

kühlung gesättigt) werden im Bombenrohr 10 Stdn. auf 200° erhitzt und wie bei XV beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 10.5 g der Verbindung XX<sup>6</sup>) vom Schmp. 186° in farblosen Kristallen (52% d.Th.).

3-Oxy-2-[4-oxy-phenyl]-pyridin (XXI) wird aus 20 g des Methyläthers XX wie bei XVI beschrieben dargestellt. Ausb. 15 g gelbliche Kristalle vom Schmp. 220–221° (80% d.Th.). Das Rohprodukt wird aus wäBr. Alkohol umkristallisiert; Schmp. 222 bis 223°.

$C_{11}H_9O_2N$  (187.2) Ber. C 70.57 H 4.85 N 7.48 Gef. C 70.67 H 4.97 N 7.52

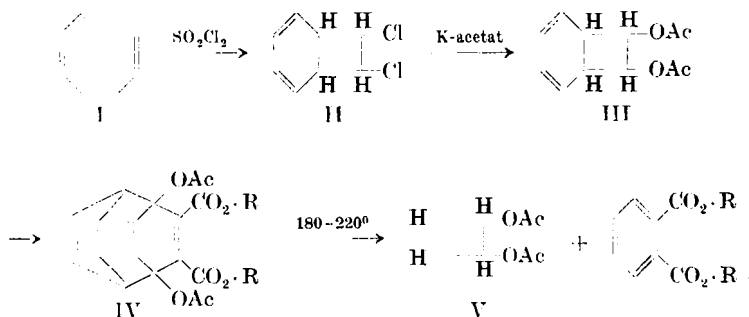
### 23. Rudolf Criegee, Werner Hörauf und Wolf Dietrich Schellenberg: Butadien-Derivate aus Cyclooctatetraen

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]

(Eingegangen am 21. Juli 1952)

Die Abbauprodukte des Cyclooctatetraens, denen man bisher die Konstitution von Dichlor- und Diacetoxy-cyclobutenen zuschrieb, sind in Wirklichkeit 1.4-disubstituierte Butadiene.

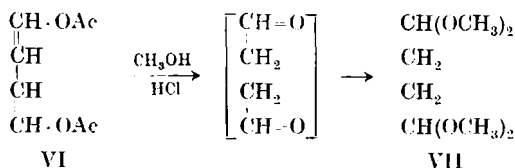
Für eine im Gang befindliche Arbeit waren die stereoisomeren 1.2-Diole des Cyclobutans erwünscht. Wir hofften, das eine Isomere leicht aus dem Diacetat V gewinnen zu können, das Reppe<sup>1)</sup> im Verlaufe seiner Arbeiten über den Abbau des Cyclooctatetraens (I) beschrieben hatte:



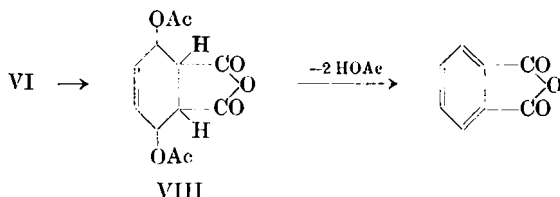
Das Diacetat V gab aber mit Alkalien auch in der Kälte nicht das erwartete Diol, sondern nur braune Verharzungsprodukte. Beim Kochen mit methanolischer Salzsäure trat dagegen Umesterung ein. Das Reaktionsprodukt war aber wieder nicht das Diol, sondern Succindialdehyd-tetramethylacetal (VII). Das Ergebnis ließ sich nur dadurch deuten, daß die Reppesche Verbindung nicht die Konstitution V, sondern die eines 1.4-Diacetoxy-buta-

<sup>1)</sup> W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 [1948] (insbes. dort S. 87).

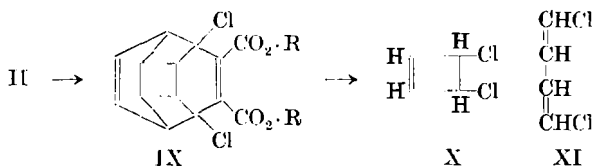
diens (VI) hatte und somit das Bis-enolacetat des Succindialdehyds darstellte.



Der Beweis ließ sich durch Dien-Synthese mit Maleinsäureanhydrid führen. Es entstand in glatter Reaktion das Addukt VIII, das beim stärkeren Erhitzen unter Abspaltung von 2 Moll. Essigsäure in Phthalsäureanhydrid überging:



Nach diesem Ergebnis war die Vermutung naheliegend, daß die aus II über das Addukt IX gewonnene Dichlorverbindung ebenfalls kein Dichlorcyclobuten (X), sondern statt dessen 1.4-Dichlor-butadien (XI) wäre.



Schon eine Reihe von Reppes Befunden stehen mit der Struktur XI in Einklang. Dahin gehört

1.) die große Reaktionsträgheit der Chloratome, die bei Annahme der Konstitution XI ohne weiteres, beim Vorliegen von X nur mit Zusatzhypothesen verständlich ist;

2.) die Überführung mit Chlor in 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-butan (XIV) vom Schmp. 109–110°, die bei Annahme der Konstitution X nur unter Aufspaltung des Ringes möglich ist;

3.) die Herstellung eines Tetrabromides vom Schmp. 128–130°, dem zwar die Formel  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_4$  zuerteilt wurde (die nur möglich ist, wenn 2 Bromatome durch Substitution eingetreten sind), für welches aber die Formel  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_4$  eines Dichlorbutadien-tetrabromids besser mit den Analysenergebnissen übereinstimmt, und

4.) die Tatsache, daß bei der ohne besondere Vorsichtsmaßregeln durchgeführten katalytischen Hydrierung *n*-Butan erhalten wurde.

Für die Cyclobutenstruktur sprach lediglich das Ergebnis der katalytischen Hydrierung bei tiefer Temperatur, bei der ein Kohlenwasserstoff ent-

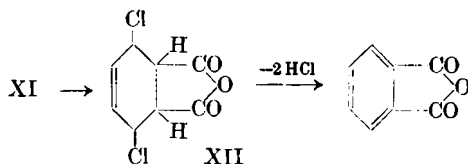
stand, der für Cyclobutan richtige Analysenwerte lieferte. Allerdings lag der Siedepunkt an Stelle von  $+12^{\circ}$  „zwischen  $+2$  und  $+7.5^{\circ}$ “<sup>2)</sup>.

Wir konnten das Dichlorid ohne Schwierigkeiten nach der Vorschrift von Reppe gewinnen. Die Ausbeute an festem Reaktionsprodukt erhöht sich nicht unerheblich, wenn die thermische Zersetzung des Adduktes IX i. Vakuum vorgenommen wird. Die von uns erhaltene Verbindung schmilzt allerdings bei  $38^{\circ}$ , während Reppe den Schmp.  $43-44^{\circ}$  angibt<sup>3)</sup>. An der Identität kann aber trotzdem kein Zweifel bestehen, da sonst in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften Übereinstimmung besteht. Insbesondere gibt unsere Verbindung mit Salpetersäure ein Dinitro-Derivat vom Schmp.  $126^{\circ}$  (Reppe:  $127^{\circ}$ )<sup>3a)</sup>.

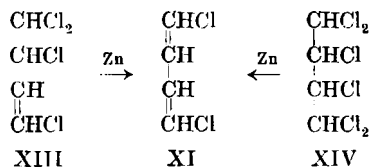
Daß das fragliche Dichlorid 1.4-Dichlor-butadien (XI) und nicht Dichlor-cyclobuten (X) ist, ergibt sich aus folgenden Tatsachen:

1.) In der Kälte werden bei Gegenwart von Pyridin zwei Moll.  $\text{OsO}_4$  zu einem Addukt der Formel  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{OsO}_4 \cdot 4\text{Py}$  angelagert.

2.) Maleinsäureanhydrid wird angelagert. Das Additionsprodukt ist aber wenig beständig, spaltet vielmehr leicht Chlorwasserstoff ab und geht in Phthalsäureanhydrid über:



3.) 1.1.2.4-Tetrachlor-buten-(3) (XIII) gibt nach W. Bauer<sup>4)</sup> mit Zink ein Gemisch von 1.4-Dichlor-butadienen. Aus diesem Gemisch läßt sich das Isomere vom Schmp.  $38^{\circ}$  durch Tiefkühlung gewinnen:



<sup>2)</sup> Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Hrn. Prof. Reppe hat eine Wiederholung der Hydrierung zu einem Kohlenwasserstoff-Gemisch geführt, das sich aus 21% *n*-Butan, 58% *n*-Butenen und 16% Cyclobutan zusammensetzt.

<sup>3)</sup> Nach der gleichen Privatmitteilung (Fußn. <sup>2)</sup>) ist die Schmelzpunktangabe von  $43-44^{\circ}$  auf einen Irrtum zurückzuführen. Der Schmelzpunkt wurde auch in Ludwigs-hafen zu  $38^{\circ}$  gefunden.

<sup>3a)</sup> Anm. bei der Korrektur (27. 12. 1952): Wir verdanken der Freundlichkeit von Hrn. Dr. J. Smidt (Wacker A.G. München) den Hinweis auf eine Arbeit von A. Müller (Z. angew. Chem. **62**, 166 [1950]) über Verunreinigungen des Carbidacetyls. Darin wird als Ergebnis der Chlorwasser-Wäsche eine „Fraktion 5“ vom Sdp.  $128-130^{\circ}$  und der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2$  beschrieben. Aus dieser schied sich ein krist. Dichlorid vom Schmp.  $42^{\circ}$  ab, „das mit keinem bekannten Dichlorbutadien identisch war“. Seine Nitrierung ergab eine Dinitroverbindung vom Schmp.  $126^{\circ}$ . Eine uns freundlicherweise überlassene Probe der „Fraktion 5“ gestattete uns, die Identität des Dichlorids und seiner Dinitroverbindung mit den von uns gewonnenen Substanzen festzustellen; allerdings fanden wir wiederum den Schmp.  $38^{\circ}$  für das Dichlorid. <sup>4)</sup> Chimia [Zürich] **5**, 147 [1951].

Es ist mit dem Produkt aus Cyclooctatetraen in allen Eigenschaften identisch.

4.) Mit besserer Ausbeute gewinnt man die gleiche Verbindung durch Halogen-Abspaltung aus 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-butan (XIV), das nach E. Müller und F. Hüther<sup>5)</sup> aus dem Nachlauf der Tetrachloräthan-Herstellung gewonnen werden kann<sup>6)</sup>.

5.) Das Raman-Spektrum des Dichlorids, das Herr Prof. Goubeau in Stuttgart liebenswürdigerweise aufnehmen ließ, zeigt eine sehr starke Linie bei  $1620\text{ cm}^{-1}$ , die nur mit einer Butadien-Struktur in Einklang steht.

Bis auf das einstweilen unerklärliche Ergebnis der katalytischen Hydrierung des Dichlorids sprechen also alle Befunde überzeugend für die Butadien-Struktur der beiden Abbauprodukte VI und XI. Das gleiche kann mit Sicherheit für die entsprechende Dibromverbindung angenommen werden. Wie ist nun die Entstehung dieser Verbindungen zu deuten? Die Konstitution der Ausgangsprodukte II und III als Cyclobutan-Derivate steht einwandfrei fest, nicht nur auf Grund zahlreicher Argumente, die Reppe beigebracht hat, sondern auch auf Grund des von Cope<sup>7)</sup> beschriebenen oxydativen Abbaus von II zu Dichlor-cyclobutan-dicarbonsäure.

Die Aufspaltung des Vierrings zur offenen Kette erfolgt also bei der thermischen Zersetzung der Addukte IV und IX. Es ist möglich, daß dabei zunächst Cyclobuten-Derivate entstehen, die aber im Einklang mit den Ergebnissen von Alder<sup>8)</sup> den hohen Temperaturen nicht gewachsen sind. Es kann aber auch sein, daß die bei der thermischen Zersetzung zunächst anzunehmenden Diradikale  $\begin{smallmatrix} \cdot\text{CH}-\text{CHX} \\ \cdot\text{CH}-\text{CHX} \end{smallmatrix}$  nicht als 1.2-Diradikale eine Doppelbindung ausbilden, sondern als 1.4-Diradikale sofort zwischen den C-Atomen 2 und 3 unter Bildung von Butadien-Derivaten zerfallen<sup>9, 9a)</sup>.

Bei 1.4-disubstituierten Butadienen sieht die Theorie drei Isomere, eine *cis,cis*-, eine *cis,trans*- und eine *trans,trans*-Form vor. Die oben beschriebenen Verbindungen sind sicher keine *cis,cis*-Verbindungen, da diese nach den Stuart-Modellen keine zur Dien-Synthese befähigte Konstellationen einnehmen können. Für die wahrscheinlichste halten wir, zumal in Hinblick auf das vorzügliche Kristallisationsvermögen, die *trans,trans*-Konfiguration.

Mit der Reindarstellung der anderen stereoisomeren 1.4-Dichlor-butadiene sowie der Synthese eines wahren Dichlor-cyclobutens sind wir beschäftigt.

Es ist uns ein Bedürfnis, Hrn. Direktor Prof. Dr. Reppe für die Überlassung von Cyclooctatetraen herzlich zu danken.

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 589 [1931].

<sup>6)</sup> Der Wacker A.G., München, danken wir vielmals für die Überlassung von „Tetra“-Nachlauf. <sup>7)</sup> A. C. Cope u. M. Burg, J. Amer. chem. Soc. **74**, 168 [1952].

<sup>8)</sup> K. Alder u. H. A. Dortmann, Chem. Ber. **85**, 556 [1952].

<sup>9)</sup> R. Criegee, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 665 [1935].

<sup>9a)</sup> Anm. bei der Korrektur (27. 12. 1952): Nach A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp u. E. R. Trumbull (J. Amer. chem. Soc. **74**, 4867 [1952]) gibt die thermische Zersetzung des Adduktes aus Cyclooctatetraen und Acetylen-dicarbonsäureester in 97-proz. Ausbeute Cyclobuten. Offenbar verstärken also die Chloratome und Acetoxygruppen als 3- und 4-ständige Substituenten die Instabilität des Cyclobutens.

## Beschreibung der Versuche

## 1.4-Diacetoxy-butadien (VI)

Die Darstellung erfolgte nach W. Reppe<sup>10)</sup> aus Cyclooctatetraen(I) über das Dichlorid II, das Diacetat III und das Addukt IV. Das Rohprodukt IV wurde in einem Säbelkolben bei 18 Torr auf 180–220° erhitzt. Das Dien VI erstarrte im Säbel und wurde aus Methanol oder Benzol umkristallisiert. Schmp. 103–104° (Reppe: 99–100°); Ausb. 64% d.Theorie. Mol.-Gew. (kryoskop. in Dioxan): Ber. 170, gef. 172. Beim Versuch der alkal. Verseifung trat bereits nach den ersten Tropfen methanol. Kalilauge Braunfärbung und alsbald Verharzung ein.

Succindialdehyd-tetramethylacetal (VII): 3.4 g 1.4-Diacetoxy-butadien wurden mit 81 ccm 1-proz. methanol. Salzsäure 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit der ber. Menge methanol. Kalilauge neutralisiert, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Filtrat das Lösungsmittel entfernt. Das zurückbleibende Acetal siedete bei 87.5°/15 Torr; Ausb. 2.5 g = 71% d.Theorie.

$C_8H_{16}O_4$  (178.2) Ber. C 53.91 H 10.18 O 35.91 Gef. C 53.58 H 10.24 O 36.1

Mit *p*-Nitro-phenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure entstand das Bis-*p*-nitro-phenylhydrazon des Succindialdehyds in Form von rostbraunen Nadeln. Schmp. (aus Methanol) 169°.

$C_{16}H_{16}O_4N_6$  (356.3) Ber. C 53.93 H 4.53 O 17.96 N 23.59  
Gef. C 53.33 H 4.58 O 19.0 N 23.11

3.6-Diacetoxy-1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (VIII): 1.7 g 1.4-Diacetoxy-butadien wurden mit 1.0 g Maleinsäureanhydrid in 45 ccm Benzol 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Stehenlassen über Nacht schieden sich Kristalle aus; sie wurden mit wenig Benzol gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.0 g, aus der Mutterlauge weitere 0.4 g, zusammen 89% d.Theorie. Der Zersetzungspunkt schwankt je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit stark zwischen 120° und 130°. Aus Benzol, Methylenchlorid oder Äthylenchlorid, sowie durch Lösen in Dioxan und Fällen mit Äther kann die Substanz umkristallisiert werden. Sie ist bei Zimmertemperatur recht beständig, spaltet aber am Zersetzungspunkt in heftiger Reaktion Essigsäure ab.

$C_{12}H_{12}O_7$  (268.2) Ber. C 53.73 H 4.51 O 41.76 Gef. C 53.89 H 4.66 O 41.8

Thermische Zersetzung: 540 mg des Adduktes VIII wurden in einem Destillierkölblehen, versehen mit einer groben Capillare, langsam in einem Paraffinbad erhitzt. Bei 140° Badtemperatur begann die Substanz unter Essigsäure-Entwicklung zu schmelzen. Durch geringes Saugen mit der Wasserstrahlpumpe wurde dafür gesorgt, daß ein schwacher Luftstrom über die Schmelze strich und die Essigsäure entfernte. 10 Min. lang wurde die Badtemperatur bei 150–155° gehalten. Beim Abkühlen erstarrte die Schmelze zu faserigen Kristallen, die durch Hochvak.-Sublimation gereinigt wurden. Ausb. 300 mg weißer Nadeln vom Schmp. 131°; keine Schmelzpunktserniedrigung mit Phthalsäureanhydrid.

1.4-Dichlor-butadien (vermutlich *trans-trans*-Form) (XI)

a) Aus Cyclooctatetraen: Die Darstellung erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von Reppe<sup>11)</sup> über das Dichlorid II und das Addukt IX. Bei der thermischen Zersetzung dieses Addukts unter Normaldruck wurde neben viel flüssigem nur wenig festes Dichlorbutadien gewonnen.

Besser wurde daher wie folgt verfahren:

26.5 g Dien-Addukt IX wurden mit einigen Siedesteinchen in einen Säbelkolben gefüllt, der Säbel wurde mit einer tiefgekühlten Kältefalle verbunden und diese an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Der Säbelkolben wurde im Ölbad erhitzt und der Säbel durch fließendes Wasser von außen gekühlt. Unter 17 Torr begann die thermische

<sup>10)</sup> S. Fußn. <sup>1)</sup>, S. 50, 56 u. 87.

<sup>11)</sup> S. Fußn. <sup>1)</sup>, S. 50, 78 u. 79.

Zersetzung bereits bei einer Badtemperatur von  $140^{\circ}$  und ließ sich in dem Intervall  $140$  bis  $150^{\circ}$  innerhalb 10 Stdn. vollkommen durchführen. Die Zersetzungstemperatur liegt dabei gegenüber der Spaltung bei Normaldruck um  $50^{\circ}$  niedriger.

Das entstehende 1.4-Dichlor-butadien sublimiert aus dem zurückbleibenden Phthalsäuredimethylester und kondensiert sich nahezu vollständig in Säbel, wobei es dicke, durchsichtige Platten bildet. Auf diese Weise wurden 8.8 g (85% d.Th.) kristallisiertes und 0.5 g flüssiges 1.4-Dichlor-butadien (XI) erhalten. Aus Äther umkristallisiert schmolz die Substanz bei  $37-38^{\circ}$ . Der Schmelzpunkt änderte sich auch nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther nicht. Ein Misch-Schmelzpunkt mit dem durch thermische Zersetzung bei Normaldruck erhaltenen Produkt zeigte keine Erniedrigung. Der fast  $6^{\circ}$  betragende Unterschied im Schmelzpunkt gegenüber den Befunden von Reppe kann einstweilen nicht erklärt werden<sup>3)</sup>. An der Identität kann aber nicht gezweifelt werden, da auch völlig gleichartige Derivate erhalten werden.

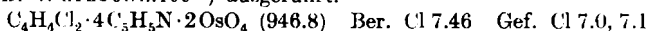
b) Aus 1.1.2.4-Tetrachlor-buten-(3) (XIII): 84 g Tetrachlorbuten (dargest. nach W. Bauer<sup>4)</sup>, Sdp.<sub>15</sub>  $80-83^{\circ}$ ) in 100 ccm Methanol läßt man unter Turbinieren langsam zu 224 g Zinkstaub in 350 ccm Methanol zutropfen. Die Reaktion ist bei Zimmertemperatur in 24 Stdn. beendet. Man filtriert, verdünnt das Filtrat mit Wasser und etwas Salzsäure und nimmt das sich ausscheidende Öl in Äther auf. Die Substanz siedet bei  $28^{\circ}/15$  Torr und zeigt einen Schmelzintervall von  $-47$  bis  $-10^{\circ}$ . Durch Ausfrieren und Absaugen der eutektischen Schmelze werden 2 g einer farblosen Substanz gewonnen, die nach wiederholter Sublimation bei  $37-38^{\circ}$  schmolz und mit der aus Cyclooctatetraen erhaltenen in allen Eigenschaften identisch war.

c) Aus 1.1.2.3.4.4-Hexachlor-butan (XIV): 30 g des nach E. Müller<sup>5)</sup> gewonnenen Hexachlorids vom Schmp.  $107^{\circ}$  wurden allmählich unter Turbinieren zu einer Aufschlammung von 120 g Zinkstaub in Methanol gegeben. Am Anfang mußte etwas erwärmt werden, später lief die Reaktion ohne äußere Erwärmung weiter; die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Es entstanden 11 g (80% d.Th.) eines farblosen Öles vom Sdp.<sub>15</sub>  $28^{\circ}$ . Durch Ausfrieren und Absaugen der eutektischen Schmelze wurden daraus 5.0 g 1.4-Dichlor-butadien vom Schmp.  $37-38^{\circ}$  gewonnen.

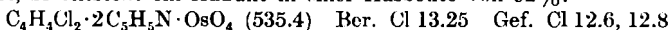
Die Identität mit dem Dichlorid von Reppe folgt auch aus der Herstellung folgender Derivate:

- 1.) Dibromid  $C_4H_4Cl_2Br_2$ : Sdp.<sub>15</sub>  $110-111^{\circ}$ ;  $n_D^{20}$  1.5765 (Reppe: Sdp.<sub>11</sub>  $109-110^{\circ}$ ;  $n_D^{20}$  1.5757),
- 2.) Tetrabromid  $C_4H_4Cl_2Br_4$ : Schmp.  $129^{\circ}$  (Reppe  $129^{\circ}$ ),
- 3.) Dinitro-Verbindung: Gelbgrüne Nadeln vom Schmp.  $126^{\circ}$  (Reppe  $127^{\circ}$ ).

Addukt mit 2 Moll.  $OsO_4$  und 4 Moll. Pyridin<sup>12)</sup>: 66 mg 1.4-Dichlor-butadien wurden mit 260 mg Osmiumtetroxyd und 200 mg Pyridin in 10 ccm absol. Äther zusammengegeben. Nach wenigen Minuten begann die Abscheidung eines hellbraunen Niederschlags. Nach 15 Stdn. wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen; Ausb. 395 mg = 83.5% d.Theorie. Eine Osmium-Bestimmung in der üblichen Weise<sup>13)</sup> kann nicht durchgeführt werden, da bei der Behandlung mit Chromschwefelsäure nicht nur  $OsO_4$ , sondern auch Chromylchlorid sich verflüchtigt. Daher wurde eine Halogen-Bestimmung nach B. Wurzschnitt<sup>14)</sup> ausgeführt.



Wird der gleiche Versuch mit nur einem Mol. Osmiumtetroxyd auf ein Mol. Dien durchgeführt, so entsteht ein Addukt in einer Ausbeute von 92%.



3.6-Dichlor-1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (XII): 620 mg 1.4-Dichlor-butadien wurden zusammen mit 750 mg Maleinsäureanhydrid in ein kleines Reagensgläschen gefüllt und dieses unverschlossen in ein Schliffkölbchen gestellt, das etwa zu  $\frac{1}{5}$  mit Natronasbest angefüllt war. Das Kölbchen wurde, mit einem Schliff-

<sup>12)</sup> Der Versuch wurde von Frl. Dipl.-Chem. L. Wappes durchgeführt.

<sup>13)</sup> R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. **522**, 75 [1936].

<sup>14)</sup> Mikrochem. verein. Mikrochim. **35-37**, 769 [1951].

stopfen versehen, so weit in ein Paraffinbad getaucht, daß die Unterseite des Schliffstopfens noch unterhalb der Paraffinoberfläche zu liegen kam. Dadurch wird eine Sublimation des 1.4-Dichlor-butadiens verhindert. Das Paraffinbad wurde auf 70–75° erwärmt; dabei bildeten das geschmolzene Butadien-Derivat und Maleinsäureanhydrid eine homogene Lösung. Nach 2 Std. wurde die Reaktion unterbrochen, da in zunehmendem Maße das entstehende Dien-Addukt XII Chlorwasserstoff abspaltete, erkenntlich an der Verkrustung des Natronasbestes. Die unveränderten Ausgangsverbindungen wurden durch Sublimation bei einer Badtemperatur von 45° aus dem Reaktionsprodukt entfernt; es blieben 680 mg als Rückstand übrig. Bei 158° zersetzt sich die Substanz unter stürmischer Chlorwasserstoff-Entwicklung. Aus 70° warmem Dioxan wurden farblose Kristalle vom Zersetzungspunkt 150–160° erhalten. Das Addukt XII spaltete schon bei Zimmertemperatur langsam Chlorwasserstoff ab.

Zur Analyse wurde eine gewogene Probe mit verd. Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, anschließend mit verd. Salpetersäure neutralisiert und der Chlorgehalt mit eingestellter Silbernitrat-Lösung bestimmt.

$C_8H_6O_3Cl_2$  (221.0) Ber. Cl 32.1 Gef. Cl 33.0

Die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus dem Addukt XII führt in glatter Umsetzung zu Phthalsäureanhydrid. Ohne Isolierung des Zwischenproduktes kann man Dichlorbutadien mit Maleinsäureanhydrid in der gleichen Weise wie oben umsetzen, dann aber die Temperatur allmählich auf 120° steigern. Nach dem Abklingen der stürmischen Chlorwasserstoff-Entwicklung läßt man erkalten. Die Masse kristallisiert dabei durch: nach dem Zerkleinern wird i. Vak. erst bei 40° das überschüss. Maleinsäureanhydrid, dann bei 110–120° das Phthalsäureanhydrid sublimiert. Schmp. (aus Alkohol) 131°; Ausb. 93% d. Theorie.

---

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Clemens Schöpf, Darmstadt. Redaktion: Dr. Albert Ellmer, Freiburg i. Br.  
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage),  
Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.

Copyright 1953 by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 100.—; Einzelheft DM 8.50. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.