

RUDOLF CRIEGEE, GERHARD SCHRÖDER, GÜNTHER MAIER
und HANS-GERHARD FISCHER

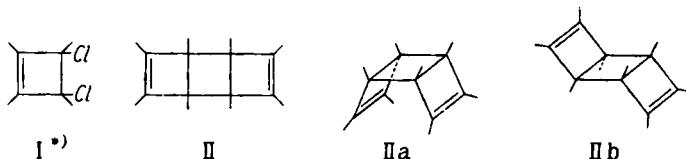
syn- und *anti*-Octamethyl-tricyclooctadien

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 4. April 1960)

Herrn Professor F. Arndt zum 75. Geburtstag

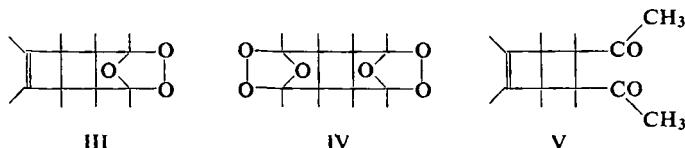
Die Konfiguration von zwei tricyclischen Kohlenwasserstoffen $C_{16}H_{24}$ wird durch Ozonabbau bewiesen. Die *syn*-Verbindung liefert ein Tetraketal, die *anti*-Verbindung ein Tetraketone.

Aus 3,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobuten (I) hatte G. LOUIS¹⁾ vor 4 Jahren mit Lithiumamalgam in praktisch quantitativer Ausbeute den tricyclischen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{24}$ (II) vom Schmp. 196° (Zers.) gewonnen. Der Konstitutionsbeweis gründete sich vor allem auf UV-, IR- und NMR-Spektren. Für II sieht die Theorie zwei Raumformeln, IIa und IIb, vor. Auf Grund chemischer Argumente war für den „Louisschen Kohlenwasserstoff“ die *syn*-Form IIa vorgeschlagen worden.



Der eine von uns (SCH.) fand nun, daß der aus I durch Behandeln mit Nickelcarbonyl entstehende Komplex $C_8H_{12}NiCl_2$ ²⁾ beim Kochen seiner wäßrigen Lösung in 50–60-proz. Ausbeute zu einem isomeren Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{24}$ vom Schmp. 127° zersetzt wird. Dieser „SCHRÖDERSche Kohlenwasserstoff“ ist dem Louisschen in seinen Spektren und in seinem chemischen Verhalten außerordentlich ähnlich, so daß wir von vornherein die *anti*-Struktur IIb für ihn in Betracht zogen. Im folgenden sollen diese Zuordnungen bewiesen werden. Dabei wird den Derivaten der *syn*-Reihe jeweils der Index a, denen der *anti*-Reihe der Index b zuerteilt.

IIa und IIb geben mit Ozon die kristallisierten Monoozonide IIIa und IIIb sowie die ebenfalls kristallisierten Diozonide IVa und IVb.

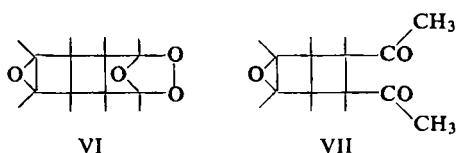


¹⁾ R. CRIEGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. 90, 417 [1957].

²⁾ R. CRIEGEE und G. SCHRÖDER, Liebigs Ann. Chem. 623, 1 [1959].

* Hier und im folgenden bedeuten die von den Ringen ausgehenden Striche Methylgruppen.

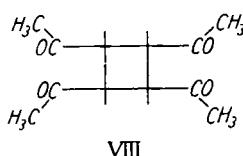
III a liefert bei der Hydrierung dieselbe Verbindung vom Schmp. 54° *), die früher¹⁾ aus IIa durch Behandlung mit OsO₄ entstanden und als das ungesättigte Diketon Va formuliert worden war. Diese Formulierung kann jedoch nicht richtig sein: Die Verbindung bildet nur ein *Monooxim* und ein *Monosemicarbazon*; mit LiAlH₄ werden nur 2 H-Atome aufgenommen unter Bildung eines Carbinols, das keine Keto- banden mehr zeigt. Da die Verbindung selber keine OH-Gruppen besitzt, kann es sich nur um einen ungesättigten Ketoäther unbekannter Konstitution handeln. Er muß durch eine transannulare Reaktion einer der ursprünglich vorhanden gewesenen zwei Ketogruppen mit der räumlich benachbarten Doppelbindung entstanden sein. Daß diese Annahme richtig ist, geht daraus hervor, daß das Monoepoxy-monoozonid VIa (das also keine Doppelbindung mehr enthält) bei der Hydrierung glatt ein Monoepoxydiketon VIIa liefert. VIa wurde auf 2 Wegen gewonnen: 1. aus dem Monoozonid IIIa mit Perbenzoësäure, 2. aus dem Monoepoxyd¹⁾ von IIa durch Ozonisierung.



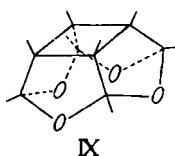
VI

VII

Die völlige Aufspaltung der beiden äußeren Ringe von IIa gelang auf dreierlei Weise, nämlich a) durch Hydrierung des Diozonids IVa, b) durch Umsetzung des Monoozonids IIIa mit OsO₄/Pyridin und Hydrolyse des Addukts mit Mannit/KOH (dabei scheint das zu erwartende Dihydroxyozonid eine intramolekulare Oxydoreduktion zu erleiden) und c) durch oxydative Hydrolyse des Epoxydiketons VII mit Bleitetraacetat in feuchtem Eisessig. Bei allen drei Reaktionen wurde dieselbe Verbindung C₁₆H₂₄O₄ vom Schmp. 292° erhalten. Diese Verbindung ist aber nicht etwa ein Tetraketone VIIIa. Sie besitzt weder im UV- noch im IR-Spektrum die sehr charakteristischen Carbonylbanden. Da außerdem weder Hydroxyl noch peroxydischer Sauerstoff vorhanden ist, müssen alle 4 O-Atome ätherartig gebunden sein, bemerkenswerterweise auch die zwei, die vorher in VII als Ketogruppen vorlagen. Die einzige Erklärung dieser Tatsache ist die, daß das zunächst entstandene Tetraketone VIIIa sich durch vierfache intramolekulare Addition in das Tetraketal IX verwandelt hat³⁾.



VIII



IX

Mit der Formulierung IX stehen nicht nur der ungewöhnlich hohe Schmp. und die leichte Sublimierbarkeit, sondern vor allem auch das NMR-Spektrum in Einklang, das nur 2 Signale gleicher Intensität aufweist. IX kann sich aber nur bilden, wenn in

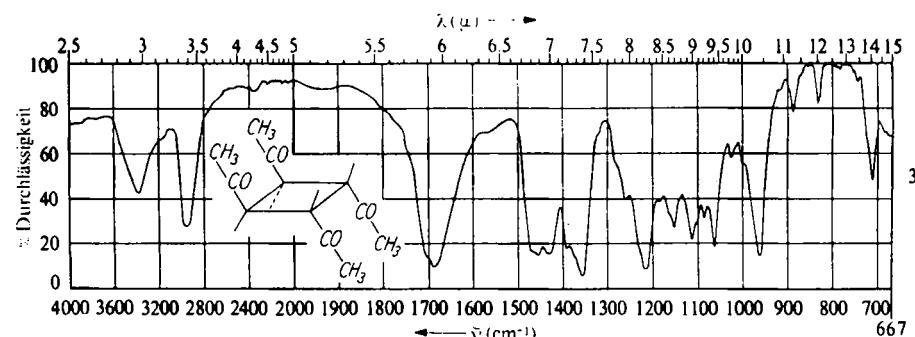
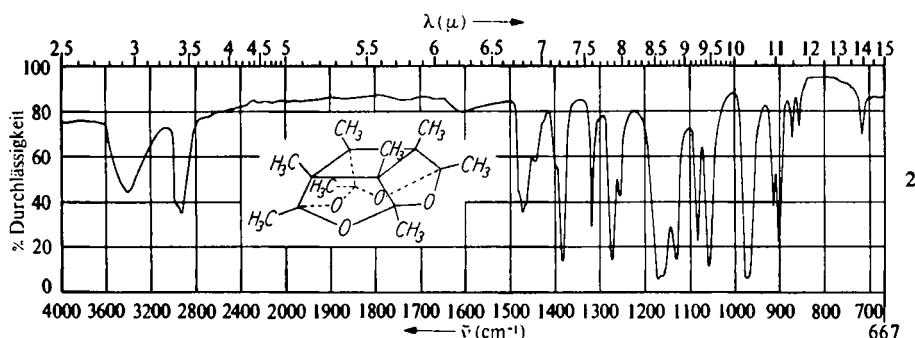
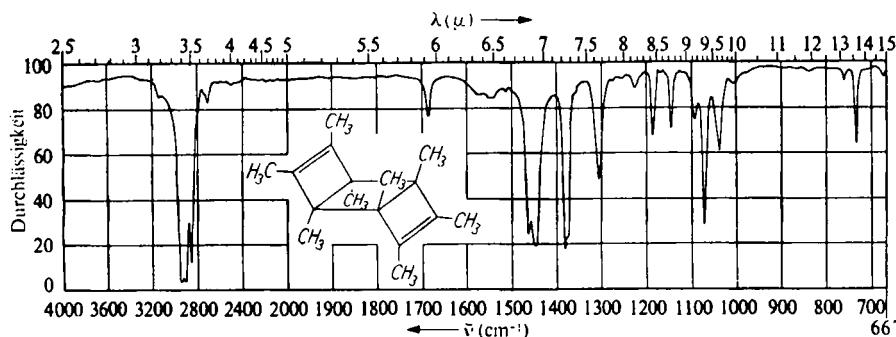
*) Der Schmp. der Verbindung läßt sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol auf 61° steigern.

³⁾ Zur Bildung cyclischer Ketale vgl. H. STETTER und M. DOHR, Chem. Ber. 86, 589 [1953]; H. STETTER und H. STARK, ebenda 92, 732 [1959].

VIII die 4 Ketogruppen cis-ständig vorliegen, und das wiederum ist nur möglich, wenn der LOUSSIe Kohlenwasserstoff die syn-Form IIa ist.

Die Probe auf das Exempel lieferte die Abbaufolge beim SCHRÖDERSchen Kohlenwasserstoff. Das aus ihm gewonnene Diozonid IVb gab bei der Hydrierung eine zu IX isomere Verbindung $C_{16}H_{24}O_4$ vom Schmp. 161°.

Diese besitzt im IR-Spektrum eine sehr starke Carbonylbande bei 1700/cm. Im UV-Spektrum in Methanol liegt ein Maximum bei 292 m μ vor; die Extinktion beträgt 166,



IR-Spektren

1. anti-Octamethyl-tricyclo-[0.0.2.2]-octadien-(2.6) (IIb) in CCl_4 (oberhalb von 12 μ in CS_2)
2. Tetraketal IX in KBr
3. Tetraketon VIIIb in KBr

was mit dem Vorhandensein von 4 Ketogruppen übereinstimmt. Die Verbindung ist also das Tetraketon VIIIb und der SCHRÖDERSche Kohlenwasserstoff muß die anti-Form IIb sein.

Die Dipolmomente der beiden Kohlenwasserstoffe bestätigen die getroffene Zuordnung: Für den SCHRÖDERSchen Kohlenwasserstoff wurde das Dipolmoment 0, für den Louisschen das Dipolmoment 0.63 ± 0.2 bzw. 0.64 ± 0.19 D gefunden^{3a)}.

Im UV-Gebiet absorbieren beide Kohlenwasserstoffe sehr kurzwellig. Nach Messungen, die Herr Prof. T. REICHSTEIN, Basel, freundlicherweise in seinem Institut durchführen ließ, zeigt die syn-Verbindung λ_{\max} 190 m μ ($\log \epsilon$ 3.89), die anti-Verbindung λ_{\max} 193 m μ ($\log \epsilon$ 3.88), beides in Cyclohexan.

Der SCHRÖDERSche Kohlenwasserstoff IIb lässt sich thermisch oder mit konz. Schwefelsäure bei 0° zu demselben flüssigen Kohlenwasserstoff C₁₆H₂₄ (Schmp. 8°) isomerisieren, der auf gleiche Weise sowohl aus dem Louisschen Kohlenwasserstoff IIa¹⁾ wie aus Octamethyl-cyclooctatetraen²⁾ entstanden und ebenfalls das Hauptprodukt der thermischen Zersetzung des erwähnten Nickelkomplexes war²⁾. Die damals vorgeschlagene Konstitution als Derivat des Bicyclo-[0.1.5]-octans ist inzwischen unwahrscheinlich geworden^{3b)}. Das Entstehen der gleichen Verbindung bei derselben Behandlung der drei isomeren C₁₆H₂₄-Kohlenwasserstoffe lässt aber trotzdem auf deren nahe gegenseitige Beziehungen schließen.

Ungeklärt ist noch die Frage, warum aus I und Lithiumamalgam die syn-, dagegen aus dem Nickelkomplex mit Wasser die anti-Form des tricyclischen Kohlenwasserstoffs entsteht. Nimmt man an (was aber keineswegs sicher ist), daß in beiden Fällen monomeres Tetramethylcyclobutadien Zwischenprodukt ist, so könnte der Unterschied einmal in der verschiedenen Temperatur (20° und 100°), zum anderen in dem verschiedenen Medium (Äther bzw. Wasser) gesucht werden.

Wir danken den FARBWERKEN HOECHST für ihre Hilfe bei der Herstellung größerer Mengen von Butin-(2), der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK und dem FONDS DER CHEMIE für finanzielle Unterstützung sowie Herrn Dr. BRÜGEL, BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, herzlich für Aufnahme und Diskussion von NMR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

anti-1.2.3.4.5.6.7.8-Octamethyl-tricyclo-[0.0.2.2]-octadien-(2.6) (IIb): 40 g des Komplexes C₈H₁₂NiCl₂²⁾ in 200 ccm Wasser wurden in einem 120° warmen Bad 48 Std. in gelindem Sieden gehalten, wobei das helle Tageslicht ausgeschlossen wurde. In dem wassergekühlten Intensivkühler schied sich dabei eine Kristallmasse ab, die mit Äther herausgelöst wurde. Schmp. nach Umkristallisieren aus Methanol und Vakuumsublimation (15 Torr, Bad 70°) 127° (Block, abgek. Thermometer). Ausb. 11.5–11.8 g (63–65% d. Th.).

Die Substanz kristallisiert aus Methanol in rhombischen Prismen. Sie ist erheblich leichter flüchtig als die syn-Verbindung.

C₁₆H₂₄ (216.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 89.10 H 11.14
Mol.-Gew. 200 (kryoskop. in Benzol)

^{3a)} Die Messungen wurden unabhängig in den Physikalisch-Chemischen Instituten der Technischen Hochschule Karlsruhe und der Universität Freiburg i. Br. durch Vermittlung der Herren Privatdozenten Dr. ZEIL und Dr. LÜTTKE durchgeführt. Ihnen sowie Herrn Dipl.-Chem. PFÖRTNER und Herrn cand. phys. JOECKLE sei für ihre Hilfe herzlich gedankt.

^{3b)} Wahrscheinlich handelt es sich um ein Bicyclo-[0.2.4]-octanderivat.

Das IR-Spektrum zeigt die schwache, aber scharfe Bande bei 5.95μ (1681/cm), die für dialkylierte Cyclobutene charakteristisch ist, und ist auch im übrigen dem der *syn*-Verbindung¹⁾ sehr ähnlich.

Der Kohlenwasserstoff lässt sich ebensowenig katalytisch hydrieren wie die *syn*-Verbindung. 30 mg wurden in einer kleinen Ampulle 30 Min. auf 210—220° erhitzt. Die nach dem Erkalten flüssig bleibende Substanz ist nach dem IR-Spektrum identisch mit dem l. c.¹⁾ beschriebenen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{24}$. Das Kernresonanzspektrum zeigt 2 Signale gleicher Intensität, die an der gleichen Stelle liegen wie bei der *syn*-Verbindung.

*Monoozonid des Louis'schen Kohlenwasserstoffs (IIIa)*⁴⁾: 2.6 g IIa in 50 ccm reinem Pentan wurden bei Raumtemperatur mit einem 1.3-proz. Ozon-Strom behandelt, wobei zur Vermeidung von Verstopfungen ein weites Einleitungsrohr verwendet und das verdampfte Pentan von Zeit zu Zeit ergänzt wurde. Der größte Teil des Ozonids schied sich während des Einleitens ab, der Rest wurde bei —75° ausgefroren. Ausb. 3.16 g (99% d. Th.), Schmp. (aus Methanol) 149—151°. Das gleiche Ozonid entsteht auch bei Ozonisierung in Methanol-Suspension in 61-proz. Ausb.

$C_{16}H_{24}O_3$ (264.3) Ber. C 72.69 H 9.15 O 18.16

Gef. C 72.72 H 9.06 O 18.10 Mol.-Gew. 230 (kryoskop. in Benzol)

Die Hydrierung von 1.4 g des Ozonids in 30 ccm Methanol bei Gegenwart von 0.3 g Palladium auf Calciumcarbonat gab 1.0 g (76% d. Th.) der Verbindung $C_{16}H_{24}O_2$ vom Schmp. 61°, die von CRIEGEE und LOUIS¹⁾ aus IIa mit OsO₄ erhalten und fälschlicherweise als Va formuliert worden war.

Diozonid des Louis'schen Kohlenwasserstoffs (IVa): 3.30 g des *Monoozonids IIIa* wurden in 150 ccm Essigester bei Raumtemperatur mit 20% mehr als der berechneten Menge Ozon behandelt. Nach Verdampfen des Essigesters i. Vak. hinterblieb ein gelbes Öl, das in wenig Aceton gelöst wurde. Bei —20° kristallisierte das *Diozonid* langsam aus. Schmp. 191—192° (Zers.), Ausb. 0.89 g (23% d. Th.). Das Diozonid ist schwerlöslich in Petroläther und in Tetrachlorkohlenstoff. Aus Methanol kristallisiert es in farblosen Nadeln.

$C_{16}H_{24}O_6$ (312.4) Ber. C 61.51 H 7.76 O 30.73 Gef. C 61.19 H 7.47 O 31.5, 30.0

Im IR-Spektrum fehlen die Banden für C=C, C=O und OH. Tetranitromethan gibt keine Färbung.

Monoozonid-monoepoxyd VIa

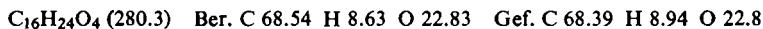
a) *Aus dem Epoxyd*: Das l. c.¹⁾ beschriebene Monoepoxyd konnte aus dem Louis'schen Kohlenwasserstoff mit Perbenzoësäure praktisch quantitativ gewonnen werden, wenn man statt in Chloroform in Benzollösung arbeitete. Je nach der verwendeten Menge Persäure erhielt man Produkte vom Schmp. 179—182°, deren O-Gehalt zwischen 6.0 und 8.0% (ber. 6.88%) gefunden wurde. Eine Reinigung durch Umkristallisieren war erfolglos; offenbar bildet das Monoepoxyd sowohl mit dem Kohlenwasserstoff wie mit dem Diepoxyd Mischkristalle. Die besten Analysen erhielt man, wenn man genau 1 Mol. Persäure verwendet.

2.95 g *Epoxyd* wurden in Pentan bei Raumtemperatur mit der Hälfte der berechneten Menge Ozon behandelt. Beim Abkühlen auf —30° schieden sich Kristalle vom Schmp. 203° (Zers.) (aus Ligroin) aus, die mit dem nach b) hergestellten *Ozonidepoxyd* in jeder Hinsicht identisch waren. Ausb. 1.25 g (35% d. Th.).

b) *Aus dem Ozonid IIIa*: 3.91 g IIIa, in Benzol gelöst, wurden mit *Perbenzoësäure* in Benzol (20% Überschuß) bei 0—5° versetzt und 2 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Man schüttelte mit verd. Natronlauge und Wasser, trocknete und verdampfte das Benzol

⁴⁾ Bearbeitet von K. GRIESBAUM, Diplomarb. Techn. Hochschule Karlsruhe 1958.

i. Vak. Das blättrige Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert: 3.80 g (92% d. Th.), Rhomben, Schmp. 203°.



Epoxy-diketon VIIa: 2.24 g *VIIa* in 50 ccm Methanol wurden bei Gegenwart von Palladium auf Calciumcarbonat hydriert. Beim Abfiltrieren blieben auf dem Filter mit dem Katalysator Nadeln zurück, die durch Abschlämmen mit Wasser getrennt und nach dem Trocknen aus Äther kristallisiert werden konnten. Aus dem Verdampfungsrückstand der methanol. Mutterlauge konnte weitere Substanz gewonnen werden. Seidige Nadeln vom Schmp. 174–175°. Ausb. 1.10 g (60% d. Th.).



Im IR-Spektrum findet sich eine starke Carbonylbande bei 5.83μ (1715/cm). Im UV-Gebiet liegt das Maximum bei $285 \text{ m}\mu$; die Extinktion von 54 weist auf das Vorhandensein von zwei Ketogruppen hin.

Tetraketal IX

a) *aus dem Diozonid IVa:* 1.95 g *IVa* wurden in Methanol in Gegenwart von Palladium auf Tierkohle bei Raumtemperatur hydriert. Die vom Katalysator befreite Lösung wurde mit Wasser versetzt, die abgeschiedenen Kristalle nach dem Trocknen bei 0.1 Torr und 140° Badtemperatur sublimiert und dann aus Aceton kristallisiert. Seidige Nadeln, Schmp. 292° (Block, abgek. Thermometer). Ausb. 700 mg (40% d. Th.).



Das IR-Spektrum (Abbild.) zeigt keine Carbonylbande; im UV-Gebiet ist praktisch keine Absorption vorhanden. Das NMR-Spektrum enthält 2 Signale gleicher Intensität bei 138 und 152 Hz. Das Tetraketal ist schwerlöslich in Pentan und Tetrachlorkohlenstoff, leichter in Benzol und Dioxan und relativ gut in Aceton, Chloroform, Methanol und Äthanol. Es enthält keinen aktiven Sauerstoff.

b) *Aus dem Monoozonid IIIa:* 1.43 g *IIIa* in 20 ccm absol. Äther wurden mit einer äther. Lösung der berechneten Mengen OsO_4 und Pyridin versetzt. Das $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{Py}$ -Addukt von *IIIa* schied sich als feinkrist. brauner Niederschlag ab und wurde nach 1 Woche in 97-proz. Ausb. isoliert. 2.32 g des Adduktes in 20 ccm Methylchlorid wurden mehrmals mit wäßrigen Lösungen von Mannit in 2 n KOH geschüttelt, bis diese auch nach längerem Schütteln farblos blieben. Die gesammelten wäßrigen Schichten wurden mit Methylchlorid ausgeschüttelt und diese Lösung mit der ursprünglichen Methylchlorid-Schicht vereinigt. Der nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene dunkelgrüne, schmierige Rückstand wurde auf Ton getrocknet und i. Hochvak. sublimiert. Farblose Nadeln (aus Pentan), Schmp. 282°. Ausb. 700 mg (75% d. Th.).

Die Identifizierung mit dem nach a) gewonnenen Produkt erfolgte durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

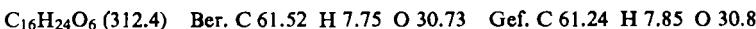
c) *Aus dem Epoxydiketon VIIa:* 280 mg *VIIa* wurden mit 520 mg Bleitetraacetat in 50 ccm 80-proz. Eisessig gelöst. Nach 5 Stdn. wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wurde entsäuert, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand (225 mg = 75% d. Th.) wurde aus Äther/Pentan umkristallisiert und durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem Tetraketal IX identifiziert.

Monoozonid des Schröderschen Kohlenwasserstoffs (IIb): 3 g *IIb* in 150 ccm Essigester wurden bei 0° mit genau 1 Mol. Ozon behandelt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen

und der kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 106°. Ausb. 1.8 g (49 % d. Th.).



Diozonid des Schröderschen Kohlenwasserstoffs (IVb): In eine Lösung von 5 g IIb in 150 ccm Essigester wurde bei 0° so lange Ozon eingeleitet, bis eine nachgeschaltete Kaliumjodid-Lösung Gelbfärbung zeigte, was nach genau 2 Moll. eintrat. Das Solvens wurde bis auf wenige ccm i. Vak. verdampft und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Man löste nun schnell (um eine sonst eintretende spontane Zersetzung zu vermeiden) in der gerade nötigen Menge Essigester und verdünnte mit dem 2–3fachen Vol. Pentan. Bei –20° kristallisierten farblose Nadeln vom Schmp. 156–157° (Zers.). Ausb. 2.1 g (29 % d. Th.).



1.2/3.4-Tetraacetyl-3.4/1.2-tetramethyl-cyclobutan (VIIIb): 3.0 g des Diozonids IVb in 100 ccm Methanol wurden in Gegenwart von 500 mg Palladium/Kohle-Katalysator hydriert. Im Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und das zurückbleibende Öl mit der 2–3fachen Menge Pentan überschichtet. Man gab nun tropfenweise Essigester hinzu, bis gerade Lösung eintrat. Bei –20° kristallisierte das Tetraketone in farblosen Nadeln vom Schmp. 161°. Ausb. 510 mg (18 % d. Th.).



Einfacher gewinnt man das Tetraketone aus dem Kohlenwasserstoff IIb durch Ozonisierung in Methanol und sofort anschließende katalytische Hydrierung. Die Ausb. liegt aber auch nur bei 10%, bezogen auf IIb.

ULRICH SCHMIDT und HARRY KUBITZEK

Synthesen mit den Thioamiden der Malonsäure, II¹⁾

Thiopyridone aus Cyan-thioacetamid

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 14. April 1960)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. F. Arndt zum 75. Geburtstag gewidmet

Cyan-thioacetamid (I) liefert mit β-Diketonen in ausgezeichneter Ausbeute α-Thiopyridone, die bisher nur auf Umwegen zugänglich waren. Diketone kondensieren mit Cyan-thioacetamid zwanzigmal rascher als mit Cyanacetamid zu Pyridinderivaten.

Malonitril addiert in stark alkalischer alkoholischer Lösung Schwefelwasserstoff zum Dithiomalonamid (III)^{1,2)}. Die Umsetzung verläuft jedoch nur dann glatt, wenn ein Zusatz von reichlich Pyridin die Abscheidung des Schwefelwasserstoff-Mono-

¹⁾ I. Mitteil.: U. SCHMIDT, Chem. Ber. **92**, 1171 [1959].

²⁾ H. LEHR, W. GUEX und H. ERLENMEYER, Helv. chim. Acta **27**, 970 [1944].