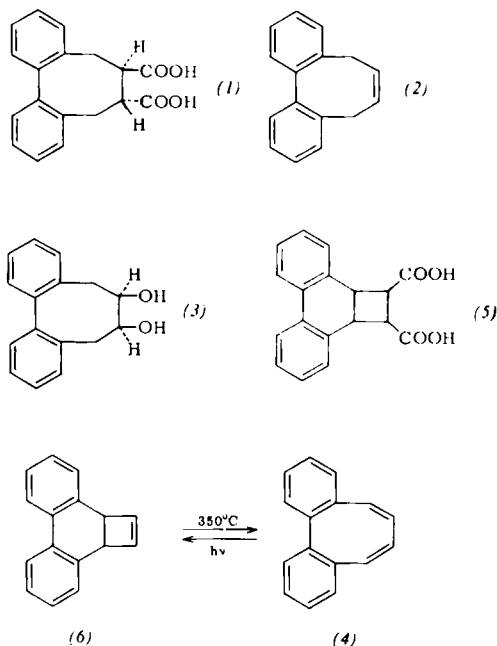


stand [3]. Die cis-Konfiguration dieses Glykols ergibt sich aus seiner Identität mit der aus (2) und OsO₄ erhaltenen Verbindung. Für diese ungewöhnliche cis-Hydroxylierung mit Perameisensäure dürfte eine Nachbargruppenbeteiligung eines der aromatischen Kerne verantwortlich sein [4]. Das Glykol (3) wurde anschließend mit Essigsäureanhydrid in sein Diacetat (Fp = 110–111 °C) übergeführt und dieses bei 550 °C im Vakuum pyrolysiert. Dabei erhielt man in 60-proz. Ausbeute (4), (Fp = 123–124 °C). Außer auf diesem Wege konnte (4) auch über sein Valenzisomeres (6) dargestellt



werden. Diese Verbindung (Fp = 171–172 °C) fällt in mäßiger Ausbeute an, wenn man auf die von dem Photoaddukt von Maleinsäureanhydrid an Phenanthren abgeleitete Säure (5) [5] unter den gleichen Bedingungen wie bei (1) Bleitetraacetat einwirken läßt. Kernresonanzspektrum und oxydativer Abbau zu Phenanthren-9.10-dicarbonsäure bewiesen die Struktur von (6). Die thermische Isomerisierung von (6) zu (4) erforderte die im Vergleich zur Spaltung einfacher Cyclobutene in Butadiene relativ hohe Temperatur von 350 °C. Hier bilden sich bereits in einer Ausweichreaktion Phenanthren und Acetylen [6]. Die Ursache für die bemerkenswerte thermische Stabilität von (6) ist augenscheinlich darin zu suchen, daß die Umlagerung von (6) in (4) der für die Cyclobuten-Butadien-Isomerisierung geltenden stereochemischen Regel, wonach cis-3.4-substituierte Cyclobutene selektiv 1.4-substituierte Butadiene mit cis-trans-Konfiguration liefern [7], zuwiderläuft. Bestrahlte man (4) mit UV-Licht, so bildete sich praktisch quantitativ (6) zurück [8].

Eingegangen am 19. August 1963 [Z 564]

[1] L. V. Dvorken, R. B. Smyth u. K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. 80, 486 (1958).

[2] C. A. Grob, M. Ohta u. A. Weiss, Angew. Chem. 70, 343 (1958).

[3] Ein neben (3) isoliertes Glykol scheint trans-1.2.3.4-Dibenzocycloocta-1.3-dien-6.7-diol zu sein.

[4] R. Huisgen, Angew. Chem. 69, 341 (1957), postulierte eine solche Nachbargruppenbeteiligung zur Erklärung der solvolytischen Reaktivität des Tosylats von 1.2-Benzo-cycloocten-4-ol.

[5] D. Bryce-Smith u. B. Vickery, Chem. and Ind. 1961, 429.

[6] Vgl. dazu den Zerfall des Cyclobutenrings in eine Olefin- und eine Acetylenkomponente, G. Wittig u. U. Mayer, Chem. Ber. 96, 342 (1963).

[7] E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 14 (1958); R. Criegee u. K. Noll, ibid. 627, 1 (1959).

[8] Für die photochemischen Versuche stellte uns Herr Professor G. O. Schenck, Mülheim/Ruhr, freundlicherweise Apparaturen zur Verfügung, wofür an dieser Stelle vielmals gedankt sei.

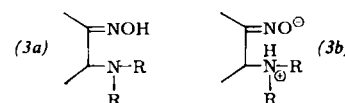
Cyclododecanonoxim und Cyclooctanoxim aus Cyclododecatrien bzw. Cyclooctadien

Von Dr. Horst Metzger

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Während die Addition von Nitrosylchlorid an Cyclododecatrien normalerweise zu einem Gemisch stellungsisomerer Bis(chlor-nitroso-cyclododecadiene) mit benachbarter Stellung des Chloratoms und der Nitrosogruppe führt [1], erhält man die strukturisomeren Chlor-oximino-cyclododecadiene (1) mit gleichfalls benachbarter Stellung der Substituenten durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Cyclododecatrien in Gegenwart von Chlorwasserstoff. Geht man von der trans-trans-cis-Verbindung aus, so wird vorzugsweise eine trans-Bindung angegriffen.

Völlig analog verhält sich Cycloocta-1.5-dien. Auch hier addiert sich unter Bildung von 1-Chlor-2-oximino-cycloocten



(2) nur eine Molekel Nitrosylchlorid. Beide α -Chloroxime lassen sich mit sek. Aminen in Nitrolamine (3a) oder (3b) überführen.

Die drucklose Hydrierung von (1) bei 40–50 °C z.B. in Methanol in Gegenwart von Edelmetall-Katalysatoren führt recht glatt zum Cyclododecanonoxim als Hauptprodukt. Als Katalysator eignet sich hierfür insbesondere Palladium; bei Verwendung von Platin kann überwiegend Cyclododecylamin entstehen.

Im Gegensatz hierzu erhält man aus (2) und auch aus α -Chlorcyclooctanoxim mit Palladium oder Platin ein Gemisch von Cyclooctanoxim und Cyclooctanoxim neben Cyclooctylamin, der Schiffschen Base aus Cyclooctylamin und Cyclooctanon und Spuren α -Aminoäthylcyclohexan.

Eingegangen am 23. August 1963 [Z 577]

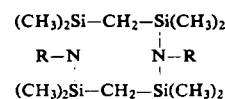
[1] DAS 1094741 (1959) Studienges. Kohle, Erf. E. Wilke, E. W. Müller u. J. Stedefeder. Bei dem von L. I. Zakharkin, Russ. Pat. 139317 (1960), angegebenen NOCl-Addukt handelt es sich nach unseren Ergebnissen um die dimere Nitrosoverbindung.

Aminosilane und Silazane mit Si—CH₂—Si-Gruppierung

Von Dr. K. Lienhard und Prof. Dr. E. G. Rochow

Harvard University, Department of Chemistry, Cambridge, Massachusetts (USA)

Br—Si(CH₃)₂—CH₂—Si(CH₃)₂—Br (1) [1] reagiert mit NH₂R (R=H, CH₃) unter Bildung von Derivaten des 1.3.5.7-Tetra-sila-2.6-diazacyclooctans, eines neuen heterocyclischen Ring-systems:



R = H: Kp_{3,5} = 82–84 °C; Fp = 35 °C (2)

R = CH₃: Kp₃ = 97 °C; Fp = 44–45 °C (3)

Die Verbindungen wurden durch Vakuumsublimation gereinigt. Sie werden durch Wasser und Alkohole rasch solvolysiert. (2) spaltet beim Erhitzen in Gegenwart von NH₄Br ²/₃ Mol NH₃ ab. (1) reagiert mit Methylamin bei –50 °C zunächst unter Bildung von (4), welches während mehrstündigen Erhitzens auf Rückflußtemperatur CH₃NH₂ abspaltet und dabei teilweise zu (3) kondensiert.