dichlorcyclobuten-3 das 1,2-Dibromcyclobuten-3 dar.

Addukt aus 7,8-Dichlorbicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) und Naphthochinon (XX)

Ein Gemisch von 175 g Dichlorid (frisch destilliert), 155 g Naphthochinon und 1000 ccm Benzol wurde rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach etwa einstündigem Kochen trat Abscheidung farbloser Kristalle ein, die sich dauernd vermehrte. Es war eine geringe HCl-Entwicklung zu bemerken. Nach 3 Stunden wurde unterbrochen und von den Kristallen abgesaugt. Ausbeute 215 g farblose Nadeln, Schmp. 218–220°. Durch Einengen des Filtrats i. V. wurden nochmals 106 g etwas gelblichen Kristallpulvers vom Schmp. 210–212° erhalten. Aus Benzol, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol umkristallisiert, werden farblose Nadeln vom Schmp. 221° erhalten.

$C_{18}H_{14}O_2Cl_2$ (333)	Ber. C 64,86	H 4,20	Cl 21,32
	Gef. „ 64,63	„ 4,51; 4,33	„ 20,7; 21,2

In Alkalien ist das Addukt mit roter Farbe löslich.

Umlagerung und Oxydation des Addukts aus dem Dichlorid $C_8H_8Cl_2$ und Naphthochinon (XXI u. XXII)

In 800 ccm Methanol wurden unter Rühren 167 g des Addukts aus dem Dichlorid $C_8H_8Cl_2$ und Naphthochinon aufgeschlämmt und die Aufschlämmlung mit einer Lösung von 23 g Natrium in 350 ccm Methanol versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei rot. Es wurde noch 3 Stunden zum Sieden erhitzt und das gebildete Hydrochinonprodukt durch Luftzutritt oxydiert. Die rote Lösung hellte sich allmählich auf und wurde schließlich gelb; dabei schieden sich gelbe Kristalle ab, die nach dem Erkalten abgesaugt wurden. Ausbeute 160 g hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 170 bis 180° (beginnende Zers.). Zur Analyse wurde aus einem Benzol-Methanol-Gemisch umkristallisiert und dabei hellgelbe Blättchen vom unscharfen Schmp. 170–180° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens erhalten.

$C_{18}H_{12}O_2Cl_2$ (331)	Ber. C 65,26	H 3,63	Cl 21,45	O 9,67
	Gef. „ 65,36;	„ 3,96;	„ 21,1;	„ 9,7;
	„ „ 65,08	„ 3,83	„ 21,3	„ 10,5.

Der unscharfe Schmp. erklärt sich daraus, daß das Produkt thermisch instabil ist und sich beim Erhitzen über oder auch schon etwas unter dem Schmp. zersetzt. Erhitzt man über den Schmp., so wird die Substanz wieder fest und es destilliert in den kalten Teil des Schmelzpunktröhrchens eine farblose Flüssigkeit. Bei 270—280° erfolgt dann endgültiges Schmelzen.

Die Umlagerung und Oxydation des Adduktes vom Schmp. 221° kann man auch mit weniger Natrium und auch mit Natriumhydroxyd in Methanol durchführen, wenn man bei der Zugabe des Alkalis unter Luftzutritt arbeitet, wodurch die gebildete Hydrochinonstufe sofort zur Chinonstufe oxydiert wird.

Dibromid. 17 g Addukt wurden in 120 g Chloroform bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 9 g Brom in 30 g Chloroform versetzt. Aus der klaren rotbraunen Lösung begannen sich nach etwa 1,5 Stunden Kristalle abzuschcheiden, die nach etwa 20stündigem Stehen abgesaugt wurden. Erhalten wurden 10,5 g eines gelblichen Pulvers vom Schmp. 243°. Aus Chlorbenzol umkristallisiert, gelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 238—240° (Zers.); beim nochmaligen Umkristallisieren aus Chlorbenzol färbte sich das Chlorbenzol braunrot (Brom?), beim Erkalten wurde die Lösung aber wieder gelb und es hatten sich in der Mitte verdickte Nadeln bzw. Prismen, die nur noch schwach gelblich waren, abgeschieden. Schmp. 247° (Zers.).

$C_{18}H_{12}O_2Cl_2Br_2$ (491) Ber. C 43,99 H 2,44 Cl 14,46 Br 32,59
Gef. „ 44,19 „ 2,61 „ 14,0 „ 33,0.

Etwas anders verlief die Brom-Addition beim Erwärmen der Chloroformlösung. 17 g des Addukts in 120 g Chloroform wurden bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 9 g Brom in 30 g Chloroform versetzt und das Gemisch dann 8 Stunden auf 45° erhitzt. Nach 16stündigem Stehen bei Raumtemperatur war das Brom nicht verbraucht, auch entwich etwas HBr aus der Lösung. Es wurde von den ausgeschiedenen gelben Kristallen abgesaugt und etwa 2 g vom Schmp. 290° erhalten, die aus Trichlorbenzol umkristallisiert, 1,5 g zitronengelbe flache Prismen vom Schmp. 298 bis 300° (Zers.) lieferten.

$C_{18}H_{12}O_2Cl_2Br_2$ (491) Ber. C 43,99 H 2,44 O 6,52 Cl 14,46 Br 32,59
Gef. „ 43,95 „ 2,95 „ 6,5 „ 14,7 „ 32,3.

Das Chloroformfiltrat wurde i. V. vom Chloroform und überschüssigen Brom befreit. Zurück blieb ein dickes Öl, das beim Verreiben mit Äther kristallin wurde; es wurde abgesaugt und 13 g zitronengelbes Kristallpulver erhalten, die bei 176° schmolzen unter Abdestillieren des $C_4H_4Cl_2$, um bei 200—210° wieder fest zu werden, und bei 265—275° endgültig schmolzen. Es war unverändertes Ausgangsmaterial.

In besserer Ausbeute wurde das höher schmelzende Bromierungsprodukt erhalten, als die Bromierung in flüssigem Brom durchgeführt wurde. 2 g Addukt wurden in 3 ccm Brom eingetragen. Nach 2stündigem Stehen wurde das Brom auf dem Wasserbade abdestilliert und rund 3 g eines gelblichen Pulvers vom Schmp. 270—275° erhalten, die aus Trichlorbenzol umkristallisiert, 2,2 g flache gelbe Prismen vom Schmp. 299—300° (Zers.) gaben.

Gef. C 44,16 H 2,68 O 6,8 Cl 14,7 Br 32,1.

Mit den beiden isomeren Bromierungsprodukten wurden weiter keine Versuche angestellt, die uns Aufklärung über ihre Verschiedenheit geben könnten.

Thermische Spaltung des oxydierten $C_8H_8Cl_2$ -Naphthochinonadduktes (XXII)

66 g des obigen Addukts wurden in einem Destillierkolben mit hochangesetztem Rohr im Metallbad langsam erhitzt. Bei etwa 175—180° schmolz die Masse zusammen

und gleichzeitig begann unter Blasenentwicklung die Destillation einer farblosen Flüssigkeit, die bei 130—135° Innentemperatur überging. Die Schmelze wurde bald wieder fest. Durch Steigerung der Badtemperatur auf 210—220° wurde die Zersetzung zu Ende geführt. Es wurden 22 g farbloses Destillat erhalten (statt 24 g ber.), das in der Vorlage besonders beim Abkühlen fast vollständig kristallin erstarrte. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck ging praktisch alles bei 133° über. Neben dem festen Produkt wurde beim Abkühlen auch wieder ein flüssiges erhalten. Das feste Produkt wurde aus Lignoïn umkristallisiert und dabei farblose Blättchen vom Schmp. 44° erhalten: *Dichlor-cyclobuten*.

$C_4H_4Cl_2$ (123)	Ber. C 39,02	H 3,25	Cl 57,72
	Gef. „ 39,08	„ 3,38	„ 57,5.

Der flüssige Anteil ergab die gleiche Analyse:

Gef. C 39,04	H 3,60	Cl 57,1.
--------------	--------	----------

Der etwas geringere Gehalt an Chlor rührt wohl daher, daß das Produkt an der Luft nicht ganz beständig ist und etwas Chlorwasserstoff abspaltet.

Der Rückstand im Kolben (40 g vom Schmp. 274—275°) wurde aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert und ergab gelbliche, tannensaftförmige Kristalle vom Schmp. 280°.

$C_{14}H_8O_2$ (208)	Ber. C 80,77	H 3,85	O 15,38
	Gef. „ 80,66	„ 3,91	„ 15,5.

Mit *Anthrachinon* gab die Substanz keine Schmelzpunktserniedrigung, auch ihr sonstiges Verhalten (z. B. Verküpfung) zeigte, daß unzweifelhaft Anthrachinon vorlag.

Zur Konstitution von Dichloreyclobuten-3 (XXIII)

1,2-Dichlor-3,4-dibromcyclobutan. 28 g $C_4H_4Cl_2$, wie es bei der thermischen Zersetzung erhalten wurde, wurden in 75 ccm Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemperatur langsam mit einer Mischung von 38 g Brom und 65 ccm Methylenchlorid versetzt. In der Kälte wurde das Brom schwer verbraucht, leichter bei 25° unter Temperaturanstieg; doch wurde nicht gekühlt. Die letzten Anteile des Broms wurden langsam verbraucht, so daß nach 16stündigem Stehen bei 30° die Lösung noch gelbbraun war. Trotzdem wurde das Reaktionsprodukt aufgearbeitet und das Methylenchlorid nebst etwas unverbrauchtem Brom i. V. abgezogen. Zurück blieben 63 g gelbliches Öl, das i. V. fraktioniert wurde.

1. Fraktion	8,5 g gelbliches Öl	Sdp. ₁₁	100—109°
2. „	43,0 g fast farbloses Öl	Sdp. ₁₁	109—110°
3. „	7,0 g „ „ „	Sdp. ₁₁	114—124°.

Im Kolben blieb noch wenig dickes Öl zurück. Die 2. Fraktion wurde nochmals i. V. destilliert. Dabei ging die Hauptmenge bei 0,1 mm und 77—78° als farbloses Öl über.

$C_4H_4Cl_2Br_2$ (283)	Ber. C 16,96	H 1,41	Cl 25,09	Br 56,54
	Gef. „ 16,81;	„ 1,54;	„ 24,3;	„ 57,4;
	„ „ 17,25	„ 1,33	„ 24,7	„ 56,7

$$n_D^{20} = 1,5757, d_4^{20} = 2,0784; \text{ Sdp.}_{0,1} = 79^\circ, \text{ Sdp.}_{18} = 119-120^\circ.$$

Gegen Brom in Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig in der Kälte beständig, dagegen erfolgt in der Wärme Weiterbromierung unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Auch das 1,2-Dichloreyclobuten-3 wird in der Wärme bei Verwendung von mehr als 1 Mol Brom weiterbromiert.

Dichlor-tetrabrom-cyclobutan. Zu einer Lösung von 6,5 g $C_4H_4Cl_2$ in 65 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde bei Raumtemperatur ein Gemisch von 18 g Brom und 45 ccm Tetrachlorkohlenstoff allmählich zugegeben. Die Temperatur stieg von selbst von 25 auf 40°, begann aber etwa von der vollständigen Zugabe des Broms an wieder zu

fallen. Es wurde daher auf 50–60° erwärmt und das Erwärmen noch 5 Stunden fortgesetzt. Das Gemisch blieb noch 48 Stunden bei 30° stehen, worauf der Tetrachlorkohlenstoff i. V. abdestilliert wurde. Es hinterblieben 22 g eines gelben Öls vermennt mit farblosen Kristallen, die abgesaugt wurden. Erhalten wurden 4,5 g vom Schmp. 128–130°. Aus Eisessig umkristallisiert wurden derbe, langgestreckte farblose Prismen vom Schmp. 129° erhalten.

$C_4H_2Cl_2Br_4$ (441) Ber. C 10,88 H 0,45 Cl 16,10 Br 72,56
Gef. „ 11,47 „ 0,71 „ 15,1 „ 72,8.

Es könnte der Analyse nach auch eine Verbindung $C_4H_4Cl_2Br_2$ (443) vorliegen für die sich berechnet: C 10,84, H 0,90, Cl 16,03, Br 72,24, obwohl die HBr-Entwicklung mehr für die Formel $C_4H_4Cl_2Br_2$ spricht, also für ein 1,2-Dichlor-3,4,x,x-tetra-bromcyclobutan. Die Formel $C_4H_4Cl_2Br_2$ wäre nur bei Öffnung des Cyclobutaning-möglich, also ähnlich wie es bei der nachher beschriebenen Einwirkung von Chlor auf das 1,2-Dichlorcyclobuten-3 der Fall ist, wo ein Hexachlorbutan $C_4H_4Cl_6$ erhalten wird.

c) Ferner wurden 6,8 g $C_4H_4Cl_2Br_2$ in 50 ccm Eisessig mit einer Lösung von 8,5 g Brom (2 Mol) in 30 ccm Eisessig auf dem Wasserbade 4 Stunden erwärmt. Da die Bromfarbe nicht verschwunden war, wurde noch 6 Stunden zum Sieden erhitzt (hierbei HBr-Entwicklung), wonach das Brom verschwunden war. Es wurden nach dem Abdestillieren des Eisessigs i. V. 12 g ölig, mit Kristallen durchsetzter Rückstand erhalten. Letztere (5 g) wurden aus Eisessig umkristallisiert und daraus in Form farbloser Prismen vom Schmp. 128–129° erhalten.

Gef. C 10,86 H 0,76 Cl 15,6 Br 73,0.

Das ölige Filtrat wurde hier wie oben nicht weiter untersucht; es dürfte wohl aus einem Isomerenmisch der gleichen Zusammensetzung bestehen.

Die Reaktion mit Chlor. In eine Lösung von 13 g $C_4H_4Cl_2$ in 130 g Chloroform wurde bei 25–30° ein langsamer Chlorstrom eingeleitet, wobei die Temperatur auf 45° stieg. Durch Kühlung wurde dafür gesorgt, daß sie nicht weiter anstieg. Sie blieb etwa 1 Stunde bei 40–45°, dann fiel sie auf etwa 30°. Insgesamt wurde 2 Stunden Chlor eingeleitet. HCl-Entwicklung war zu beobachten. Nach 16-stündigem Stehen bei 25–30° wurde das Chloroform i. V. abgezogen und als Rückstand 30 g ölige Substanz, mit Kristallen durchsetzt, erhalten. Letztere wurden abgesaugt (10 g farblose Kristalle vom Schmp. 109–110° und aus wenig Benzol umkristallisiert. Daraus glasklare Prismen vom Schmp. 109–110°.

$C_4H_4Cl_6$ (265) Ber. C 18,11 H 1,51 Cl 80,38
Gef. „ 18,19; 18,35 „ 1,85; 1,67 „ 80,00; 79,8
Mol.-Gew. in Benzol gef. 245.

Bei einem weiteren Versuch, bei dem Chlor in langsamem Strom in eine Lösung von 6,5 g $C_4H_4Cl_2$ in Tetrachlorkohlenstoff geleitet wurde, stieg die Temperatur von 25° bis auf 70° und zwar bis 35° langsam, dann schnell auf 45–50° und schließlich auf 70°. Es entwich wieder HCl. Tetrachlorkohlenstoff i. V. abdestilliert; es hinterblieb ein gelbes Öl, in das zentimeterlange farblose Prismen eingebettet waren. Abgesaugt und in wenig eiskaltem Äther gewaschen, wurden 6,5 g derbe glasklare Prismen vom Schmp. 109–110° (S. 106°) erhalten, die aus der 3–4fachen Menge Eisessig umkristallisiert wurden. Daraus glasklare Prismen vom gleichen Schmp.

Gef. C 18,12 H 2,0 Cl 79,5.

Die öligen Filtrate beider Versuche (27 g) wurden i. V. destilliert und dabei wurde neben geringen Vor- und Nachläufen eine einheitliche Fraktion vom Sdp.₁₀ 111° als farbloses Öl erhalten.

Gef. C 18,47 H 1,68 Cl 79,6
 $n_D^{20} = 1,5258$; $d_4^{20} = 1,6460$.

D. h., auch das flüssige Chlorierungsprodukt stellt ein Hexachlorid dar.

Ihrer Zusammensetzung nach können die Hexachloride nicht mehr ringförmig sein, sondern der Ring muß bei der Chlorierung geöffnet worden sein unter Bildung von Hexachlorbutan $C_4H_4Cl_6$, dem wahrscheinlich die Strukturformel eines 1,1,2,3,4,4-Hexachlorbutans³³⁾ $Cl_2HC - CH - CH - CHCl_2$ zukommt.



Katalytische Reduktion von $C_4H_4Cl_2$ zum Cyclobutan

Die Hydrierung mit Palladium-Calciumcarbonat in Methanol verlief sehr langsam und unvollständig; z. B. wurden 6,5 g $C_4H_4Cl_2$ in 100 ccm Methanol mit 4 g $Pd-CaCO_3$ mit Wasserstoff bei Raumtemperatur geschüttelt. In den ersten 10 Minuten wurden³⁾ 720 ccm H_2 aufgenommen — für 1 H_2 ber. 1260 ccm —, dann nahm die Geschwindigkeit der Reaktion schnell ab, so daß nach 20 Stunden erst 2100 ccm H_2 verbraucht waren und die Hydrierung praktisch stillstand. Bei der Aufarbeitung wurde noch unverändertes Ausgangsmaterial festgestellt.

Zur vollkommenen Durchreduzierung zum Kohlenwasserstoff war auch hier der Zusatz von Alkali notwendig. Auch war es wegen der Flüchtigkeit des erhaltenen Kohlenwasserstoffs nötig, die Schüttelente zu kühlen.

1,2 g Palladium-Tierkohle (10proz.) wurden in der Schüttelente in 100 ccm Methanol mit Wasserstoff bis zur Sättigung behandelt. Hierauf wurde ein eisgekühltes Gemisch aus 23,9 g $C_4H_4Cl_2$ in 300 ccm Methanol und einer Lösung von 23 g KOH in 16 ccm Wasser zugesetzt und mit Wasserstoff, unter Kühlung mit etwas Kohlensäureschnee, geschüttelt. Die Aufnahme des Wasserstoffs erfolgte ziemlich rasch. 5 l wurden in 36 Min., 9,1 l in 120 Min., 11,1 l in 165 Min., 12,1 l in 300 Min. und 13 l in 420 Min. aufgenommen. Nach dieser Zeit war die Wasserstoffaufnahme praktisch zum Stillstand gekommen. Da für 1 Mol H_2 4,65 l H_2 sich berechnen, so waren also rund 3 Mol H_2 aufgenommen worden.

Das Hydriergemisch wurde nun in einen Rundkolben umgefüllt und der gebildete Kohlenwasserstoff durch vorsichtiges Erwärmen über eine mit Raschigringen gefüllte und mit Eis gekühlte Kolonne heraufdestilliert. Nachdem das Gas eine Chlorealciumröhre zur Entfernung von Methanol und Wasser passiert hatte, wurde es in einer mit Aceton-Kohlensäure gekühlten Vorlage aufgefangen, wo es sich verflüssigte. Der Sdp. der farblosen Flüssigkeit (10 ccm) konnte nicht genau bestimmt werden. Er lag zwischen 2 und 7,5°.

C_4H_8 (56,1)	Ber. C 85,62	H 14,38
	Gef. „ 85,05; 85,0; 84,95	„ 14,63; 14,66; 14,74.

Trotz der etwas zu niedrigen C-Werte dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß der gewonnene Kohlenwasserstoff das *Cyclobutan* darstellt und daß bei einer genauen Prüfung auch die richtigen Konstanten gefunden werden.

³³⁾ Siehe auch Müller u. Hütner. B. **64**, 598 (1931).

Bei einem Versuch, der ganz im Anfang der Untersuchung ohne besondere Vorsichtsmaßregeln durchgeführt wurde, ergab die Analyse des Hydrierungsproduktes, daß *n-Butan* entstanden war.

15 g $C_4H_4Cl_2$ wurde mit 2 g Palladium-Tierkohle (10proz.) in 300 ccm Methanol + 14 g KOH in 10 ccm Wasser in der Ente bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff geschüttelt. 8400 ccm H_2 wurden schon nach 1 Stunde aufgenommen. Die weitere Aufnahme von H_2 ging unvergleichlich langsamer vor sich. Nach etwa 10 Stunden waren rund 11000 ccm H_2 aufgenommen worden. Da für 1 Mol H_2 sich 2800 ccm berechneten, so waren hier also 4 Mol Wasserstoff aufgenommen worden, d. h. es mußte eine Aufspaltung des Vierrings eingetreten sein. Dies wurde auch durch die Analyse bestätigt.

C_4H_{10} (58,08)	Ber. C 82,64	H 17,36
	Gef. „ 82,42	„ 17,15.

Die Substanz siedete im wesentlichen zwischen $-0,1$ und $+1,5^\circ$, womit feststeht, daß das Produkt praktisch ausschließlich aus *Normalbutan* besteht.

Weitere Versuche mit 1,2-Dichloreyclobuten-3

Beim Versuch der Umsetzung mit Kaliumacetat in Eisessig wurde nach 8stündigem Kochen der Ausgangsstoff zum größten Teil wieder zurückerhalten, ebenso beim Kochen mit Zinkstaub und Methanol, d. h. das Chlor sitzt außerordentlich fest, wie auch zu erwarten war.

Auch gegen *Benzopersäure* in Chloroformlösung ist das 1,2-Dichloreyclobuten-3 sehr beständig; z. B. wurden 6,8 g $C_4H_4Cl_2$ mit 100 ccm einer 8proz. Benzopersäurelösung bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden war die Lösung noch 5,86proz., nach 48 Stunden noch 4,24proz., nach 72 Stunden 2,45proz., nach 96 Stunden 1,78proz. Erst nach 6 Tagen war alle Benzopersäure verschwunden. Bei der Aufarbeitung wurde wieder größtenteils der Ausgangsstoff zurückerhalten.

Eine weitere interessante Reaktion ist die Umsetzung des 1,2-Dichloreyclobuten-3 mit *Salpetersäure*. 6,8 g $C_4H_4Cl_2$ wurden sehr langsam in 30 ccm HNO_3 (d 1,4), die auf dem siedenden Wasserbade erwärmt wurde, eingetragen und mit dem jedesmaligen Eintragen solange gewartet, bis die heftige NO_2 -Entwicklung nachgelassen hatte. Es wurde noch 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, während welcher Zeit sich in der Flüssigkeit ein gelbes Öl abgeschieden hatte, das beim Abkühlen fast fest wurde. Der feste Bestandteil wurde abgesaugt und dabei etwa 1 g gelbe Nadelchen vom Schmp. 123° erhalten. Aus wenig Methanol umkristallisiert, grünstichig-gelbe Prismen vom Schmp. 127° (S. 123°).

$C_4H_2O_4N_2Cl_2$ (213)	Ber. C 22,53	H 0,94	N 13,14	O 30,05	Cl 33,33
	Gef. „ 23,46;	„ 0,85;	„ 12,53;	„ 30,7;	„ 32,6;
	„ „ 23,56	„ 0,91	„ 11,55	„ 30,3	„ 32,9.

Die Analysen stimmen zwar nicht gut, doch dürfte es keinem Zweifel unterliegen, daß der gelben Substanz die angegebene Formel zukommt. Leider konnte auch diese Substanz nicht mehr genauer untersucht

werden, obwohl, wie wir glauben, sie einen interessanten Beitrag zum Charakter des Vierrings bringen würde. Wie aus der Formel hervorgeht, sind 2 Wasserstoffatome durch 2 Nitrogruppen ersetzt worden, es ist also eine Substitution und keine Addition an der Doppelbindung eingetreten. Die andere mögliche ringförmige Formel mit den Nitrogruppen in 1,2-Stellung ist wohl kaum anzunehmen. Wir hätten also ein *1,2-Dichlor-3,4-dinitro-cyclobuten-3* vor uns.

Im Zusammenhang mit der Reaktionsträgheit der beiden Chloratome im 1,2-Dichlorcyclobuten-3 und dem Verhalten gegenüber Salpetersäure, wobei Substitution und keine Addition eintritt, könnte man einen gewissen aromatischen Charakter dieser Verbindung vermuten, obwohl das Verhalten gegen Brom und Chlor, wo ja wahrscheinlich Addition der Halogenatome eintritt, dagegen zu sprechen scheint. Bei der verhältnismäßig leichten Zugänglichkeit dieser Substanz wird es sicher möglich sein, ihr Verhalten in dieser Hinsicht genauer zu erforschen. Aus der salpetersauren Mutterlauge wurde in geringer Menge *Fumarsäure* isoliert.

1,2,3,4-Tetrabromcyclobutan

20 g 1,2-Dibromcyclobuten-3 aus der thermischen Spaltung des $C_8H_8Br_2$ -Acetylendicarbonsäureester-Addukts in 80 ccm Chloroform wurden bei Raumtemperatur allmählich mit einer Lösung von 17 g Brom in 34 ccm Chloroform versetzt. Die berechnete Brommenge wurde schnell verbraucht unter Temperaturerhöhung auf etwa 40°. Der geringe Bromüberschuß wurde nicht mehr verbraucht, die Farbe blieb längere Zeit bestehen. Da etwas HBr entwich, so ist anzunehmen, daß der geringe Bromüberschuß nur substituierend wirkte und das Dibromid nur eine Doppelbindung hat. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms i. V. wurden 35 g eines fast farblosen Öls erhalten, das i. V. destilliert wurde. Nach dreimaliger Destillation wurden 20 g einer fast farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 110° erhalten.

$$\begin{array}{rcll} C_4H_4Br_4 \text{ (372)} & \text{Ber. C} & 13,03 & H \text{ 0,94} \quad Br \text{ 87,7} \\ & \text{Gef. „} & 12,90 & „ \text{ 1,08} \quad „ \text{ 86,02} \\ n_D^{20} & = & 1,6303; & d_4^{20} = 2,5673. \end{array}$$

Die Substanz ist gegen Brom in Eisessig oder Chloroform gesättigt.

Tetrabromcyclobutan und Kaliumcyanid

Ein Gemisch von 9 g $C_4H_4Br_4$, 9 g Kaliumcyanid und 100 ccm Methanol wurde 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Zunächst trat eine Rosa-, dann Braunfärbung unter Abscheidung von KBr ein. In der üblichen Weise mit Äther und Wasser aufgearbeitet, wurden nach Abdestillieren des Äthers 6 g braungelbes Öl erhalten, das i. V. destilliert wurde. Fast die ganze Menge ging unter 0,8 mm bei 70° als gelbliches Öl über. Allmählich kristallisierte das Öl teilweise und es entwich HBr; es wurde deshalb auf Ton gegeben, um das Öl aufzusaugen. Zurück blieben 0,2 g farblose Kristalle, die aus wenig Benzol + Petroläther umkristallisiert wurden. Daraus farblose Blättchen vom Schmp. 115–116°.

$$\begin{array}{rcll} C_4H_6O_2Br_2 \text{ (246)} & \text{Ber. C} & 19,51 & H \text{ 2,44} \quad Br \text{ 65,04} \\ & \text{Gef. „} & 19,88 & „ \text{ 2,20} \quad „ \text{ 65,3.} \end{array}$$

Die Substanz enthielt keinen Stickstoff und ist wohl *1,2-Dioxy-3,4-dibromcyclobutan*.

Addukt aus 7,8-Diacetoxybicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4)- und Maleinsäureanhydrid

2,2 g Diacetoxybicyclo-octadien wurden mit 1 g Maleinsäureanhydrid und 12 ccm Benzol mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und das Benzol abdestilliert. Zurück blieb ein gelbliches Harz, das Neigung zum Kristallisieren zeigte und beim Verreiben mit Äther vollkommen durchkristallisierte. Es wurden 3,2 g farblose Kristalle vom Schmp. 130—131° erhalten, die aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkristallisiert wurden. Daraus farblose flache Prismen vom Schmp. 130—131°.

$C_{16}H_{16}O_7$ (320)	Ber. C 60,0	H 5,0	O 35,0
	Gef. „ 60,0	„ 5,18	„ 35,1.

Addukt aus 7,8-Diacetoxybicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) und Acetylendicarbonsäuredimethylester

Ein Gemisch aus 60 g 7,8-Diacetoxybicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4), 41 g Acetylendicarbonsäuredimethylester und 250 ccm Benzol wurde unter Rückfluß 6 Stunden zum Sieden erhitzt und das Benzol abdestilliert. Zurück blieb ein helloranges Harz, das sehr langsam kristallisierte; mit wenig Methanol verrieben, kristallisierte es rasch vollständig durch. Es wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Methanol nachgewaschen und so 55 g farblose Kristalle vom Schmp. 84° erhalten. Das Produkt war nicht leicht umzukristallisieren, am besten noch aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin. Daraus farblose Prismen vom Schmp. 84° (S. 79°).

$C_{18}H_{20}O_8$ (364)	Ber. C 59,34	H 5,49	O 35,17
	Gef. „ 59,24	„ 5,57	„ 34,8.

Hydrierung. 5 g des obigen Addukts wurden mit 5 g Palladium-Calciumcarbonat in 150 ccm Methanol mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurde rasch die für 2 Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen (700 ccm statt ber. 660 ccm). Nach der üblichen Aufarbeitung hinterblieben 5 g eines farblosen dicken Öls, das, mit Äther behandelt, durchkristallisierte. Schmp. 137°. Aus Ligroin umkristallisiert, farblose prismatische Nadeln, Schmp. 137—138°.

$C_{18}H_{24}O_8$ (368)	Ber. C 58,70	H 6,52	O 34,78
	Gef. „ 58,68	„ 6,88	„ 34,7.

3 g des Addukts wurden mit 30 ccm HNO_3 (d 1,4) auf dem Wasserbad erwärmt und nach Aufhören der NO_2 -Entwicklung die Salpetersäure mehrmals mit Wasser abgedampft. Es hinterblieb ein vollkommen fester, farbloser Rückstand (2 g) vom ungefähren Schmp. 350°. Aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert, wurden farblose, wetzsteinförmige Kristalle erhalten, die sich von 300° an verfärbten, von 345° an sinterten, um schließlich bei 353° u. Zers. zu schmelzen. Nach der Analyse liegt das Anhydrid einer Tetracarbonsäure vor (LXXII).

$C_{12}H_{10}O_8$ (250)	Ber. C 57,60	H 4,00	O 38,4
	Gef. „ 57,77	„ 4,32	„ 38,0.

Thermische Spaltung. 14 g des Adduktes wurden in einem Destillierkölbchen i. V. von 18 mm erhitzt. Bei etwa 180° begann die Zersetzung unter Überdestillation einer farblosen Flüssigkeit; durch Erhöhung der Badtemperatur auf 220° wurde die Zersetzung zu Ende geführt, wobei das Destillat zwischen 120 und 150° als farblose Flüssigkeit überging, die in der Vorlage teilweise kristallin erstarrte. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis auf 250° destillierte noch ein weiterer Anteil als gelbliches Öl über. Das teilweise erstarrte erste Destillat wurde abgesaugt und die erhaltenen 3,5 g farbloser Kristalle aus Ligroin umkristallisiert. Daraus 3 g farblose Prismen, oft tannenastförmig angeordnet, Schmp. 99—100°.

$C_8H_{10}O_4$ (170)	Ber. C 56,47	H 5,88	O 37,65
	Gef. „ 56,32	„ 6,13	„ 37,6.

Bei längerem Aufbewahren verfärbt sich das 1,2-Diacetoxycyclobuten-3 und zeigt dann saure Reaktion.

Die höhersiedenden flüssigen Anteile erwiesen sich als *Phthalsäuredimethylester*, der durch Überführung in Phthalsäureanhydrid als solcher identifiziert wurde.

Addukt aus 7,8-Diacetoxy-bicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) und Naphthochinon (LV)

Ein Gemisch aus 39 g Diacetoxy-bicyclo-octadien, 28 g Naphthochinon und 120 ccm Benzol wurde unter Rückfluß 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Benzol wurde i. V. abdestilliert und das zurückgebliebene braune Öl mit Methanol aufgekocht, wobei es durchkristallisierte. Kalt abgesaugt wurden 56 g gelbliches Kristallpulver erhalten. Aus Methanol, worin schwer, oder aus Essigester, worin leichter löslich, umkristallisiert, farblose Prismen, die von 152° an sintern, bei 159° eine trübe Schmelze geben, die bei 160—161° klar wird.

$C_{22}H_{20}O_8$ (380) Ber. C 69,46 H 5,26 O 25,26
Gef. „ 69,01 „ 5,43 „ 25,7.

Alkalisch-oxydative Umlagerung (LXXIV). 46 g obigen Addukts wurden unter Rühren in 200 ccm Methanol eingetragen, die 2 g Natrium gelöst enthielten. Es entstand sofort eine rote Lösung, die durch Luftzutritt gelbrot wurde unter gleichzeitiger Abscheidung gelblicher Kristalle.

Nach etwa 20—30 Minuten war die Reaktion zu Ende und über die Hydrochinonstufe die Chinonstufe entstanden. Es wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt abgesaugt, das in quantitativer Ausbeute als hellgelbes Kristallpulver erhalten wurde. Aus Benzol-Methanol umkristallisiert, gelbe Blättchen, die von 180° an unter Verfarbung sintern und bei 195—200° u. Zers. zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen.

$C_{22}H_{18}O_8$ (378) Ber. C 70,30 H 4,98 O 25,0
Gef. „ 69,84 „ 4,76 „ 25,4.

Die *thermische Spaltung* obigen Addukts wurde in gleicher Weise wie die des Acetylendicarbonsäuremethylesteraddukts i. V. durchgeführt. Bei etwa 200—210° begann die Zersetzung, doch wurde nur *Anthrachinon* als Spaltprodukt gefaßt. Über das andere Spaltprodukt, das wieder das 1,2-Diacetoxy-cyclobuten-3 sein müßte, kann nichts mehr gesagt werden, da hierzu die Unterlagen verloren gingen.

Dienaddukt aus Cyclooctatetraenoxyd und Maleinsäureanhydrid (LVII)

Ein Gemisch von 3,6 g Cyclooctatetraenoxyd, 3 g Maleinsäureanhydrid und 12 ccm Benzol wurde eine Stunde unter Rückfluß erhitzt und das Benzol abdestilliert. Beim Erkalten erstarrte das zurückgebliebene gelbe Öl zu einer Kristallmasse, die mit Äther verrieben und abgesaugt wurde. Zurück blieben 5,5 g farblose Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol in Form farbloser Nadelchen (3,5 g) vom Schmp. 203° (von 185° an Sintern) erhalten wurden.

$C_{12}H_{10}O_4$ (218) Ber. C 66,06 H 4,58 O 29,36
Gef. „ 65,56 „ 4,78 „ 29,4.

Versucht man, die Kondensation ohne Lösungsmittel durch Erwärmen auf dem Wasserbad vorzunehmen, so erfolgt eine sehr heftige Reaktion unter Herausschleuderung fast des gesamten Reaktionsgemisches. Ebenso wurde bei einem Versuch, der wie oben in Benzol ausgeführt wurde, beobachtet, daß das Reaktionsgemisch, als es die Temperatur 65—70° erreicht hatte, von selbst zum Sieden kam und einige Zeit ohne äußere Wärmezufuhr weiter kochte. Diese große Wärmeentwicklung, die bei den anderen Diensynthesen nicht beobachtet wurde, rührt wohl daher, daß sich der 8-

Ring des Oxyds C_8H_8O in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid (das vielleicht geringe Mengen freier Maleinsäure enthielt) außerordentlich leicht in das Bicyclo-octadien-System umlagert.

Katalytische Hydrierung. Eine Suspension von 3 g des Addukts in 100 ccm Methanol wurde mit 3 g eines aushydrierten Pd- $CaCO_3$ -Katalysators mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 25 Minuten war die für 1 Mol Wasserstoff berechnete Menge, 345 ccm, aufgenommen worden. Es wurde heiß vom Katalysator abgesaugt. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrat farblose Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol als flache Prismen erhalten wurden, deren Konturen sich allmählich verwischen. Schmp. $240-245^\circ$ (S. 235).

$C_{12}H_{12}O_4$ (220)	Ber. C 65,45	H 5,45	O 29,10
	Gef. „ 65,48	„ 5,63	„ 29,2.

Addukt aus Cyclooctatetraenoxyd und Acetylendicarbonsäuredimethylester

a) Ein Gemisch von 49 g Cyclooctatetraenoxyd, 59 g Acetylendicarbonsäuredimethylester und 300 ccm Benzol wurde 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Eine Temperatursteigerung von selbst wie beim Maleinaddukt war hier nicht zu beobachten. Das Benzol wurde nun abdestilliert und das zurückgebliebene Öl noch einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Da das Reaktionsprodukt, ein orangefarbenes Öl, nicht kristallisierte, wurde versucht, es i. V. zu destillieren. Es destillierte noch unverändertes Ausgangsmaterial über; zurück blieben 35 g eines dicken gelben Öles, das allmählich durchkristallisierte. Mit wenig Äther verrieben, wurden 30 g farblose Kristalle erhalten, die aus wenig Benzol umkristallisiert bei 103° schmelzen.

$C_{14}H_{14}O_5$ (262)	Ber. C 64,12	H 5,34	O 30,54
	Gef. „ 64,38	„ 5,59	„ 30,3.

b) Ein Gemisch von 2 g Cyclooctatetraenoxyd und 2,5 g Acetylendicarbonsäuredimethylester wurde ohne Verdünnungsmittel auf dem siedenden Wasserbad 10 Stunden lang erhitzt. Das erhaltene dicke gelbe Öl kristallisierte beim Verreiben mit Äther; abgesaugt, wurden 3 g farblose Kristalle erhalten, die aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin und dann aus Methanol umkristallisiert, in Form farbloser Blättchen vom Schmp. $100-102^\circ$ (S. 95°) herauskommen.

Gef. C 64,06	H 5,61	O 30,5.
--------------	--------	---------

c) Ein Gemisch von 51 g Cyclooctatetraenoxyd, 60 g Acetylendicarbonsäuredimethylester und 200 ccm Benzol wurde 8 Stunden zum Sieden und das Reaktionsprodukt nach dem Abdestillieren des Benzols noch auf $120-130^\circ$ 3 Stunden lang erhitzt. Das erhaltene dicke rotbraune Öl, das nicht kristallisierte, wurde i. V. destilliert. Dabei gingen 25 g Phthalsäuredimethylester bei $122-124^\circ$ und 0,6 mm über, während viel harzartige Produkte zurückblieben. Das Auftreten des Phthalsäuredimethylesters erklärt sich wohl durch die thermische Spaltung des primär gebildeten Dienadduktes nach Alder und Rieckert.

Katalytische Hydrierung. 10 g des Addukts wurden mit 5 g Pd- $CaCO_3$ in 150 ccm Methanol mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurde rasch die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, davon die eine Hälfte sehr schnell, die andere langsamer. Nach dem Absaugen des Katalysators und Abdestillieren des Methanols wurde ein dickes gelbes Öl erhalten, das erst nach längerem Stehen kristallisierte. Aus Äther umkristallisiert, wurden farblose Nadelchen vom Schmp. $86-87^\circ$ (S. 83°) erhalten.

$C_{14}H_{18}O_5$ (266)	Ber. C 63,16	H 6,77	O 30,07
	Gef. „ 62,87	„ 6,84	„ 30,5.

Addukt aus 7,8-Dichlorbicyclo-[0,2,4]-octadien-(2,4) und Benzochinon

Ein Gemisch von 18 g $C_8H_8Cl_2$ (XV), 11 g Benzochinon und 150 ccm Benzol wurde 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus der klaren gelben Lösung schieden sich beim Erkalten 12 g gelbliche Kristalle von nicht scharfem Schmp. 183° ab. Aus Benzol umkristallisiert wurden 6 g gelbliche Nadeln vom Schmp. 183° erhalten. Je nach der Schnelligkeit des Erhitzens schwankt der Schmp. zwischen 170 — 185° .

$C_{14}H_{12}O_2Cl_2$ (283)	Ber. C 59,37	H 4,24	Cl 25,1	O 11,3
Gef. „	59,62	„ 4,35	„ 24,7	„ 11,6.

Beim Erhitzen über den Schmp. beginnt sich das Addukt bei 190° zu zersetzen. Als 10 g obigen Produktes auf 170 — 240° erhitzt wurde, destillierten bei 133° 3 g einer farblosen Flüssigkeit über, die in der Vorlage vollkommen erstarrte. Der Schmp. lag bei 44° und zeigte mit 1,2-Dichlorcyclobuten-3 keine Depression.

Dimerisation des Cyclooctatetraens

a) *Unter Stickstoff*. 500 g Cyclooctatetraen wurden 48 Stunden unter Stickstoffspülung gekocht (Temp. 125 — 130°); dann wurde der Stickstoff abgestellt und das Reaktionsprodukt sofort destilliert, wobei 281 g Vorlauf bei 142° übergingen, die sich als unverändertes Tetraen erwiesen. Nun trat plötzlich unter Temperatursteigerung auf 230° ein heftiges Aufkochen ein, das etwa eine Minute anhielt und schließlich unter Entwicklung von etwas weißem Nebel zu Ende ging. Der Kolbeninhalt war nun ein gelbes dickes Öl geworden, das bei 3 mm Druck und 138 — 156° unter Zurücklassung von 65 g gelbem sprödem Harz destillierte. Ausbeute 113,4 g. Nach erneuter Destillation bei 149 — 150° unter 4 mm Druck ist das Produkt rein. Ausbeute 85,4 g.

$C_{16}H_{16}$ (208)	Ber. C 92,31	H 7,69	Mol.-Gew. 208	Hydr. Jodz. 246/2
Gef. „	91,92	„ 7,75	„ „ 200	„ „ 246/2

b) *Unter Luftzutritt*. 500 g Cyclooctatetraen wurden im Metallbade von 160° 24 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei in den letzten Stunden das Rückfließen des gelben Cyclooctatetraens aufhörte. Dann wurde fraktioniert destilliert.

Sdp. ₁₃ bis 100°	89 g (Cyclooctatetraen)
Sdp. ₁₀ 100 — 164°	12,7 g
Sdp. ₁₀ 164 — 174°	270,0 g
Sdp. ₁₀ 174 — 194°	37,0 g
Rückstand	104 g Harz (sauerstoffhaltig)
Summa	512,7 g

Fraktion 3 und 4 wurden vereinigt, mit 300 ccm Äther versetzt und mit Kohlensäureschnee abgekühlt. Nach kurzer Zeit war die Masse kristallisiert; es wurde abgesaugt und mit stark gekühltem Äther gewaschen. Ausbeute 127,5 g, welche nach der Destillation i. V. unter 1 mm und 138° rein sind und bei 44° schmelzen.

$C_{16}H_{16}$ (208)	Ber. C 92,31	H 7,69	Mol.-Gew. 208
Gef. „	92,25	„ 7,63	„ „ 198.

Die Mutterlaugen der Kristalle wurden nochmals fraktioniert kristallisiert:

a) Sdp. ₁ 138 — 140°	63,1 g
b) Sdp. ₁ 140 — 146°	53,1 g
c) Sdp. ₁ 146 — 158°	52,2 g.

a) wurde nochmals destilliert, Sdp.₁ 135—136°, Ausbeute 61,5 g.

$C_{16}H_{18}$ (208) Ber. C 92,31 H 7,69 Mol.-Gew. 208
Gef. „ 92,55 „ 7,88 „ „ 199.

b) wurde erneut destilliert. Das Destillat lieferte mit der gleichen Menge Äther versetzt und auf —80° abgekühlt noch 26,8 g Kristalle vom Schmp. 43—44°, die mit den oben erhaltenen Kristallen identisch sind.

c) wurde mit der Mutterlauge der Fraktion b) vereinigt und nochmals destilliert. Sdp.₁ 138—139°, 34 g Ausbeute.

Gef. C 92,60 H 7,76 Mol.-Gew. 203.

c) *In Lösung.* 500 g Cyclooctatetraen wurden in 1500 ccm wasserfreiem o-Dichlorbenzol gelöst und 16 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, dann wurde i. V. bei 16 mm das o-Dichlorbenzol entfernt, wobei noch beträchtliche Mengen unverändertes Tetraen mit übergingen, die für weitere Ansätze verwendet werden können. Hierauf wurde fraktioniert destilliert und folgende Fraktionen abgenommen:

1. Sdp.₁ 134—135° 125 g
2. Sdp.₁ 136—139° 141 g.

Fraktion 1. wurde nochmals destilliert:	Sdp. ₁ 135—136°	61,5 g A ₁
	Sdp. ₁ 136—138°	60,0 g A ₁ '
Fraktion 2. wurde ebenfalls destilliert:	Sdp. ₁ 134—136°	30,0 g B ₁
	Sdp. ₁ 136—138°	107,0 g B ₁
Fraktionen A ₁ + B ₁ : 90 g neu destilliert:	Sdp. ₁ 135—136°	44,0 g A ₂
	Sdp. ₁ 136—139°	52,0 g B ₂

Fraktion A₁ + A₂ vom Sdp.₁ 135—136° (92 g) ist der ölige dimere Kohlenwasserstoff.

Fraktion B₁ + B₂ wurde zuerst aus Äther unter Kohlensäureschnee-Kühlung kristallisiert und dann nochmals destilliert; Sdp.₁ 138°, 146 g vom Schmp. 43°.

Als Lösungsmittel sind auch höhersiedende Kohlenwasserstoffe und andere gechlorte Kohlenwasserstoffe geeignet, jedoch müssen sie einen Sdp. von über 150° haben; mit Xylol z. B. sind die Ausbeuten bei der Dimerisierung in Lösung auch bei längerem Kochen schlecht.

Katalytische Hydrierung des Kohlenwasserstoffs vom Schmp. 43°

a) 2 g Palladium-Tierkohle wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert und in der Schüttelente aushydriert. Dann wurde eine Lösung von 2,74 g Substanz, in 25 ccm Eisessig gelöst, zugesetzt und hydriert. Die Aufnahme betrug 930 ccm Wasserstoff, während sich für drei Doppelbindungen 975 ccm berechnen. Nach dem Filtrieren und der Entfernung des Eisessigs mit Wasser aus der ätherischen Lösung wurde der hydrierte Kohlenwasserstoff destilliert. Sdp.₁₀ 170—190° (Bad), Ausbeute 2,65 g.

$C_{16}H_{22}$ (214) Ber. C 89,72 H 10,28
Gef. „ 89,64 „ 10,09.

Zwei Doppelbindungen wurden sehr rasch hydriert, die dritte sehr langsam. Eine partielle Hydrierung scheint möglich, wurde jedoch vorläufig noch nicht durchgeführt.

b) *Unter Druck.* 300 g $C_{16}H_{18}$ vom Schmp. 43° gelöst in 900 ccm Benzol wurden mit einer Suspension von 50 g Chrom-Nickel-Kontakt in 150 ccm Methanol in der Rollbombe bei 120° unter 100 atü, schließlich unter 200 atü hydriert. Die Hydrierung war in wenigen Stunden beendet. Nach der Filtration des Kontaktes wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand destilliert. Sdp.₂ 127—128°. Ausbeute 284 g.

Gef. C 89,80 H 10,38.

Katalytische Hydrierung des flüssigen Dimeren

4 g Palladium-Tierkohle (3proz.) wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert und in der Schüttelente aushydriert, dann wurden 10 g des flüssigen Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{16}$, gelöst in 25 ccm Eisessig, zugesetzt und hydriert. Verbraucht wurden 2510 ccm Wasserstoff, für 2 H_2 , ber. 2346 ccm. Nach der Filtration und Entfernung des Lösungsmittels wurde der Kohlenwasserstoff destilliert. Sdp.₃ 136°, Ausbeute 8,9 g. Das Destillat erstarrte in der Kälte und bei längerem Stehen zu einer weißen Masse, die muschelähnlichen Bruch hat. Der Schmp. lag bei 33–35° nach vorhergehendem Erweichen.

$C_{16}H_{20}$ (212) Ber. C 90,70 H 9,30
Gef. „ 90,46 „ 9,61.

Einwirkung von CO und H_2O auf Cyclooctatetraen
(Dr. H. Kröper)

a) 110 g Cyclooctatetraen wurden in einem Rollautoklaven mit 60 g Wasser und 60 g Nickelcarbonyl unter einem Kohlenoxyddruck von 100 at auf 270° erhitzt und nach Erreichen der Temperatur 16 Stunden bei etwa 200 at Kohlenoxyddruck weiter erhitzt. Der Bombeninhalte wurde nach Entfernung des Nickelcarbonyls mit Kalilauge verseift und die Seifenlösung mehrmals mit Dimethyltetrahydrofuran ausgeschüttelt. Aus der Seifenlösung wurde die Säure isoliert, mit Methanol verestert und destilliert. Ausbeute 51 %.

1. Fraktion: 16,5 g Sdp._{0,8} 95–200°
2. „ 28,0 g Sdp._{0,8} 200–205°.

Der Ester ist erst nach sehr langem Kochen verseifbar.

Analyse von Fraktion 2:

$C_{10}H_{12}O_2$ Ber. C 73,18 H 7,32 O 19,50 Mol.-Gew. 164
Gef. „ 73,48 „ 7,34 „ 19,10 „ „ 294.

Es handelt sich also um den Methylester der Dicarbonsäure des dimerisierten Cyclooctatetraens von der Formel $C_{20}H_{24}O_4$. Der Ester der Säure ist sehr schwer verseifbar. VZ. ber. 341, gef. 333.

Fraktion 1, die vermutlich den Ester der monomeren Säure enthält, konnte infolge der Zeitumstände nicht näher identifiziert werden.

b) 50 g *dimeres* Cyclooctatetraen wurde mit 25 g Wasser und 25 ccm $Ni(CO)_4$ in einem Rollautoklaven unter 100 at Kohlenoxyddruck auf 270° und nach Erreichung der Temperatur weitere 16 Stunden auf 270° erhitzt. Der Autoklaveninhalt wurde mit Sodälösung behandelt und die unverseifbaren Anteile durch Ausschütteln mit Dimethyltetrahydrofuran abgetrennt. Die aus der Seifenlösung isolierte Säure wurde mit Methanol verestert und destilliert.

Sdp._{0,8} 208–212°, 51 g. Ausbeute ca. 78 %.

$C_{20}H_{24}O_4$ Ber. C 73,18 H 7,32 O 19,50
Gef. „ 72,71 „ 7,16 „ 19,60.

Die aus dem monomeren Cyclooctatetraen auf dem gleichen Wege erhaltene Säure ist anscheinend identisch mit der aus dem dimeren Produkt. Wahrscheinlich dimerisiert sich das monomere Cyclooctatetraen vor der Anlagerung von CO und H_2O .