

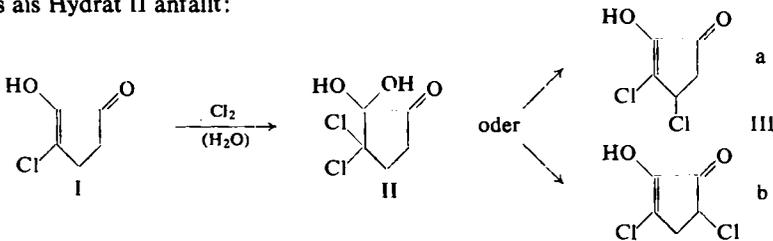
HANS-WERNER WANZLICK und WOLFGANG SUCROW

Die Umlagerung des 3.3-Dichlor-cyclopentandions-(1.2)¹⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 1. August 1958)

Die Umlagerung des 3.3-Dichlor-cyclopentandions-(1.2) führt zur Enolform des 3.5-Dichlor-cyclopentandions-(1.2).

Durch Chlorierung von 3-Chlor-cyclopentandion-(1.2), das in der Enolform I vorliegt²⁾, erhält man unter geeigneten Bedingungen 3.3-Dichlor-cyclopentandion-(1.2), das als Hydrat II anfällt:



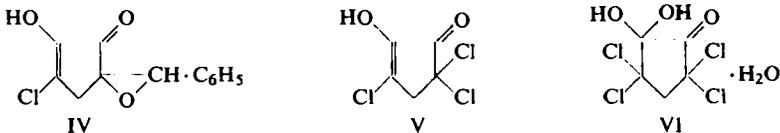
II, das sich reversibel zum gelben Diketon entwässern läßt, gibt leicht ein Chin-oxalinderivat und läßt sich überraschend glatt zu Bernsteinsäure oxydieren. Hiermit ist Formel II bewiesen.

II verwandelt sich leicht in ein *Enol*. Am Ergebnis des Permanganat-Abbaus — man erhält *Monochlorbernsteinsäure* — erkennt man, daß dieses Enol *nicht* mehr die gem. Cl₂-Gruppe enthält³⁾, sondern die Struktur IIIa oder b besitzen muß. Die Enolisierung von II ist also mit der Wanderung eines Chloratoms verbunden. Im folgenden wird gezeigt, daß dem Umwandlungsprodukt die Formel IIIb zukommt.

VERSUCHE ZUR KONSTITUTIONSAUFKLÄRUNG VON III

Nach erfolglosen Oxydationsversuchen am enolisierten Dichlordion III fanden wir in der glatt verlaufenden alkalikatalysierten Kondensation des Diketons mit Benzaldehyd eine erste Stütze für Formel IIIb; das Epoxyketon IV wurde in 75-proz. Ausbeute erhalten.

Auch die Ergebnisse der Weiterchlorierung sprachen für IIIb. Isoliert wurden das enolisierte 3.3.5-Trichlor-cyclopentandion-(1.2) (V) und das hydratisierte 3.3.5.5-Tetrachlor-cyclopentandion-(1.2) (VI):



¹⁾ Vorläufige Mittel.: H.-W. WANZLICK und W. SUCROW, *Angew. Chem.* **67**, 786 [1955].

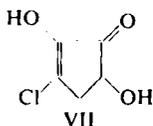
²⁾ G. HESSE, G. KREHBIEL und F. RÄMISCH, *Liebigs Ann. Chem.* **592**, 139/140 [1955].

³⁾ Vgl. dagegen G. KITTEL und I. P. TSUKERVANIK, *J. allg. Chem. (russ.)* **20**, 315 [1950].

Für die Formulierung VI spricht folgendes: 1. Die Verbindung enolisiert nicht. 2. Sie bildet glatt ein Chinoxalinderivat. 3. Der Abbau mit alkalischem Wasserstoffperoxyd führt zu Malon- und Oxalsäure. 4. Für die o. a. Zuordnung der Wassermoleküle, die beide nach K. FISCHER erfaßbar sind, spricht das IR-Spektrum, das eine Carbonylbande zeigt^{4, 5)}.

VERSUCHE ZUR UMLAGERUNG II → III

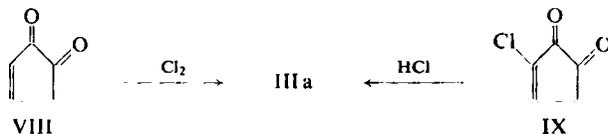
Die Umlagerung des 3,3-Dichlor-cyclopentandions-(1.2) (II), deren Geschwindigkeit stark lösungsmittelabhängig ist, findet langsam schon bei Zimmertemperatur statt. Am besten — mit ca. 80-proz. Ausbeute — gelingt die Darstellung von III durch kurzes Erwärmen von II in verd. Salzsäure. Zusätze von Hydrochinon, Phenol oder Eisen(II)-Salz bringen keine Änderung im Reaktionsbild; bei Gegenwart eines Phenolüberschusses findet keine Chlorierung desselben und — auch nicht spurenweise — Rückbildung des Monochlorderivates I statt. Die Wanderung des Chlors als Atom oder als Kation ist damit auszuschließen.



Führt man die Umlagerung in verd. Schwefelsäure durch, so sinkt die Ausbeute an III, und man erhält ein Nebenprodukt, dem die Formel VII zukommen dürfte. VII wird zum Hauptprodukt, wenn man die Umlagerung in verd. Perchlorsäure bei Gegenwart der berechneten Menge Silberperchlorat vornimmt.

VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON IIIa

Spektrenvergleich III/I⁴⁾ ließ die Konstitution IIIa diskutabel erscheinen. Es wurde daher eine unabhängige Synthese versucht:



Dazu mußten die noch unbekanntenen Endione VIII und IX dargestellt werden. Während IX durch Selenodioxydoxidation von 2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3)⁶⁾ in befriedigender Ausbeute erhalten werden konnte, gelang die Darstellung des (äußerst unbeständigen) Cyclopenten-(1)-dions-(3.4) (VIII) auf analogem Wege nur schlecht⁷⁾. Die Chlorwasserstoffaddition an IX und die Chloraddition an VIII wurden unter verschiedenen Bedingungen studiert und erbrachten den papierchromatographischen Nachweis eines auf beiden Wegen entstehenden enolischen Reaktionsproduktes. Möglicherweise handelt es sich hierbei um IIIa. Die wenig glatt verlaufenden Reaktionen verhinderten bislang eine Reindarstellung. Hervorzuheben ist aber, daß

⁴⁾ Die Diskussion der Spektren soll erst später, nach gelungener Reindarstellung von IIIa, stattfinden.

⁵⁾ Vgl. die möglicherweise analogen Verhältnisse beim 1.1.4.4-Tetrachlor-2.3-diketotetralin. TH. ZINCKE und K. FRIES, Liebigs Ann. Chem. **334**, 351 [1904].

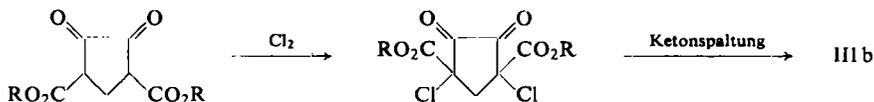
⁶⁾ H.-W. WANZLICK und G. GOLLMER, Chem. Ber. **88**, 281 [1955].

⁷⁾ Die Chemie der Cyclopentendione ist Gegenstand laufender Untersuchungen, über die später berichtet werden soll.

auf beiden Wegen – auch die Chlorwasserstoffaddition an VIII mit nachfolgender Chlorierung wurde versucht – das Umlagerungsprodukt von II *nicht* entsteht, auch nicht in Spuren.

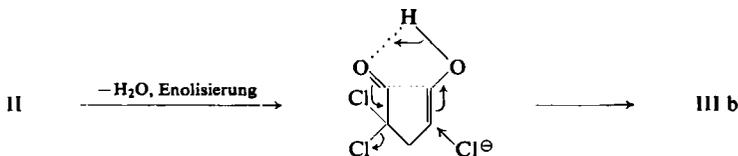
UNABHÄNGIGE SYNTHESE VON III b UND WAHRSCHEINLICHER BILDUNGSMECHANISMUS

Die bisher geschilderten experimentellen Tatsachen sind nur mit Formel III b vereinbar. Eine unabhängige Synthese, die auf folgendem Wege überraschend glatt gelang, beseitigte letzte Zweifel:



Der bekannte⁸⁾ (hier in der Ketoform wiedergegebene) Cyclopentandion-(1.2)-dicarbonsäure-(3.5)-ester wurde mit der berechneten Menge Chlor umgesetzt⁹⁾. Das erhaltene Öl, das keine Enolreaktion mehr zeigte, gab beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in fast 50-proz. Ausbeute das Dichlordion III b, das in allen Eigenschaften (einschließlich des aus ihm erhaltenen Epoxyds IV) mit dem Umwandlungsprodukt von II identisch war.

Die Umlagerung II \rightarrow III b möchten wir folgendermaßen formulieren:



Untersuchungen mit dem Ziel, die neuartige Umlagerung an mit II vergleichbaren Verbindungen zu studieren, sind im Gange. Kinetische Messungen sollen sich anschließen.

Herrn Prof. F. WEYGAND und der SCHERING AG. danken wir auch an dieser Stelle für freundliches Interesse und erfahrene Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Hydrat des 3.3-Dichlor-cyclopentandions-(1.2) (II): In eine gut gerührte Suspension von 52.5 g 3-Chlor-cyclopentandion-(1.2) (I) in 148 ccm Wasser wurde bei 30–40° 36 Min. lang ein Chlorstrom von 15 l/Stde. eingeleitet. Beim Abkühlen fiel II in farblosen Kristallen aus. Das Filtrat wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und der Extrakt an der Luft eingedunstet. Vereinigte Rohausbeute 61 g (92% d. Th.). Farblose Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff), die zwischen 80 und 100° unter Wasserabspaltung schmelzen. Keine Eisenchloridreaktion.

$C_5H_6Cl_2O_3$ (185.0) Ber. C 32.46 H 3.27 Cl 38.33 Gef. C 32.71 H 3.46 Cl 38.30

⁸⁾ W. DIECKMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 965 [1894].

⁹⁾ Ein geringer Chlorüberschuß tritt nicht in Reaktion, d. h., unter den angewandten Bedingungen werden nur die beiden beweglichen Wasserstoffatome substituiert.

Chinoxalinderivat: 2.5 g *Hydrat II* und 1.45 g *o-Phenylendiamin* wurden in 27 ccm Eisessig gelöst. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde mit Wasser gefällt und gewaschen. Rohausb. 88 % d. Th. Farblose Kristalle (aus Petroläther), Schmp. 101°. Beim Aufbewahren allmähliche Zersetzung unter Grünfärbung.

$C_{11}H_8Cl_2N_2$ (239.1) Ber. Cl 29.66 N 11.72 Gef. Cl 29.68 N 11.47

Abbau des Hydrates II zu Bernsteinsäure: 1.95 g *Hydrat II* wurden in 20 ccm Wasser und 4.7 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxyd* gelöst. Zu dieser Mischung wurden, anfangs sehr langsam und unter Schütteln, 10 ccm 30-proz. Natronlauge gefügt. Nach dem Abklingen der Selbsterwärmung und Sauerstoffentwicklung wurde noch 1 Stde. im siedenden Wasserbad gehalten. Kontinuierliche Ätherextraktion der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung ergab 980 mg (78.6 % d. Th.) *Bernsteinsäure*. Schmp. und Misch-Schmp. 183°, Schmp. des Anhydrids 120°. Chlorfrei.

Umlagerung II → *IIIb*: 61 g *Hydrat II* wurden in 180 ccm Wasser gelöst, unter Rühren rasch 180 ccm konz. Salzsäure zugesetzt und der Kolben sofort in ein siedendes Wasserbad getaucht. Nach 10 Min. wurde schnell abgekühlt, das ausgefallene *3.5-Dichlor-cyclopentandion-(1.2)* (*IIIb*) scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet: 45 g. Durch Einengen der Mutterlauge erhöhte sich die Rohausbeute auf 47.5 g (86 % d. Th.). Farblose Kristalle (aus Wasser, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform), Schmp. 124°, p_K 6.05 (p_K von I 7.05). Violettrote Eisenchloridreaktion (in Wasser).

$C_5H_4Cl_2O_2$ (167.0) Ber. C 35.96 H 2.41 Cl 42.46 Gef. C 36.28 H 2.64 Cl 42.22

Umlagerungsversuche, die a) im Dunkeln bei Gegenwart von Hydrochinon, b) bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat, c) bei Gegenwart eines Phenolüberschusses durchgeführt wurden, brachten keine Veränderung des Reaktionsbildes. *3-Chlor-cyclopentandion-(1.2)* (I) konnte in keinem Falle, auch nicht papierchromatographisch (s. u.), nachgewiesen werden.

3-Chlor-5-hydroxy-cyclopentandion-(1.2) (VII)

a) 500 ccm 40-proz. Schwefelsäure wurden im siedenden Wasserbad auf 100° erhitzt und unter Rühren 2.5 g *3.3-Dichlor-cyclopentandion-(1.2)* (II)¹⁰ zugesetzt. Man hielt 10 Min. unter Rühren bei 100°, kühlte rasch ab, sättigte mit Ammoniumsulfat und extrahierte 5 Stdn. mit Äther. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieben 1.54 g (76.5 % d. Th.) gelbliche Kristalle. Die verlustreiche Reinigung des Rohproduktes gelang durch Umkristallisation aus Chloroform, dem wenig Essigester zugesetzt war. Farblose Kristalle, Schmp. ca. 140 bis 155° (Zers.). Negativ gegen Endiol-Reagenzien (WEYGAND-Test, Jod in saurer Lösung). Auf die Isolierung des papierchromatographisch (s. u.) nachgewiesenen *3.5-Dichlor-cyclopentandions-(1.2)* (*IIIb*) wurde verzichtet.

$C_5H_5ClO_3$ (148.6) Ber. C 40.42 H 3.39 Cl 23.87 Gef. C 40.35 H 3.36 Cl 24.01

b) 250 mg *Hydrat II* wurden 8 Min. bei 100° in 1.5 ccm 17-proz. Perchlorsäure unter Zusatz von 281 mg *Silberperchlorat* umgesetzt. Nach dem Abtrennen des Silberchlorids schieden sich beim Abkühlen einige Kristalle der *Verbindung VII* ab. Papierchromatographie (s. u.) der Mutterlauge zeigte viel VII und nur Spuren *IIIb* an.

Oxydativer Abbau des 3.5-Dichlor-cyclopentandions-(1.2) (*IIIb*): 3.5 g *IIIb* wurden in 500 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 12 g *Kaliumpermanganat* in 600 ccm Wasser unter Rühren langsam zugegeben. Zum Schluß blieb eine leichte Violettfärbung bestehen. Nach eintägigem Stehenlassen wurde mit wenig schwefliger Säure entfärbt, vom Mangandioxyd abgesaugt und mit 100 ccm Wasser nachgewaschen. Das Gesamtfiltrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit 400 g Ammoniumsulfat versetzt und 5 Stdn. mit Äther ex-

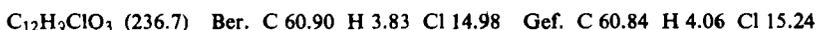
¹⁰) Setzt man *IIIb* ein, so entsteht VII auch nicht spurenweise.

trahiert. Verdampfen des Äthers ergab 1.7 g (50 % d. Th.) *Chlorbernsteinsäure*, die durch Umkristallisation aus Essigester/Petroläther (1:1) rein erhalten wurde. Schmp. und Misch-Schmp. 151–153°, R_F -Wert (s. u.).



Der Abbau von IIIb mit Chromsäure bzw. Peressigsäure ergab ebenfalls Chlorbernsteinsäure.

Epoxyketon IV: 3 g IIIb wurden in 30 ccm Wasser im Eisbad durch Zusatz der eben ausreichenden Menge starker Natronlauge in Lösung gebracht. Nach Zusatz von 1.82 ccm frisch dest. *Benzaldehyd* wurde bis zur einsetzenden Kristallisation mit einem Glasstab gerieben, die Abscheidung des Natriumsalzes durch Zusatz starker Natronlauge vervollständigt und abgesaugt. Auflösen des Salzes in wenig Wasser und Zusatz von Essigsäure ergab 3.2 g (75 % d. Th.) schnell erstarrendes *Epoxyketon IV*. Weiße Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff), Schmp. ca. 170° (Zers.).

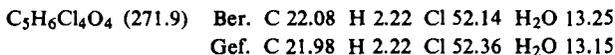


3.5.5-Trichlor-cyclopentandion-(1.2) (V): In eine gerührte Suspension von 12 g IIIb in 27 ccm Wasser wurde bei 30–40° innerhalb von 15 Min. die berechnete Menge *Chlor* geleitet. Die abgekühlte Mischung wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt, der, verdampft, 14.5 g eines nur zögernd kristallisierenden Sirups hinterließ. Das Rohprodukt enthielt bereits 3.3.5.5-Tetrachlor-cyclopentandion-(1.2) (VI) (s. u.), so daß die Reindarstellung von V nur durch verlustreiche Umkristallisation zu erreichen war. Farblose Kristalle (aus Tetrachlorkohlenstoff), Schmp. 93–94°. Weinrotviolette Eisenchloridreaktion (in Wasser).



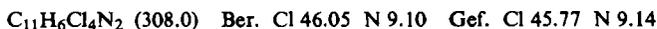
3.3.5.5-Tetrachlor-cyclopentandion-(1.2) (Dihydrat) (VI)

a) aus *3.5.5-Trichlor-cyclopentandion-(1.2) (V)*: 2 g V wurden in 50 ccm Wasser suspendiert und im Verlauf von 10 Min. mit 100 ccm *Chlorwasser* (bei 20° gesättigt) versetzt. Beim Rühren gingen die Kristalle bald in Lösung. Nach eintägigem Aufbewahren im Eisschrank wurde die Lösung mit Ammoniumsulfat gesättigt und dreimal ausgeäthert. Verdunstung des Äthers ergab 2.65 g (98 % d. Th.) rohes *Dihydrat VI*. Farblose Kristalle (aus Tetrachlorkohlenstoff), Schmp. ca. 63–66° (unter Wasserabspaltung). Keine Eisenchloridreaktion.



b) aus *3.5-Dichlor-cyclopentandion-(1.2) (IIIb)*: 5 g IIIb wurden in 200 ccm Wasser suspendiert und bei 30° unter Rühren zunächst die Hälfte der berechneten *Chlormenge* (0.67 l) innerhalb von 10 Min. eingeleitet. Die entstandene Lösung wurde drei Tage in den Eisschrank gestellt (Abscheidung von VI) und dann unter gleichen Bedingungen (s. o.) noch einmal chloriert. Ein kleiner Chlorüberschuß hielt sich beim anschließenden Aufbewahren im Eisschrank. Aufarbeitung und Ausbeute wie bei a).

Chinoxalinderivat: Darst. aus VI und *o-Phenylendiamin* in Eisessig bei Zimmertemperatur in 88-proz. Ausbeute. Farblose Kristalle (aus Aceton), Schmp. 215–217°.

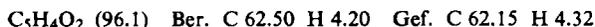


Abbau des 3.3.5.5-Tetrachlor-cyclopentandions-(1.2) (VI): 0.544 g VI wurden in einem Gemisch von 5 ccm Wasser und 1.7 ccm *Perhydrol* gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit 4 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt. Überschüssiges Wasserstoffperoxyd wurde durch

1 $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen im siedenden Wasserbad zerstört, wobei sich 200 mg *Natriumoxalat* (u. a. als Calciumsalz identifiziert) abschieden.

Bei einer weiteren Probe wurde (unbeschadet des Niederschlages) mit Schwefelsäure angesäuert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und 12 Std. mit Äther extrahiert. Nachdem papierchromatographisch *Oxalsäure* und *Malonsäure* nachgewiesen waren, wurde letztere durch präparative Papierchromatographie isoliert: 20 mg. Schmp. und Misch-Schmp. ca. 130°, des Di-*p*-nitrobenzylesters ca. 85°.

Cyclopenten-(1)-dion-(3.4) (VIII): 6 g *Cyclopentenon* (Sdp.₁₁ 43–43.5°, n_D^{20} 1.4802)¹¹⁾ und 8 g *Selendioxyd* wurden in 60 ccm Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur 15 Std. gerührt, dann filtriert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und 5mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Extrakt wurde 1 Stde. über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. bei 30° Badtemperatur eingedampft und der Rückstand bei 0.5 Torr an einen Kühlfinger destilliert (Badtemperatur 55–85°). Das gelbe, krist. Sublimat wurde mit Chloroform abgelöst, das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand mit wenig absol. Äther aufgenommen und durch Tiefkühlung (Methanol/Kohlensäure) kristallinisch abgeschieden. Ausb. 78 mg (1.1 % d. Th.). Kanariengelbe, chinonartig riechende Kristalle (aus Äther), Schmp. 87–92°.

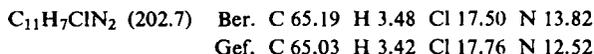


Die Reindarstellung des sich offenbar sehr schnell bildenden, aber äußerst zersetzlichen Chinoxalinderivates gelang nicht.

2-Chlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.4) (IX): 7.2 g *2-Chlor-cyclopenten-(1)-on-(3)* (Sdp.₁₀ 89 bis 90°, n_D^{20} 1.5105)⁶⁾ wurden mit 6 ccm Eisessig und 7 g fein gepulvertem *Selendioxyd* im Ölbad unter Rühren auf 100° erhitzt. Nach Abklingen der stürmischen Reaktion wurde noch 10 Min. bei 110° gehalten. Das erkaltete Gemisch wurde mit Äther ausgezogen. Destillation des Ätherrückstandes (Säbelkolben) i. Vak. (Badtemperatur 140–180°) ergab ein gelbes Öl, das (spätestens beim Anreiben mit Äther/Petroläther) kristallisierte. Ausb. bis 2.2 g (27 % d. Th.). *2-Chlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.4)* (IX) bildet goldgelbe Kristalle (aus Äther), Schmp. 91–92°.



Das *Chinoxalinderivat*, aus IX und *o*-Phenylendiamin in Eisessig bei Zimmertemperatur in 92-proz. Rohausbeute erhalten, ließ sich nur schlecht reinigen. Schwach graue Nadeln (aus Methanol), Schmp. ca. 145° (Zers.).



3.5-Dichlor-cyclopentan-dion-(1.2) (IIIb) aus *Cyclopentandion-(1.2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester*: 5 g des nach W. DIECKMANN⁸⁾ dargestellten *Esters* (Schmp. 118°) wurden in 70 ccm Chloroform gelöst und bei 0° die Lösung von ca. 3.4 g *Chlor* (ber. 2.94 g) in 40 ccm Chloroform zugefügt. Die Mischung, die noch am nächsten Tage freies Chlor enthielt, wurde i. Vak. vom Lösungsmittel und das zurückbleibende Öl im Exsikkator über Kaliumhydroxyd von Säureresten befreit. Rohausbeute an *3.5-Dichlor-cyclopentandion-(1.2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester* 6.3 g (97.5 % d. Th.). Keine Eisenchloridreaktion.

Ketonspaltung: 640 mg des Produktes wurden mit 5.5 ccm 22-proz. Schwefelsäure 40 Min. unter Kohlendioxyd gekocht. Dabei ging der größte Teil des Öles in Lösung. Beim Abkühlen kristallisierten 110 mg (47 % d. Th.) *3.5-Dichlor-cyclopentandion-(1.2)* (IIIb). Schmp. und Misch-Schmp. nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff 122–124°. Als Derivat wurde das *Epoxyd IV* dargestellt. Schmp. 168–172° (Zers.).

¹¹⁾ H.-W. WANZLICK, G. GOLLMER und H. MILZ, Chem. Ber. 88, 69 [1955].

Von 0.3 g 3.5-Dichlor-cyclopentandion-(1.2) (III b), welche vergleichsweise mit 22-proz. Schwefelsäure unter Kohlendioxyd gekocht wurden, ließen sich nach 30 Min. noch 50 %, nach 60 Min. nur noch 10 % zurückgewinnen.

Papierchromatographie: Papier: Schleicher & Schüll 2043 bM. Die Substanzen absorbieren in den meisten Fällen UV-Licht und wurden dann unter einer Mineralight-NH-Lampe (Schwerpunkt 254 m μ) sichtbar gemacht. Laufmittel A: Eisessig/Benzol/Wasser (5:5:0.3). R_F -Werte: II 0.72, III b 0.97, VII 0.54, Chlorbernsteinsäure 0.62. Laufmittel B: n-Butanol, mit konz. wäbr. Ammoniak gesättigt. R_F -Werte: I 0.37, III b 0.52.

GERHARD HESSE und FRITZ URBANEK¹⁾

Halogenierte Cyclooctanone und ihre Favorski-Umlagerung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 20. August 1958)

Die Halogenierung des Cyclooctanons mit Chlor und Brom wird untersucht. Alkalische Verseifung führt in den meisten Medien überraschend leicht unter Favorski-Umlagerung zu Carbonsäuren der Siebenringreihe. Cycloheptan-, Cyclohepten-(1)- und 2-Halogen-cyclohepten-(1)-carbonsäure sowie Suberon sind auf diese Weise in guten Ausbeuten zugänglich.

Über die Halogenierung des Suberons und über Verseifungsversuche mit einem α,α,α' -Trihalogenderivat ist früher²⁾ berichtet worden. Mit basischen Reagenzien beobachtet man eine Ringverengung zu Halogencyclohexencarbonsäuren, die damals als Benzilsäureumlagerung des zunächst gebildeten α -Diketons gedeutet wurde. Heute glauben wir, daß sie sich bereits auf der Stufe des Halogenketons abspielt, daß es also ein Fall von Favorski-Umlagerung gewesen ist. Sicher liegt dieser Umlagerungstyp bei den α -halogenierten Cyclooctanonen vor, von denen diese Arbeit handelt.

Vom Cyclooctanon ist bisher ein Monochlorderivat bekannt³⁾; es wurde aus α -Chlor-suberon durch Ringerweiterung mit Diazomethan erhalten. Man bekommt es auch als Nebenprodukt bei direkter Umsetzung von Cyclooctanon mit Chlor in reinstem Methanol. Viel leichter als beim Suberon geht die Reaktion jedoch weiter und erreicht eine eindeutige Stufe erst, wenn beide α -Stellungen substituiert sind. 2.8-Dichlor-cyclooctanon (III) ist daher gut zugänglich. Der breite Siedebereich des analytisch ziemlich einheitlichen Produkts macht es wahrscheinlich, daß ein Isomergemisch vorliegt. Der größere Teil davon kann in farblosen Kristallen vom Schmp. 47–48° erhalten werden.

¹⁾ Dissertat. F. URBANEK, Univ. Erlangen 1958.

²⁾ G. HESSE und G. KREHBIEL, Liebigs Ann. Chem. **593**, 42 [1955]; G. HESSE und F. URBANEK, ebenda **604**, 47 [1957].

³⁾ T. R. STEADMAN, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1606 [1940].