

Hierin bedeuten M = Molekulargewicht des Oxims und P Gew.-% N im Addukt. Alle Stickstoffbestimmungen wurden doppelt und außerdem an zwei unabhängig voneinander hergestellten Addukten vorgenommen. Der mittlere relative Fehler des Stickstoffgehaltes schwankte maximal um 0.2%.

Tab. 7. Herstellung der Harnstoffaddukte

Organische Komponente 1 oder 2 g	gesättigte Harnstofflösung Lösungsmittel	ccm	Ätherzusatz ccm
Octadecanone	Methanol	20	2
	Dimethylformamid	40	5
Octadecanole	Methanol	40	—
Octadecylacetate	Methanol	20	—
	Dimethylformamid	40	5
Octadecanonoxime	Methanol	40	—

Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden mit dem Doppelstrahlspektrometer UR 10 der Firma CARL ZEISS, Jena, vorgenommen. Zur Herstellung der Preßlinge dienten etwa 400 mg KCl und 1 bis 3 mg der betreffenden Substanz. KCl wurde deshalb genommen, weil sein Brechungsindex und der der Addukte sehr ähnlich sind und damit Streulichtverluste weitgehend vermieden werden. Die thermische Zersetzung der Addukte im Preßling erfolgte mittels einer Vorrichtung, ähnlich der von R. LONGWORTH und H. MORAWETZ²⁴⁾ angegebenen.

²⁴⁾ Chem. and Ind. 1955, 1470.

RUDOLF CRIGEE und HERMANN HÖVER

Cyclobutan-tetracarbonsäuren-(1.2.3.4)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 22. Juni 1960)

Herrn Professor Dr. Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag

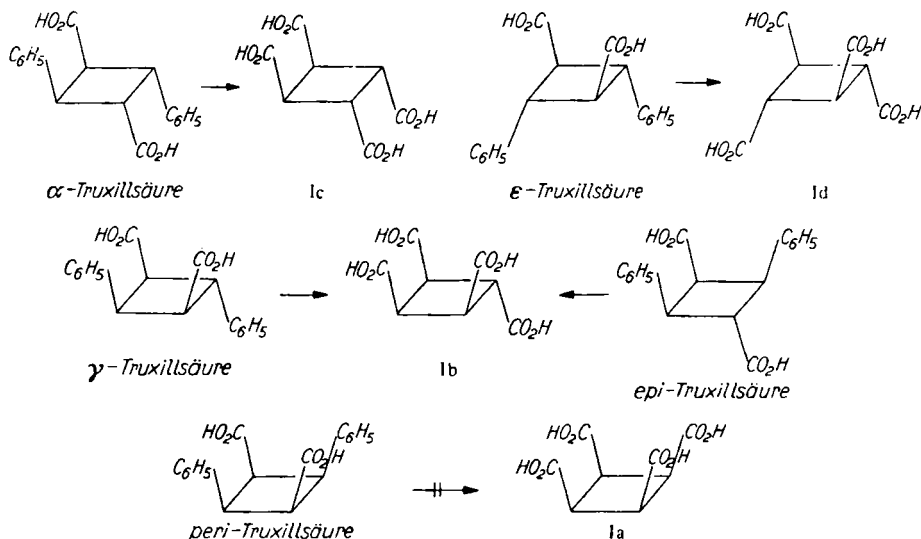
Durch Ozonabbau von Truxillsäuren konnten 3 der 4 möglichen Cyclobutan-tetracarbonsäuren-(1.2.3.4) hergestellt werden.

Als eventuelle Ausgangsstoffe zur Herstellung der Cyclobutadien-tetracarbonsäure interessierten uns die entsprechenden *gesättigten* Tetracarbonsäuren (Ia–d), die erstaunlicherweise bis 1959 noch nicht beschrieben waren¹⁾. Erst kürzlich konnte

¹⁾ Alle Literaturangaben, nach denen die Synthese von Cyclobutan-tetracarbonsäuren geglückt sei, wurden später widerlegt: J. OWEN und J. L. SIMONSEN, J. chem. Soc. [London] 1932, 1424; 1933, 1225; S. RANGANATHAN, J. Indian chem. Soc. 13, 419 [1936]; E. B. REID und M. SACK, J. Amer. chem. Soc. 73, 1985 [1951]; E. B. REID, Chem. and Ind. 1953, 846.

Griffin²⁾ durch Photodimerisierung von Malein- und Fumarsäurederivaten solche Verbindungen herstellen.

Wir gingen von den isomeren Truxillsäuren aus und bauten die darin vorhandenen Benzolringe mit Ozon zu Carboxylgruppen ab. Die Konfiguration der Tetracarbonsäuren folgt aus der Konfiguration der Truxillsäuren, die R. Stoermer in seinen klassischen Untersuchungen³⁾ aufgeklärt hat.



Die als Schlüsselsubstanz wichtige α -Truxillsäure wurde aus Cinnamylidenmalonsäure in bekannter Weise über die photochemisch gebildete Bis-cinnamylidenmalonsäure und deren Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnen. Für die letzte Stufe ist aber Ozonisierung mit Nachoxydation durch Wasserstoffperoxyd vorzuziehen. Die Gesamtausbeute an α -Truxillsäure konnte auf über 70% gesteigert werden.

Leider konnte die interessante *all-cis*-Säure Ia als einzige bisher nicht gewonnen werden, da die Ozonisierung der nur mühsam gewinnbaren peri-Truxillsäure auf einer nicht identifizierten Zwischenstufe stehen blieb^{3a)}.

In der Tetracarbonsäure Ic wurden die COOH-Gruppen in $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OTf}$ s und $-\text{CH}_2\text{J}$ übergeführt. Ein weiterer Abbau des Tetrajodids zum Tetramethylen-cyclobutan mußte jedoch aus Substanzmangel unterbleiben.

²⁾ G. W. GRIFFIN, J. E. BASINSKI und A. F. VELLTURO, Tetrahedron Letters 1960, 13.

³⁾ Z. B. R. STOERMER und F. BACHÉR, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 15 [1924].

^{3a)} Die Ozonisierung der peri-Truxillsäure soll wiederholt werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁴⁾

*Photodimerisierung der Cinnamylidenmalonsäure*⁵⁾: Als Gefäß diente ein 2-l-Becherglas. In dieses tauchte eine UV-Tauchlampe vom Typ PL 313 mit Quarzbrenner IR 81 der Quarz-lampengesellschaft mbH Hanau. Sie war von einem unten zugeschmolzenen Normalglasrohr umhüllt, das als Filter den Eintritt zu harter UV-Strahlung verhinderte. Die starke Wärmeentwicklung der Lampe wurde durch zwei Kühlschlangen ausgeglichen, so daß die Dimerisierung bei Raumtemperatur ablaufen konnte.

100 g feingepulverte *Cinnamylidenmalonsäure* wurden in 2 l schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser suspendiert und unter Turbinieren 48 Stdn. bestrahlt. Ausb. an *Bis-cinnamylidenmalonsäure* nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft praktisch quantitativ. Schmp. (aus Eisessig) 195°.

α-Truxillsäure: 100 g *Bis-cinnamylidenmalonsäure* wurden in einem Gemisch von 650 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser (worin sich nur ein Teil löst) bei -5 bis 0° mit insgesamt 28–30 g Ozon (2.2–2.3 g/Stde.) behandelt. Dann setzte man allmählich 750 ccm einer 10-proz. Wasserstoffperoxydlösung zu. Bei jeder Zugabe fiel ein farbloser Niederschlag aus, der sich jedoch beim Umrühren wieder löste. Die Temperatur ließ man dabei nicht über 30° steigen. Nach 4–5 Tagen waren 40–45 g (59–66% d. Th.) praktisch reine *α-Truxillsäure* auskristallisiert. Schmp. (aus Methanol) 274°.

In kleineren Ansätzen kann die Ausb. auf ca. 75% gesteigert werden, dadurch, daß man nach der Nachoxydation mit H₂O₂ die gesamten Lösungsmittel bei 30–40° i. Vak. verdampft, dem Rückstand die Säuren mit Natriumcarbonatlösung entzieht und die Truxillsäure durch Ansäuern mit starker Salzsäure in Freiheit setzt.

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2/3.4) (Ic): In die Suspension von 13.0 g *α-Truxillsäure* in 600 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser leitete man bei Raumtemperatur 20 Stdn. einen Ozonstrom von 2.8 g/Stde. Dann fügte man allmählich 270 ccm 10-proz. H₂O₂-Lösung zu und verdampfte nach 2 Tagen das Lösungsmittel i. Vak. Dabei darf die Badtemperatur auf keinen Fall 40° übersteigen, da sonst Explosionen eintreten können; auch ist eine Schutzscheibe empfehlenswert. Die zurückbleibenden, in Wasser leicht löslichen Kristalle wurden über Natriumhydroxyd getrocknet. Ausb. an Rohprodukt 9.2 g (90% d. Th.). Zum Umkristallisieren kann man in Aceton lösen und vorsichtig Petroläther zusetzen. Besser eignet sich Dioxan, aus dem die Substanz in schönen sechseitigen, an der Luft verwitternden Tafeln herauskommt. Schmp. (Block, abgek. Thermometer) nach vorherigem Sintern bei etwa 240° (Zers.).

C₈H₈O₈ (232.1) Ber. C 41.39 H 3.47 O 55.14 Gef. C 42.35 H 3.50 O 54.3

Tetramethylester: Aus der Säure, gelöst in Tetrahydrofuran, bei 0° mit Diazomethan. Ausb. über 90% d. Th. Schmp. (aus Benzol) 145°.

C₁₂H₁₆O₈ (288.2) Ber. C 50.00 H 5.60 O 44.40

Gef. C 50.00 H 6.06 O 44.0 Mol.-Gew. (kryoskop. i. Bromoform) 294

Der Ester erwies sich als identisch mit einem durch Photodimerisierung von Fumarsäuredimethylester hergestellten Präparat²⁾, das uns Dr. G. W. GRIFFIN, Yale University, New Haven, Conn., freundlicherweise übersandte.

Dianhydrid: 4.0 g der *Tetracarbonsäure* wurden in 20 ccm *Acetanhydrid* 1/2 Stde. auf 100 bis 120° erhitzt. Nach dem Erkalten filtrierte man und kristallisierte aus *Acetanhydrid* um. Läng-

⁴⁾ Weitere Einzelheiten s. Dissertat. H. HÖVER, Techn. Hochschule Karlsruhe 1959.

⁵⁾ C. LIEBERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 1438 [1895]; C. N. RIBER, ebenda 35, 2411 [1902]; E. P. KOHLER, Amer. chem. J. 28, 233 [1902] (C. 1902 II, 1047).

liche sechsseitige Blättchen, die sich oberhalb von 300°, ohne zu schmelzen, braun färben. Ausb. 2.52 g (74% d. Th.). Die Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber unter Hydrolyse beim Erwärmen.

$C_8H_4O_6$ (196.1) Ber. C 48.99 H 2.06 O 48.95 Gef. C 48.98 H 1.99 O 49.0

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3/4) (Ib): γ -Truxillsäure wurde über ihr Anhydrid nach LIEBERMANN⁵⁾ aus α -Truxillsäure gewonnen. Schmp. (aus verd. Äthanol) 228°. 4.0 g wurden in der gleichen Weise wie bei der α -Säure ozonisiert und mit H_2O_2 nachoxydiert. Die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene Kristallmasse (Ausb. 80–90% d. Th.) wurde in heißem Eisessig gelöst und nach dem Erkalten durch Zusatz von Äther und schließlich Petroläther kristallisiert erhalten. Schmp. 219°.

$C_8H_8O_8$ (232.1) Ber. C 41.39 H 3.47 O 55.14 Gef. C 41.41 H 3.67 O 55.1

Tetramethylester: Durch Umsetzung mit *Diazomethan* in Tetrahydrofuranlösung. Sdp.-0.15 134–137°. Nach 2 Tagen war das Destillat erstarrt und konnte aus Petroläther umkristallisiert werden. Stäbchen vom Schmp. 73–74°.

$C_{12}H_{16}O_8$ (288.2) Ber. C 50.00 H 5.60 O 44.40 Gef. C 50.52 H 5.54 O 44.2

Die gleiche Tetracarbonsäure, identifiziert durch Schmp. und IR-Spektrum, wurde aus epi-Truxillsäure (STOERMER und BACHÉ³⁾) durch Ozonabbau gewonnen.

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.3/2.4) (Id): ϵ -Truxillsäure wurde im wesentlichen nach R. STOERMER und E. EMMEL⁶⁾ aus α -Truxillsäure gewonnen. Ausb. 20% d. Th., Schmp. 192°.

Die Ozonisierung und Nachoxydation mit H_2O_2 wurde ebenso wie bei der α -Säure durchgeführt und ergab Id in 80–90-proz. Ausb. Die Säure kann durch tropfenweises Versetzen ihrer heißen Eisessiglösung mit Ligroin umkristallisiert werden. Schmp. 260–264° (Zers.). Der wie oben erhaltene *Tetramethylester* schmilzt nach dreimaligem Kristallisieren aus Benzol/Petroläther bei 127°.

$C_{12}H_{16}O_8$ (288.2) Ber. C 50.00 H 5.60 O 44.40 Gef. C 50.01 H 5.97 O 44.1

Tetratosylat des 1.2/3.4-Tetrakis-hydroxymethyl-cyclobutans: 3.0 g des *Tetramethylesters* von Ic wurden bei 30–40° mit 2 g $LiAlH_4$ reduziert. Nach der üblichen Zersetzung und Abtrennung vom Aluminiumhydroxyd wurde i. Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand mit absol. Methanol und mit Petroläther ausgekocht. Die vereinigten Extrakte hinterließen einen schwach gelben Sirup, der nicht kristallisierte. Er wurde daher in absol. Pyridin gelöst und bei 0° mit überschüss. *Tosylchlorid* versetzt. Man ließ die Mischung noch 24 Stdn. bei Raumtemperatur, goß auf Eiswasser und kristallisierte die abgeschiedene, wachsartige Masse aus heißem verd. Äthanol. Ausb. 3.0 g (36% d. Th.). Schöne Kristalle, die nur unter Zers. schmelzen.

$C_{36}H_{40}O_{12}S_4$ (792.9) Ber. C 54.53 H 5.09 O 24.21 S 16.17
Gef. C 55.50 H 5.40 O 23.7 S 15.2

1.2/3.4-Tetrakis-jodmethyl-cyclobutan: 16 g des vorstehend beschriebenen *Tetratosylats* wurden mit 14 g *Natriumjodid* in absol. Aceton 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Natriumtosylat wurde eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung mit Thiosulfat von Jod befreit. Schließlich wurde das Chloroform verdampft und der Rückstand aus Essigester/Methanol kristallisiert. Schmp. 140°; Ausb. 7.0 g (51% d. Th.).

$C_8H_{12}J_4$ (615.9) Ber. C 15.60 H 1.96 J 82.44 Gef. C 16.60 H 1.79 J 81.8

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 497 [1920].