

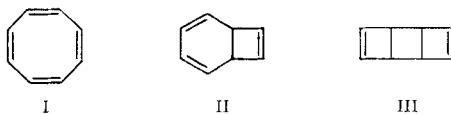
RUDOLF CRIEGEE, WOLF-DIETER WIRTH, WOLFHARD ENGEL
und HANS ALBERT BRUNE

Valenzisomere des Octamethylcyclooctatetraens *)

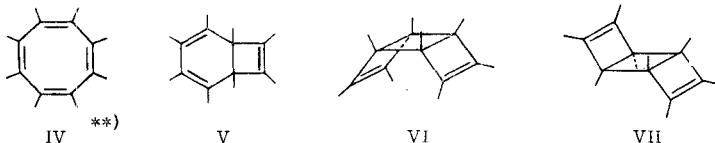
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 28. März 1963)

Die Thermolyse von Octamethyl-cyclooctatetraen (IV) oder eines der beiden stereoisomeren Tricyclooctadien-Derivate VI und VII bei Gegenwart von Alkali ergibt das permethylierte Bicyclo-[4.2.0]-octatrien (V). Dieses lässt sich selbst im Dunkeln in ein Endoperoxyd verwandeln und mit Silbernitrat oder mit Chinonen dehydrieren. Mit Säuren entstehen aus allen vier Valenzisomeren unter Verschiebung eines H-Atoms Strukturisomere mit semicyclischer Doppelbindung. Eines der tricyclischen Valenzisomeren ließ sich zum bekannten Dianhydrid der Tetramethylcyclobutan-tetracarbonsäure abbauen.

Cyclooctatetraen (I) reagiert bekanntlich meist als Bicyclo-[4.2.0]-octatrien (II), doch ist es bisher noch nicht gelungen, diese valenzisomere Form zu isolieren oder auch nur nachzuweisen. Ein tricyclisches Valenzisomeres, nämlich ein Tricyclo-[4.2.0.2.5]-octadien (III), wurde von NENITZESCU⁸⁾ in kleiner Menge durch Zersetzung des $\text{C}_4\text{H}_4 \cdot \text{AgNO}_3$ -Komplexes⁹⁾ gewonnen.



In der Reihe der *Octamethyl*/derivate sind drei wohldefinierte kristallisierte Valenzisomere beschrieben: Octamethyl-cyclooctatetraen (IV)²⁾, Octamethyl-*syn*- (VI)¹⁾ und



*) VIII. Mitteil. über Cyclobutene; I—VII. Mitteil. siehe Zitate^{1–7)}.

- 1) R. CRIEGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. **90**, 417 [1957].
- 2) R. CRIEGEE und G. SCHRÖDER, Liebigs Ann. Chem. **623**, 1 [1959].
- 3) R. CRIEGEE und A. MOSCHEL, Chem. Ber. **92**, 2181 [1959].
- 4) R. CRIEGEE und K. NOLL, Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 [1959].
- 5) R. CRIEGEE, G. SCHRÖDER, G. MAIER und H. G. FISCHER, Chem. Ber. **93**, 1553 [1960].
- 6) R. CRIEGEE und P. LUDWIG, Chem. Ber. **94**, 2038 [1961].
- 7) R. CRIEGEE, Angew. Chem. **74**, 703 [1962].

**) Hier und im folgenden sind der Übersichtlichkeit halber die Methylgruppen durch Striche angedeutet.

- 8) M. AVRAM, G. MATEESCU, J. G. DINULESCU, E. MARICA und C. D. NENITZESCU, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 21; M. AVRAM und Mitarbb., Tetrahedron Letters [London] **19**, 187 [1963].
- 9) M. AVRAM, E. MARICA und C. D. NENITZESCU, Chem. Ber. **92**, 1088 [1959].

Octamethyl-*anti*-tricyclo-[4.2.0.0^{2,5}]-octadien (VII)⁵⁾. Es fehlte aber noch das bicyclische Zwischenglied: Octamethyl-bicyclo-[4.2.0]-octatrien (V).

Zwar lassen sich IV, VI und VII, wie schon berichtet^{1,2,5)}, thermisch oder mit kalter konz. Schwefelsäure in das gleiche flüssige Isomere verwandeln, doch enthält dieses eine semicyclische Doppelbindung, so daß im Verlaufe der Isomerisierung ein H-Atom gewandert sein muß; es handelt sich daher bei dem „Flüssigen Isomeren“ nicht um ein Valenzisomeres.

Führt man jedoch die Thermolyse von IV, VI oder VII¹⁰⁾ zur Vermeidung jeglicher Säurespuren in 1-proz. äthanol. Natriumäthylat-Lösung durch, so isoliert man in allen drei Fällen als einziges Reaktionsprodukt einen neuen Kohlenwasserstoff C₁₆H₂₄ vom Schmp. 23°. In diesem liegt das gesuchte bicyclische Valenzisomere V vor.

Der neue Kohlenwasserstoff ist stark ungesättigt. Im IR-Spektrum findet sich eine Doppelbindungsbande bei 1650/cm, während die für Verbindungen mit exocyclischer =CH₂-Gruppe charakteristische starke Bande bei 855/cm fehlt. Das NMR-Spektrum zeigt nur zwei Signale im Verhältnis 1:3, die nach ihrer Lage bei 9.08 und 8.75 τ den Protonen rein paraffinischer bzw. allylständiger Methylgruppen zuzuordnen sind¹¹⁾. Sechs allylständige Methylgruppen verlangen aber das Vorhandensein von (mindestens) drei Doppelbindungen.

Zwei dieser Doppelbindungen müssen zueinander konjugiert liegen. Im UV-Spektrum ist zwar (offenbar wegen nicht ebenen Baues des Sechsringes) kein Maximum, wohl aber eine stark ausgeprägte Schulter bei 240 mμ (log ε 3.60) vorhanden, die in den Spektren von IV, VI und VII fehlt.

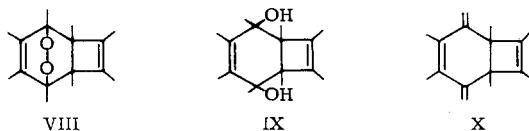
Das chemische Verhalten, obwohl auffallend, läßt sich ebenfalls mit der Formulierung V vereinbaren. Der Kohlenwasserstoff ist außerordentlich autoxydabel. An der Luft verwandelt er sich in einigen Stunden in ein Peroxyd. Beim Schütteln seiner Methanolösung mit Sauerstoff wird, bemerkenswerterweise auch im Dunkeln, in 20 Minuten ein Mol. davon aufgenommen. Man muß wegen dieser großen Empfindlichkeit die Darstellung von V unter Luftabschluß durchführen.

Das mit guter Ausbeute erhaltene *Peroxyd* ist kristallisiert (Schmp. 78°) und muß entsprechend der Formel VIII zur Klasse der transannularen Peroxyde gehören. Wegen des Fehlens einer OH-Bande im IR-Spektrum und des Ausbleibens einer Reaktion mit Bleitetraacetat kann es kein Hydroperoxyd sein. Im UV-Bereich ist die starke Schulter bei 240 mμ verschwunden und nur die uncharakteristische Peroxyd-Absorption bei niederen Extinktionen vorhanden. Die Bande im IR-Spektrum bei 1680/cm spricht für das Vorhandensein einer disubstituierten Cyclobuten-Doppelbindung^{1,4)} und die vier schwach aufgespaltenen Signale gleicher Intensität des NMR-Spektrums bei 9.07–9.03, 8.85, 8.48 und 8.34 τ entsprechen den vier Paaren von Methylgruppen in VIII.

¹⁰⁾ zur präparativen Darstellung von V eignet sich VI wegen seiner leichten Zugänglichkeit am besten als Ausgangsmaterial.

¹¹⁾ Das Signal für die allylständigen Protonen sollte für die Formel V eigentlich in 3 nahe beieinander liegende Signale aufgespalten sein. 6 völlig gleichwertige Methylgruppen an 3 Doppelbindungen wären nur in einem Octamethyl-„barrelen“, (-bicyclo-[2.2.2]-octatrien) vorhanden, doch kommt eine solche Formel wegen des UV-Spektrums und der chem. Eigenschaften kaum in Frage.

Reduziert man das Peroxyd mit Natrium in flüss. Ammoniak, so gewinnt man fast quantitativ das Diol IX, das durch Wasserabspaltung den in der folgenden Arbeit¹²⁾ näher beschriebenen Kohlenwasserstoff X vom Schmp. 55° ergab.



Der Kohlenwasserstoff V verhält sich nicht nur gegenüber Sauerstoff als Dien; vielmehr addiert er auch Tetracyanäthylen und Azodicarbonsäure-diäthylester unter Bildung kristallisierter Addukte. Dagegen gelang keine Addition von Maleinsäure-anhydrid.

Unerwarteterweise lässt sich V direkt zu X dehydrieren. Es genügt dazu das kurze Schütteln seiner Petrolätherlösung mit einer wäßrigen Silbernitratlösung, ein schwaches Erwärmen mit Chloranil oder 4stdg. Kochen mit Benzochinon in Benzollösung.

Der Dehydro-Kohlenwasserstoff X gibt bei der Hydrierung (s. u.) u. a. eine Tetrahydroverbindung C₁₆H₂₆ vom Schmp. 54°, für die die Konstitution XII oder wahrscheinlicher XIV in Frage kommt. Dieselbe Verbindung kann in kleiner Menge (8% bzw. 24%) bei der Hydrierung von V bzw. des Peroxyds VIII gefaßt werden, womit weiterhin die nahe Verwandtschaft von V, VIII und X dokumentiert wird.

Mit konz. Schwefelsäure bei 0° lässt sich V in der gleichen Weise isomerisieren wie die anderen Valenzisomeren IV, VI und VII. Es entsteht das „Flüssige Isomere“, das schon CRIEGEE und LOUIS¹⁾ erhalten, aber mit einer inzwischen überholten Formel (4-Methylen-1.2.3.5.6.7.8-heptamethyl-bicyclo-[5.1.0]-octadien-(2.5)) versehen hatten.

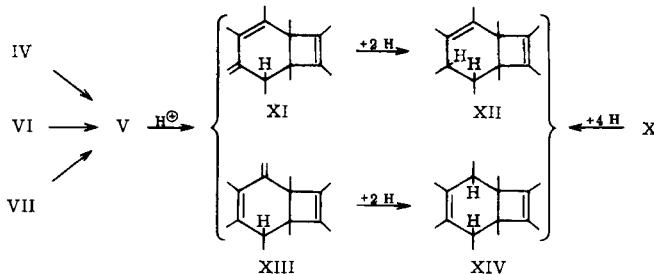
Eine sorgfältige gaschromatographische Untersuchung ergab, daß es sich um keine einheitliche Verbindung, sondern um ein nicht trennbares Gemisch von vier sehr ähnlichen Kohlenwasserstoffen C₁₆H₂₄ im Verhältnis 8:78:4:10 handelt. Mit Sicherheit enthält die Hauptkomponente nach dem IR- und dem NMR-Spektrum eine semicyclische C=CH₂-Gruppe sowie nach dem UV-Spektrum (λ_{\max} 241 m μ , log ε 4.26) ein System konjugierter Doppelbindungen; das gleiche gilt wahrscheinlich für die Nebenkomponenten. Die semicyclische Doppelbindung (und nur diese) ist leicht hydrierbar. Das Gemisch der Dihydroverbindungen lässt sich gaschromatographisch auftrennen. Vier Komponenten mit 4, 11, 18 und 53% machen 86% des Gemisches aus.

Diese vier Hauptkomponenten sind nun identisch mit den vier Hauptbestandteilen des Hydrierungsproduktes vom Dehydro-Kohlenwasserstoff X, der entsprechend seinen zwei semicyclischen Doppelbindungen vier H-Atome aufnehmen kann. Sie bilden sich hier in einem etwas anderen Verhältnis, nämlich 20:29:9:27%, also insgesamt 85%. Die ersten beiden Fraktionen (aus beiden Hydrierungen) sind kristallisiert und schmelzen bei 52–53° bzw. 54°, zeigen aber ihre Verschiedenheit durch eine starke Schmp.-Depression.

Die Bestandteile des „Flüssigen Isomeren“ haben danach dasselbe Bicyclo-[4.2.0]-octan-Gerüst wie der Kohlenwasserstoff X. Es muß sich um Gemische der jeweils

¹²⁾ G. MAIER, Chem. Ber. 96, 2238 [1963], nachstehend.

zwei möglichen sterischen Isomeren von XI und XIII (vermutlich mit XI als Hauptkomponente) handeln, während die Dihydroverbindungen Stereoisomere von XII und XIV (vier bzw. drei Möglichkeiten) sein müssen. Eine Zuordnung der möglichen Formeln auf die gefundenen Isomeren lässt sich weder mit Hilfe der (untereinander sehr ähnlichen) IR-Spektren noch der NMR-Spektren mit Sicherheit durchführen; doch möchten wir den kristallisierten Isomeren die symmetrischere Konstitution XIV zulegen.



Als Ergebnis der geschilderten Versuche lässt sich feststellen:

1. Mit dem bicyclischen Kohlenwasserstoff V ist eine stabile Substanz hergestellt worden, für die es in der unmethylierten Reihe bisher kein Analogon gibt. Die Häufung der Methylgruppen scheint eine Stabilisierung eines an sich unbeständigen Systems bewirkt zu haben.

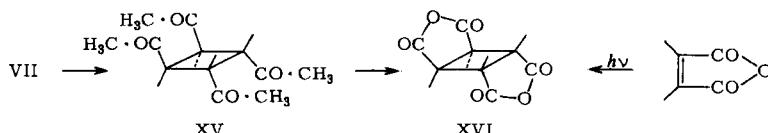
2. Von den valenzisomeren Formen IV, V, VI und VII ist V am stabilsten: Es bildet sich von „beiden Seiten“, d. h. durch Aufgehen einer Bindung in den tricyclischen Kohlenwasserstoffen und durch Schließen einer Bindung in dem monocyclischen Cyclooctatetraen-Derivat.

3. Noch stabiler als V ist das „Flüssige Isomere“ (XI + XIII). Es ist das Endprodukt der säurekatalysierten Umlagerung aller vier Valenzisomeren. Nur in seinen Komponenten ist eine völlig ebene Lage von zwei konjuguierten Doppelbindungen möglich, was aus dem Vorliegen eines Maximums im UV-Spektrum geschlossen werden muß. Außer der Konjugationsenergie mag auch eine geringere gegenseitige Behinderung der (nur noch sieben) vorhandenen Methylgruppen die größere Stabilität verursachen.

ANHANG

bearbeitet von HANS-GERHARD FISCHER und RONALD D. ERIKSON

Alle Dimeren $C_{16}H_{24}$ des hypothetischen Tetramethylcyclobutadiens (IV, V, VI, VII, XI und XIII) sowie der Dehydro-Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{22}$ sind, wie gezeigt, untereinander in vielfacher Weise verknüpft. Doch war bislang in keinem Fall ein



Abbau zu einer bekannten Verbindung geglückt. Auch diese Lücke ließ sich schließen. Wie früher beschrieben⁵⁾ lässt sich der tricyclische Kohlenwasserstoff VII mit Ozon

zu dem Tetraketon XV abbauen. Dieses liefert mit Hypobromit neben einer Hexabromverbindung eine Tetracarbonsäure, deren Anhydrid XVI mit dem Photodimerisierungsprodukt von Dimethyl-maleinsäureanhydrid¹³⁾ identisch ist.

Die NMR-Spektren wurden mit einem A 60-Gerät der Varian AG aufgenommen, das wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT verdanken. Der eine von uns (W. D. Wirth) dankt der KNAPSACK-GRIESHEIM AG für ein Stipendium. Auch dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei für seine Unterstützung unser aufrichtiger Dank ausgesprochen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁴⁾

Octamethyl-bicyclo-[4.2.0]-octatatrien-(2.4.7) (V)

1. 5.0 g des tricyclischen *Kohlenwasserstoffs VI*¹⁵⁾ wurden in einem 50-ccm-Autoklaven mit 20 ccm einer 1-proz. Natriumäthylatlösung in Äthanol unter Stickstoff kurze Zeit auf 240° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde unter ständigem Spülen mit Stickstoff in 100 ccm Wasser gegossen, das ausgeschiedene Öl in 3 × 50 ccm Petroläther aufgenommen, die Petrolätherschicht zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation (ebenfalls unter Stickstoff) lieferte 3.3 g (66%) einer in der Kälte erstarrenden Fraktion vom Sdp._{0,05} 48–50°. Der Schmp. kann durch nochmalige Fraktionierung von ~20° auf 23° erhöht werden; n_D^{20} 1.5063 (unterkühlte Schmelze).

$C_{16}H_{24}$ (216.4) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.91 H 11.25

2. In gleicher Weise wurde der *anti-Tricyclus VII*⁵⁾ isomerisiert. Der entstandene *Kohlenwasserstoff V* wurde durch sein Peroxyd (VIII, s. u.) vom Schmp. 78° identifiziert, das in 48-proz. Ausb. (bezogen auf VII) erhalten wurde.

3. Bei der gleichen Behandlung von 200 mg *Octamethylcyclooctatetraen* (IV)²⁾ entstanden 86 mg des *Peroxyds VIII* vom Schmp. 78–79°.

Endoperoxyd VIII

1. 5.0 g VI wurden in der oben beschriebenen Weise isomerisiert. Die beim 12stdg. Aufbewahren an der Luft entstehenden Kristalle wurden aus Methanol kristallisiert und einmal bei 50° und 0.1 Torr sublimiert. Schmp. 78°; Ausb. 4.0 g (70% d. Th.).

$C_{16}H_{24}O_2$ (248.4) Ber. C 77.37 H 9.74 O 12.89

Gef. C 77.46 H 9.86 O 12.9 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol 252)

Der aktive Sauerstoff kann beim Erwärmen mit Natriumjodid in Eisessig nur unvollständig (zu etwa 30–35%) erfaßt werden. Das Peroxyd ist thermisch bis etwa 200° stabil. In der Flamme verbrennt es lebhaft, ohne zu verpuffen.

2. 523 mg V in 30 ccm Methanol wurden in einer Sauerstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 30 Min. war die Sauerstoffaufnahme mit 52.0 (ber. 54.2) ccm beendet. Die Geschwindigkeit der Reaktion war im Dunkeln dieselbe wie im hellen Tageslicht. Nach dem Verdampfen des Methanols wurden 450 mg VIII vom Schmp. 78° isoliert.

cis-2,5-Dihydroxy-1,2,3,4,5,6,7,8-octamethyl-bicyclo[4.2.0]-octadien-(3,7) (IX): 2.45 g des *Peroxyds VIII* in 20 ccm absol. Äther wurden zu 250 ccm flüss. Ammoniak gegeben und diese Lösung mit einem großen Überschuß an Natrium 25 Std. unter Rückfluß gekocht. Die vorsichtige Aufarbeitung ergab 2.30 g (93%) eines kristallisierten Produktes vom Schmp. (dreimal aus Petroläther, dann Sublimation bei 0.003 Torr) 102–104°.

$C_{16}H_{26}O_2$ (250.4) Ber. C 76.77 H 10.47 O 12.79 Gef. C 76.5 H 10.5 O 12.8

¹³⁾ G. O. SCHENCK und Mitarbb., Chem. Ber. 95, 1642 [1962].

¹⁴⁾ Weitere Einzelheiten: W. D. WIRTH, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1960; W. ENGEL, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1962.

Als charakteristische Banden finden sich im IR-Spektrum außer der C=C-Valenzschwingung bei 1690/cm die Banden für die freie und intramolekular gebundene OH-Gruppe bei 3600 und 3460/cm.

Mit Ameisensäure entsteht erst eine rote, nach 1 Min. eine intensiv blaue Färbung; dieselbe Farbreaktion zeigt auch der Kohlenwasserstoff X (s. u.) mit Ameisensäure.

2,5-Dimethylen-1,3,4,6,7,8-hexamethyl-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(3,7) (X): Beim Versuch der Wasserabspaltung aus dem Diol IX nach TSCHUGAEFF in Anlehnung an die Versuche von R. A. BENKESER und J. J. HAZDRA¹⁵⁾ wurde schon vor Isolierung des Bis-methylxanthogenats der Kohlenwasserstoff X gewonnen. Ob die Dehydratisierung schon beim Erhitzen des Diols mit Kalium oder erst nach Zugabe von Schwefelkohlenstoff und Methyljodid zum Kaliumsalz (also durch spontanen Zerfall des Bis-methylxanthogenats) eingetreten ist, wurde nicht geklärt.

Ausb. 1.02 g X aus 1.26 g Diol (95%). Schmp. (nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol) 55°. Keine Schmp.-Depression mit einem authent. Präparat¹²⁾.

Addukt von V mit Tetracyanäthylen: 216 mg V und 128 mg *Tetracyanäthylen* in 25 ccm Benzol ließ man bei Raumtemperatur unter Stickstoff 11 Tage reagieren. Man chromatographierte an Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe II und erhielt dadurch 303 mg (88%) an rohem Addukt. Farblose Kristalle (aus CCl₄), die oberhalb 220° sublimieren und sich bei etwa 310° zersetzen.

C₂₂H₂₄N₄ (344.4) Ber. C 76.71 H 7.02 O 16.27 Gef. C 76.61 H 7.00 O 16.31

*Addukt von V mit Azodicarbonsäure-diäthylester*¹⁶⁾: Zu 77.0 g (0.44 Mol) *Azodicarbonsäure-diäthylester* ließ man unter Stickstoff bei 80° während 1 Stde. aus einem etwas erwärmteten Tropfrichter, der ebenfalls unter Stickstoffschutz stand, 24.0 g (0.11 Mol) V zutropfen. Man hielt noch 1 Stde. bei gleicher Temperatur, destillierte den überschüssigen Azoester bei 0.03 Torr ab und brachte den schwachgelben, honigartigen Rückstand durch Zugabe von Äthanol zur Kristallisation. Ausb. 27.0 g (62% d. Th.). Schmp. (aus Pentan, dann aus Äthanol) 95–95.5°.

C₂₂H₃₄N₂O₄ (390.5) Ber. C 67.66 H 8.78 N 7.17 O 16.39
Gef. C 67.9 H 8.9 N 7.3 O 16.2

Das IR-Spektrum zeigte keine N—H-Bande, das UV-Spektrum kein Maximum oberhalb von 210 m μ .

Aus dem harzartigen Rückstand der eingedampften Mutterlauge ließen sich durch Sublimation bei 0.003 Torr 1.87 g (9.6%, bezogen auf 1 Mol Azoester) *Hydrazo-dicarbonsäure-diäthylester* gewinnen. Schmp. (aus Äthanol) 134°.

Dehydrierung von V zu X

1. 627 mg V in 5 ccm Petroläther wurden 20 Min. mit 10 ccm einer 25-proz. wässr. *Silbernitrat*-Lösung geschüttelt. Dabei schied sich reichlich metallisches Silber ab. Die Aufarbeitung der Petrolätherschicht ergab ein schwach gelbes, bei Raumtemperatur erstarrendes Öl. Schmp. (nach 1 maligem Umkristallisieren aus Methanol und Vakuumsublimation) 55°. Ausb. 500 mg (80% d. Th.).

C₁₆H₂₂ (214.3) Ber. C 89.65 H 10.35 Gef. C 89.34 H 10.36

2. Aus 2.16 g V wurden beim Erwärmen mit der äquivalenten Menge *Chloranil* in Benzol unter Stickstoff 1.47 g (69%) X gewonnen, die nach Chromatographieren über Al₂O₃ und Sublimieren den Schmp. 55° und das richtige IR-Spektrum zeigten.

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 228 [1959].

¹⁶⁾ Bearbeitet von A. LUDWIG.

3. Bei der gleichen Reaktion mit *Benzochinon* ist 5 stdg. Kochen der Benzollösung erforderlich. Ausb. an reinem X 50% d. Th.

Katalytische Hydrierung von X: 15.48 g X nahmen in Methanolösung bei Gegenwart von 2.0 g 5-proz. Palladium auf Kohle innerhalb 1 Stde. die für die Absättigung zweier Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff auf. Die Aufarbeitung lieferte 13.70 g (87%) eines farblosen Öls vom Sdp._{0,4} 78.5–81°, n_D^{20} 1.4970. Bei längerem Aufbewahren in der Tiefkühltruhe schieden sich in kleiner Menge Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 54° schmolzen (s. u.)^{17).}

An einer mit Apiezon als Trennphase imprägnierten Kapillarsäure bei 162° Thermostaten-temperatur wurden insgesamt 12 Substanzen nachgewiesen, von denen einige höher hydrierte Verbindungen sein dürften. Die vier Hauptkomponenten wurden an einer präparativen 6-m-Säule mit Reoplex auf Kieselgur, der eine weitere 6-m-Säule mit Apiezon M auf Kieselgur nachgeschaltet war, bei 200° getrennt. Es wurden je etwa 200 mg der Komponenten A, B, C und D isoliert, von denen C ein nichttrennbares Gemisch war.

$C_{16}H_{26}$ (218.4)	Ber.	C 88.00	H 12.00
(XII bzw. XIV)	Gef. A:	C 87.71	H 11.98
	B:	C 88.11	H 12.12
	C:	C 86.73	H 11.60
	D:	C 88.11	H 11.88

A erstarrt und schmilzt nach Umkristallisieren aus Methanol und Sublimieren bei 0.06 Torr (Bad 40°) bei 52–53°.

B erstarrt ebenfalls und schmilzt nach der gleichen Reinigung bei 54°. A und B geben miteinander starke Schmp.-Depressionen.

C: Flüssigkeit, n_D^{20} 1.4969.

D: Flüssigkeit, n_D^{20} 1.4997.

Katalytische Hydrierung von V: 704 mg V nahmen bei Gegenwart von 300 mg Pd/C (5-proz.) 2.35 Moll. Wasserstoff auf. Das erhaltene Öl lieferte durch Tiefkühlung 60 mg (8–9%) Kristalle vom Schmp. 53°, die sich nach dem Misch-Schmp. und dem IR-Spektrum mit der Substanz B des vorigen Versuches identisch erwiesen.

Katalytische Hydrierung von VIII: 1.20 g VIII absorbierten bei Anwesenheit von 250 mg Pd/C 3.4 Moll. Wasserstoff. Nach wochenlangem Aufbewahren des erhaltenen Öls bei –20° schieden sich 260 mg (24%) Kristalle ab, die nach 1 maligem Sublimieren bei 52° schmolzen und sich durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit der Substanz B (s. o.) identisch erwiesen.

Isomerisierung von V zum „Flüssigen Isomeren“: 240 mg V ließ man bei 0° unter Stickstoff in 3 ccm konz. Schwefelsäure eintropfen. Man gab die dunkelrote Lösung auf 100 g Eis, nahm in Petroläther auf und arbeitete wie üblich auf. Kurzwegdestillation bei 0.001 Torr und 40° gab 160 mg (67%) einer farblosen Flüssigkeit, n_D^{20} 1.5202, deren IR-Spektrum mit dem Produkt der Schwefelsäure-Isomerisierung von VI¹⁾ völlig übereinstimmte.

Die gaschromatographische Untersuchung unter den gleichen Bedingungen wie beim Hydrierungsprodukt von X hatte das oben beschriebene Ergebnis. Eine präparative Trennung ließ sich nicht durchführen.

Hydrierung des „Flüssigen Isomeren“: 10.82 g des „Flüssigen Isomeren“ (XI + XIII) wurden bei Gegenwart von 1.0 g 5-proz. Pd/C in 120 ccm Methanol hydriert, bis nach 30 Min.

¹⁷⁾ In einem Fall wurden 39% an dem Kohlenwasserstoff vom Schmp. 54° gewonnen. Die Art des Katalysators oder die Kontaktzeit am Katalysator scheinen auf das Ergebnis der Hydrierung von Einfluß zu sein.

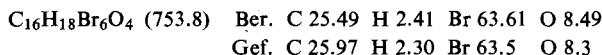
1 Mol. Wasserstoff aufgenommen war. Die Aufarbeitung ergab 10.64 g (97%) einer Flüssigkeit vom Sdp._{0,1} 55–56°, n_D^{20} 1.4973, d_4^{20} 0.9056.



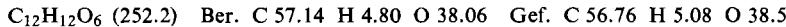
Die Substanz wurde gaschromatographisch in derselben Weise wie beim Hydrierungsprodukt von X untersucht und gab das auf S. 2236 beschriebene Ergebnis. Bei der präparativen gaschromatographischen Trennung wurden, wenn auch in anderen Mengenverhältnissen, dieselben Substanzen A, B (beide kristallisiert), C und D gefunden, wie bei der Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte von X. Die Identifizierung erfolgte durch Misch-Schmp. und Spektrenvergleich.

Di-anhydrid der 1.2/3.4-Tetramethyl-cyclobutan-tetracarbonsäure-(3.4/1.2) (XVI)

1. Aus dem Tetraketon XV: Zu 100 ccm einer aus 2.9 g NaOH und 1.3 g Brom hergestellten Hypobromit-Lösung ließ man bei 50° eine Ätherlösung von 560 mg XV⁵) so langsam zutropfen, daß der Äther sofort verdampfte. Dabei fiel ein blaßgelber Niederschlag eines Bromketons aus, das aus Essigester/Pentan farblose Nadeln vom Schmp. (Zers.) 195° lieferte.



Die alkalische Lösung wurde zum Entfernen des Bromoforms mit Äther extrahiert und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Man extrahierte erschöpfend mit Äther, dampfte die Extrakte ein, löste den Rückstand in wenig verd. Natronlauge und säuerte wieder an. Das Anhydrid XVI schied sich ab und wurde aus Acetanhydrid in kubischen Kristallen vom Zers.-P. 380° gewonnen. Ausb. 86 mg (17%).



2. Aus Dimethyl-maleinsäureanhydrid¹⁸⁾: 1.0 g Dimethyl-maleinsäureanhydrid wurde durch langsames Verdampfen seiner Lösung in 15 ccm Methylenchlorid gleichmäßig an die innere Wand eines 200-ccm-Erlenmeyer-Kolbens verteilt. Man brachte in den Kolben eine 9-Watt Philips-UV-Lampe und bestrahlte unter äußerer Wasserkühlung 9 Tage. Mit 50 ccm Äther löste man nun das unverbrauchte Ausgangsmaterial und mit etwas Methylenchlorid eine Begleitsubstanz heraus, die im IR-Spektrum die Bande eines β-Lactons zeigte. Das Di-anhydrid (ca. 200 mg) ließ sich aus Aceton umkristallisieren und erwies sich nach Analyse, IR-Spektrum und Kristallhabitus mit dem nach 1. gewonnenen Präparat identisch. Im IR-Spektrum findet sich die für Säureanhydride charakteristische Doppelbande bei 1785 und 1850/cm sowie eine breite Bande bei 980/cm. Weitere starke oder mittelstarke Banden liegen bei 738, 795, 815, 922, 1075, 1090, 1205, 1245, 1310, 1395 und 1450/cm.

¹⁸⁾ In Anlehnung an Versuche von G. W. GRIFFIN, A. F. VELLTURO und K. FURAKAWA, J. Amer. chem. Soc. 83, 2725 [1961]; vgl. auch l. c.¹⁴⁾.