

GERHARD HESSE und FRITZ URBANEK<sup>1)</sup>

## Die Tautomeren des Achtring-Reduktions

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 20. August 1958)

Durch Verseifung von 2,8-Dichlor-2-brom-cyclooctanon mit Natriumformiat in Ameisensäure wurde neben 2-Hydroxy-cyclooctanon das Gemisch der Reduktionisomeren erhalten.

Durch Verseifung eines 2,2,8-Trihalogen-cyclooctanons hofften wir zum Reduktion des Achtrings zu gelangen.

In der vorstehenden Mitteilung wurde über Halogenderivate des Cyclooctanons und die bei ihrer Verseifung überaus leicht eintretende Favorski-Umlagerung berichtet<sup>2)</sup>. Lediglich mit Natriumformiat war aus 2,2,8-Tribrom-cyclooctanon neben dem Umlagerungsprodukt eine geringe Menge vom  $\alpha$ -Ketol oder  $\alpha$ -Diketon des Achtrings entstanden. Das war eine Hoffnung und eine Enttäuschung zugleich. Eine Hoffnung, daß man vielleicht mit dem gleichen Reagenz in Ameisensäure zum Reduktion gelangen könnte, wie dies schon beim Siebenring<sup>3)</sup> gelungen war. Eine Enttäuschung aber insofern, als sich eine andere Schwierigkeit zeigte: die reduktive Entfernung von Halogen- oder Sauerstofffunktionen in diesem Medium.

Tatsächlich ließ sich in allen Ansätzen noch nicht einmal qualitativ ein Reduktion nachweisen. In der Hoffnung, unter milderer Versuchsbedingungen zum Ziel zu kommen, wurden dann einem Formiatansatz in Ameisensäure 10% Kaliumjodid, auf Halogen bezogen, zugesetzt. Nach A. WOHL<sup>4)</sup> kann man auf diese Weise die Verseifung geminaler Dihalogenide erleichtern.

Durch Halogenaustausch bildet sich dabei wahrscheinlich zunächst die Dijodverbindung, die leichter umgesetzt wird. Auch beim 2,2,8-Tribrom-cyclooctanon war verhältnismäßig schnell alles Brom als Ion nachweisbar und im Gegensatz zum ersten Versuch die Lösung bei Versuchsende farblos. Die Aufarbeitung ergab 70% d. Th. Cyclooctanon und ein wenig 2,4-Dinitro-phenylsazon des Cyclooctandions<sup>\*)</sup>. Die Reduktionsreaktion hatte hier sehr weit durchgegriffen. Zweifellos ist der im Verseifungsansatz vorhandene, durch die Ameisensäure immer wieder regenerierte Jodwasserstoff die Ursache für diese weitgehende Reduktion.

Es trat nun die Frage auf, ob im jodidfreien Ansatz der Bromwasserstoff oder die Ameisensäure für die unerwünschte Reduktion verantwortlich ist. Ein Versuch mit 2,2,8-Trichlor-cyclooctanon<sup>2)</sup> gab nach sehr schleppender Verseifung ein Destillat mit positiven Reduktionreaktionen. Es bestand aber in der Hauptsache aus Cyclooctanol-(2)-on-(1) (XI) und gab im Eisschrank farblose Kristalle des dimeren Ketols XII. Die Reduktion ist also der Ameisensäure zuzuschreiben.

<sup>1)</sup> Dissertat. Univ. Erlangen 1958.

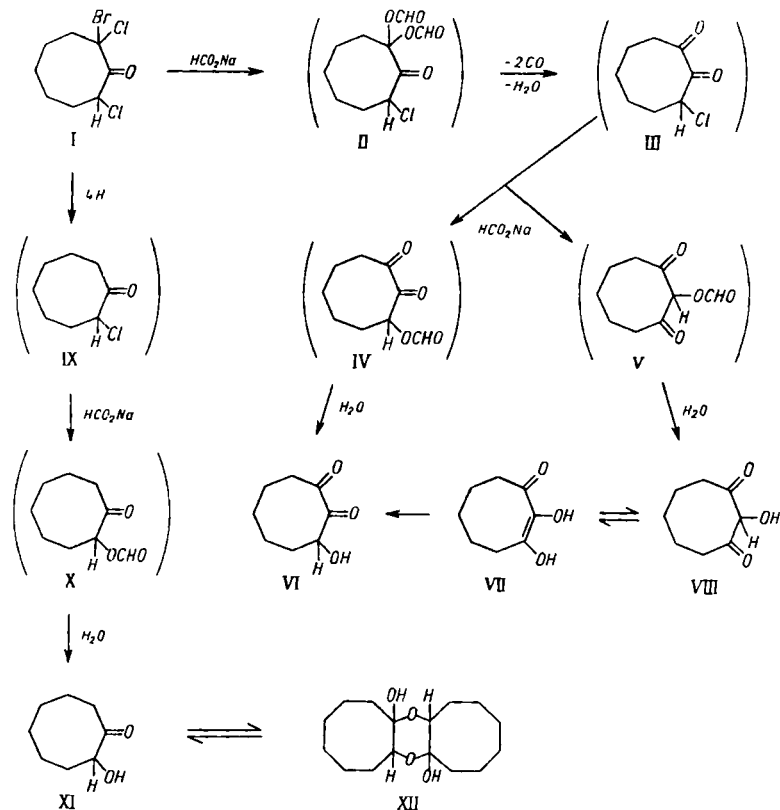
<sup>2)</sup> G. HESSE und F. URBANEK, Chem. Ber. **91**, 2733 [1958], vorstehend.

<sup>3)</sup> G. HESSE und F. URBANEK, Liebigs Ann. Chem. **604**, 47 [1957].

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1951 [1906].

<sup>\*)</sup> Analog l. c.<sup>2)</sup>, S. 2739.

Nachdem auch alle anderen Versuche, die Ringverengerung durch Verseifung in einem anderen Medium zu vermeiden, gescheitert waren, fanden wir nur noch einen Ausweg: die Wahl des gemischten Halogenids 2.8-Dichlor-2-brom-cyclooctanon (I)<sup>2)</sup> als Ausgangsstoff. Es läßt sich leichter verseifen als die reinen Trihalogenide. Aus der Titration der Halogenionen ergibt sich, daß unter sonst gleichen Bedingungen das Tribromketon 30 Stdn., das Dichlor-brom-keton aber nur 13 Stdn. zum vollständigen Umsatz braucht. Es entspricht außerdem der Verbindung, die uns beim Siebenring<sup>3)</sup> ans Ziel gebracht hatte. — Von Ringverengerungen abgesehen, war mit folgenden Umsetzungen zu rechnen:



Die Verseifung wurde unter Kohlendioxyd als Schutzgas und mit etwas Quecksilbersalz als Katalysator für die erste Stufe<sup>3)</sup> durchgeführt und durch Zugabe von Wasser beendet. Anfangs entstand reichlich Kohlenoxyd. Das nach der Aufarbeitung erhaltene gelbe Destillat, ca. 50% d. Th., gab kräftige Reduktionreaktionen. Die Papierchromatographie enthüllte darin im wesentlichen zwei Stoffe oder Stoffgruppen, die mit alkalischer Triphenyltetrazoliumchloridlösung sichtbar gemacht werden können.

Durch Hochvakuum-Fraktionierung in einer eigens dafür angefertigten Vigreux-Kolonnen gelang die Aufteilung in eine Ketolfraktion (10% d. Th.) und eine Re-

duktonfraktion (20% d. Th.). Sie decken sich im wesentlichen mit den chromatographisch gefundenen Fraktionen, waren aber noch nicht ganz rein.

Die Ketolfraktion gibt keine Reaktion mit Eisen(III)-chlorid und keine Reduktionen; alle im alkalischen Gebiet ausgeführten Endiolreaktionen treten aber ein. Die Analyse traf angenähert die Formel  $C_8H_{14}O_2$  des Hydroxy-cyclooctanons (XI) oder Suberoins. Mit aromatischen Hydrazinen wurden Osazone gebildet: ein gelbes Phenylsazon und das rote, schon bekannte<sup>5)</sup> 2.4-Dinitro-phenylsazon des Cyclooctandions-(1.2). Nach längerem Aufbewahren im Eisschrank schieden sich farblose Kristalle gleicher Zusammensetzung, aber mit doppeltem Molekulargewicht aus, die — etwas verzögert — die gleichen Reaktionen geben. Es muß sich daher um das Dimere XII des Ketols XI handeln. Solche Dimeren sind vom Glutaroin und Adipoin beschrieben worden und werden auf Grund ihrer Infrarotspektren als 1.4-Dioxane formuliert<sup>6)</sup>. Beim Suberoin war das reine Dimere noch unbekannt. A. T. BLOMQUIST und L. H. LIU<sup>7)</sup> erklären aber Unterschiede im Erstarrungspunkt verschiedener Suberoin-Präparate durch den wechselnden Gehalt an einem derartigen Dimeren. Zu unserem UV-Spektrum (s. Abbild. S. 2746) ist zu bemerken, daß auch wir nicht wissen, wieviel von unserem Präparat bei der Aufnahme dimerisiert war; die Höhe der Extinktion bleibt daher unsicher.

Die Reduktonfraktion wurde durch eine zweite Destillation in drei Teile zerlegt, von denen der erste noch etwas Ketol enthielt. Die beiden anderen waren frei davon. Beide stimmen analytisch auf die Reduktonformel  $C_8H_{12}O_3$ ; sie sind aber im Siedebereich und im Aussehen deutlich verschieden. Es war zu vermuten, daß es sich um Gemische aus dem Endiol VII und den isomeren Diketonen VI und VIII handeln würde. Einblick in die Zusammensetzung gab die auch in anderen Fällen bewährte Methode der direkten und indirekten Jodtitration bei  $pH$  7. Die direkte Titration erfaßt nur den Teil, der bereits als *aci*-Redukton (VII) vorliegt (3.3–3.5%). Die indirekte Bestimmung wird so ausgeführt, daß man in Phosphatpuffer löst, überschüssige Jodlösung zusetzt und nach verschiedenen Zeiten zurücktitriert, bis ein stationärer Wert erreicht ist. Man erfaßt damit zusätzlich den Teil, der sich im Rahmen eines tautomeren Gleichgewichts in *aci*-Redukton umlagern kann (34–35%). Eine weitere Fraktionierung änderte an diesen Ergebnissen kaum mehr etwas (3.5 bzw. 36%).

Die Reinigung kann noch auf eine andere Weise erzielt werden. Bei den papierchromatographischen Versuchen hatte sich ergeben, daß auf einem Filtrierpapier mit sehr geringem Wassergehalt das Ketol am Start zurückbleibt, die Reduktone aber nahe der Front wandern, wenn man in Cyclohexan arbeitet. Hierauf wurde ein einfaches präparatives Trennverfahren aufgebaut und ebenfalls sowohl das Dimere des Ketols als auch die Reduktonfraktion analysenrein erhalten. Letztere gab allerdings etwas abweichende Titrationswerte (1.34% VII und 29.6% VIII). Das ist verständlich, da das Isomerenverhältnis vom Weg der Reindarstellung, das Verhältnis der Tautomeren immerhin noch von der Temperatur und der „Alterungszeit“ abhängt.

Nach den Erfahrungen an anderen Reduktionen wird die spontan sich umlagernde Form das  $\beta$ -Diketon VIII sein. Zusammen mit dem *aci*-Redukton VII macht es etwa

<sup>5)</sup> C. O. HURD und W. N. SAUNDERS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5324 [1952].

<sup>6)</sup> J. C. SHEEHAN, R. C. O'NEILL und M. A. WHITE, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3376 [1950].

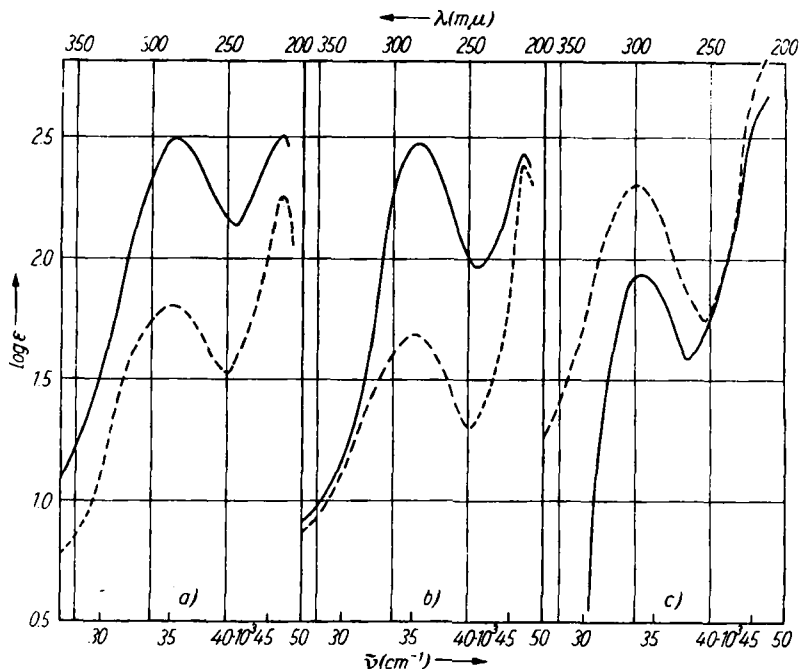
<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. **75**, 2153 [1953].

35% des Gemisches aus. Der Hauptbestandteil muß gemäß den Analysendaten die gleiche Zusammensetzung haben und ist mit großer Wahrscheinlichkeit das  $\alpha$ -Diketon VI, wofür auch die hellgelbe Farbe spricht.

Bei der acidimetrischen Titration sollte nur das Endiol VII sofort Lauge verbrauchen; man hat also einen Wert um 3.5% zu erwarten. Man findet aber mindestens 10% bis zum ersten, flüchtigen Umschlag. Der Unterschied gegenüber der Jodtitration erklärt sich leicht, da Alkali sowohl die Verwandlung VIII  $\rightleftharpoons$  VII katalysiert als auch VI zu VII umlagern muß. Indirekt titriert man nach 48 Stunden ca. 140%, aber auch dieser Wert ist noch nicht ganz konstant. Wegen der Empfindlichkeit aller Reduktone in stark alkalischen Lösungen<sup>8)</sup> ist das Ergebnis analytisch nicht zu verwerten.

Um einen chemischen Eingriff zu vermeiden, wurde das Isomergemisch dann spektroskopisch untersucht. Die Lage der Maxima (in  $m\mu$ ) im Vergleich zu einigen verwandten Stoffen gibt die folgende Tabelle wieder:

Lösungsmittel	3-Hydroxy-cycloheptandion-(1.2) <sup>9)</sup>	Hydroxy-cyclo-octandion *)	2-Hydroxy-cyclo-octanon-(1) (XI) <sup>*)</sup>
n-Hexan	271	283	286
Äthanol		283	286
0.05 n NaOH	296	290–300	300



UV-Spektren des 2-Hydroxy-cyclooctanons (XI) (— · —) und des „Achttring-Reduktions“ (—) (a) in Äthanol, (b) in n-Hexan, (c) in 0.05 n NaOH

<sup>8)</sup> H. v. EULER, B. EISTERT, Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate, Verlag F. Enke, Stuttgart 1957; vgl. besonders S. 49.

<sup>\*)</sup> Vgl. die Abbild.

Die UV-Absorption weicht stark von der anderer *aci*-Reduktone ab und stimmt in Hexanlösung mit der von G. KREHBIEL<sup>9)</sup> gemessenen Kurve des 3-Hydroxy-cycloheptandions-(1.2) nahe überein. Auch dieses liegt ja überwiegend in der Diketonform vor. Die bathochrome Verschiebung des Maximums beim größeren Ring wurde auch in anderen Fällen beobachtet. Der fehlende Lösungsmittleinfluss bestätigt den minimalen Gehalt an *aci*-Form, denn gerade diese spricht stark darauf an<sup>3)</sup>. In alkalischer Lösung gleicht sich auch die (sofort gemessene) Kurve der Achtring-Reduktone denen anderer Reduktonate an. Eine nahe Übereinstimmung findet man zwischen den Absorptionskurven des Hydroxy-cyclooctandions und des Cyclooctanol-(2)-ons-(1) (XI) (vgl. die Abbild.). Das ist zu erwarten, wenn 3-Hydroxy-cyclooctandion-(1.2) (VI) im Isomerengemisch überwiegt, denn die zusätzliche Keto-Gruppe mit ihrem flachen Maximum bei etwa 270 m $\mu$  fällt nicht sehr ins Gewicht, falls sie sich überhaupt als eigener Chromophor neben der Ketolgruppierung behauptet. Auch die geringe Lösungsmittelabhängigkeit ist dem Ketolspektrum eigen. Das Maximum der *aci*-Form sollte etwa bei 280–290 m $\mu$  liegen und ist wahrscheinlich die Ursache für die hohe Extinktion in diesem Gebiet. Das  $\beta$ -Diketon mit seinen beiden isolierten Ketogruppen dürfte auch im wesentlichen als Ketol zur Gesamtabsorption beitragen.

Über das Mengenverhältnis, in dem die drei Isomeren des Achtring-Reduktions gebildet werden, lassen sich einige orientierende Angaben machen. In vielen Ansätzen überwog die nicht reduzierende Form (VI) mit 65–70% die beiden anderen bei weitem. Daß diese überhaupt entstehen, ist wohl nur der Blattschen Umlagerung<sup>10)</sup> bei der Verseifung des 3-Chlor-cyclooctandions-(1.2) (III) zu verdanken.

Sie läßt aus dem unsymmetrischen Chlor- $\alpha$ -diketon das symmetrische Hydroxy- $\beta$ -diketon (VIII) entstehen, das sich mit dem *aci*-Redukton sehr rasch ins Gleichgewicht setzt. Nach den Erfahrungen beim Siebenring<sup>3)</sup> geht dieses langsam in das Hydroxy- $\alpha$ -diketon (VI) über. Die umgekehrte Umlagerung dürfte selbst unter Katalyse nicht in nennenswertem Maße eintreten; von den reduzierenden Formen erhält man nur, was sich der Umwandlung entzieht. Da wir die zwischendurch gebildeten Ameisensäureester nicht isoliert haben, bleibt es ungewiß, ob der direkte Weg zu VI über IV überhaupt statthat.

Die beiden anderen Formen VII und VIII stehen im tautomeren Gleichgewicht, das sich in mehreren genügend „ausgeruhten“ Destillaten ziemlich genau auf 1:10 zugunsten der  $\beta$ -Diketon-Form VIII eingestellt hat. Beim Siebenring-Redukton war die entsprechende Gleichgewichtslage 1:1. Seine größere Starrheit erträgt eine doppelte Bindung leichter als der noch weniger festgelegte Achtring. Bei dem sehr geringen Anteil in unseren Isomerengemischen ließ sich die eigentliche Reduktinsäure (VII) auch mit Hilfe der „Abschreckdestillation“ nicht zur Kristallisation bringen.

Wir danken der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen a. Rh., insbesondere Herrn Direktor Dr. A. STEINHOFER, und dem FONDS DER CHEMIE für manche Unterstützung. Apparate der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT haben uns wertvolle Hilfe geleistet.

<sup>9)</sup> G. HESSE und G. KREHBIEL, Liebigs Ann. Chem. 593, 42 [1955].

<sup>10)</sup> A. H. BLATT, J. Washington Acad. Sci. 28, 1 [1938]; C. 1938 II, 2587.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

*Herstellung des Isomergemisches:* 68.5 g (0.25 Mol) 2.8-Dichlor-2-brom-cyclooctanon<sup>2</sup> (I), 204 g trockenes Natriumformiat und 7 g (0.02 Mol) Quecksilber(II)-acetat wurden in 1000 ccm Ameisensäure (rein, 98–100-proz.) 13 Stdn. auf 105–110° gehalten. Dabei wurde im Kohlendioxidstrom kräftig gerührt. Anschließend wurden 100 ccm Wasser zugesetzt und über Nacht stehengelassen. Ausgefallenes Quecksilber und dessen Salze wurden abfiltriert; im Filtrat wurde durch Titration der Halogenumsatz zu 96 % d. Th. bestimmt. Die Ameisensäure wurde bei 60–70° zu  $\frac{2}{3}$  abdestilliert; mit ihr ging etwas Ketol XI, ca. 7 mMol, über, das als 2.4-Dinitro-phenylosazon (3.5 g) abgeschieden wurde; aus Nitromethan Schmp. 213°.

$C_{20}H_{20}N_8O_8$  (500.4) Ber. C 48.00 H 4.03 N 22.40 Gef. C 48.23 H 4.16 N 22.36

Dem eingeeengten Reaktionsgemisch wurden 500 ccm Wasser zugesetzt und die Suspension mit Essigester ausgeschüttelt. Dieser Auszug wurde nach dem Trocknen an der Wasserstrahlpumpe vollkommen eingedampft und zur Entfernung noch vorhandenen Formiats mit etwas Wasser vermischt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung hinterließ ein braunes Öl, das im guten Ölpumpenvakuum auf möglichst weitem und kurzem Dampfweg in eine mit Aceton/Kohlensäure gekühlte Vorlage destilliert wurde. In dem grünlichgelben Destillat fand sich stets eine Spur Quecksilber. Erhalten wurden 16.9 g (43 % d. Th.) Destillat mit 1.16 % *aci*-Redukton. Aus dem asphaltartigen Kolbenrückstand (15 g) konnten keine definierten Stoffe abgetrennt werden, insbesondere keine Carbonsäuren der Cycloheptenreihe.

Zur weiteren Aufteilung diente ein kleines Kölbchen (30 cm), dessen Hals als Vigreux-Kolonnen (12 cm lang, Durchm. 1.5 cm) mit Vakuummantel ausgebildet war. Es wurden 2 Fraktionen aufgefangen: 1. Ketolfraktion 57–65°/0.02 Torr, 3.9 g. Sie ist gelb und erstarrt im Eisschrank. 2. Reduktonfraktion, 65–75°/0.02 Torr, 7.2 g, blaßgelb, erstarrt nicht.

Aus der Ketolfraktion (1) wurde durch eine zweite Destillation in der gleichen Apparatur bei 63–64°/0.2 Torr ein gelbes Destillat erhalten, das ganz frei von Reduktonreaktionen war. Von dieser Fraktion stammen die UV-Spektren der Abbild. 1.

$C_8H_{14}O_2$  (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.51 H 9.30

2.4-Dinitro-phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung gibt rotes 2.4-Dinitro-phenylosazon des Cyclooctandions-(1.2), Schmp. 214°.

Phenylhydrazin gibt ein gelbes Phenylosazon, Nadeln aus Äthanol, Schmp. 126°.

$C_{20}H_{24}N_4$  (320.4) Ber. C 75.00 H 7.55 N 17.45 Gef. C 74.93 H 7.60 N 17.35

Beim Stehenlassen schieden sich langsam farblose Kristalle des Dimeren XII aus, die aus Methanol oder Aceton/Wasser umkristallisiert werden können. Schmp. 110°.

$(C_8H_{14}O_2)_2$  (284.4) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.30 H 9.21 Mol.-Gew. 291

Sie geben keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid oder Titan(III)-chlorid in Methanol/Pyridin<sup>11)</sup> und reduzieren Silbernitratlösung in saurem Medium nicht. Hingegen wurden Triphenyltetrazoliumchlorid, 3.4-Dinitro-benzoesäure und *o*-Dinitrobenzol in sodaalkalischer Lösung sowie ammoniakalische Silbernitratlösung glatt reduziert. Beim Erwärmen lösen sie sich in Natriumcarbonatlösung unter Kohlendioxidentwicklung langsam auf. Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung erhält man das gleiche 2.4-Dinitro-phenylosazon wie aus dem monomeren Ketol, rote Kristalle aus Nitromethan, Schmp. 214°.

\*) Alle Schmp. sind nicht korrigiert.

11) F. WEYGAND und E. CSENDES, Chem. Ber. 85, 45 [1952].

Der Reduktenteil (2) gab nach einem geringen Vorlauf, der noch Ketol enthielt, 2 ziemlich übereinstimmende Fraktionen, die nach dem Papierchromatogramm beide frei von Ketol waren. Es wurde aufsteigend auf wasserfeuchtem Papier mit Cyclohexan entwickelt und mit alkalischer Triphenyltetrazoliumchloridlösung oder mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung hervorgerufen. Dabei laufen die Reduktone nahe der Front ( $R_F$  ca. 0.9), das Ketol hat  $R_F$  ca. 0.6. Auch durch direkte und indirekte Jodtitration wurden die Fraktionen charakterisiert.

Siedebereich	Jodtitr. direkt	Jodtitr. indirekt	Analyse gef.
a) 50–65/0.02			
b) 65–68/0.05	3.33 %	33.7 %	C 61.88 H 8.38
c) 68–78/0.1	3.49 %	35.9 %	C 61.80 H 7.99

Reduktionisomere  $C_8H_{12}O_3$  (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75

Die Fraktionen b) und c) reduzieren Silbernitrat schon in neutraler und schwach saurer Lösung ( $p_H$  4–6) sofort, geben mit Eisen(III)-chlorid eine grünblaue, verblässende Färbung und reduzieren Tillmans Reagenz. Titan(III)-chlorid in Pyridin/Methanol<sup>11)</sup> gibt nach Luftoxydation einen orangefarbenen Niederschlag. In sodaalkalischer Lösung geben auch *o*-Dinitrobenzol und 3,4-Dinitro-benzoesäure violette Färbungen und aus einer Lösung von Triphenyltetrazoliumchlorid wird rotes Triphenylformazan gefällt. Kupfer(II)-acetat wird beim Kochen zu gelbem Kupfer(I)-oxyd reduziert. Blei(II)-acetat liefert eine weiße, schleimige Fällung. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin konnte ein rotes Derivat erhalten werden, aus Nitromethan Zers.-P. 208°.

$C_{20}H_{20}N_8O_9$  (516.4) Ber. C 46.51 H 3.90 Gef. C 46.55 H 3.99

Kristallisierte Derivate des *aci*-Reduktions mit *o*-Phenylendiamin, Phenylhydrazin, 3,5-Dinitro-benzoylchlorid, Anilin, *o*-Nitranilin oder *p*-Amino-benzoesäure ließen sich nicht herstellen. Für die UV-Spektren der Reduktionsgruppe wurde eine Teilfraktion 75–78°/0.1 Torr von (c) verwendet.

Bei kleinen Ansätzen konnte die Aufteilung des ersten Destillats aus der Verseifung nur durch eine Art von Verteilungsanalyse erreicht werden. Sie beruht auf der Beobachtung, daß auf lufttrockenem Papier mit Cyclohexan das Ketol am Start zurückbleibt, die Reduktone aber nahe der Front wandern. Zur präparativen Ausnutzung wurde Chromatographiepapier Schleicher & Schüll Nr. 2043b mit Wasser befeuchtet und an der Luft wieder getrocknet. Das rohe Destillat wurde in Schnitzeln aus solchem Papier aufgesaugt und dann im Soxhlet-Extraktor mit Cyclohexan ausgezogen. Aus dieser Lösung konnte durch Hochvakuumdestillation eine Reduktionsfraktion 69–70°/0.1 Torr erhalten werden, die frei von Ketol war.

$C_8H_{12}O_3$  (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.37 H 7.69

Direkte Jodtitration ergab 1.34 % *aci*-Reduktion (VII). Indirekte Jodtitration ergab 29.6 % *aci*-Reduktion (VII + VIII).

Aus den Papierschnitzeln wurde durch Destillation ein nicht ganz reines Ketol erhalten:

$C_8H_{14}O_2$  (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.1 H 9.4

Auch hieraus konnte etwas Dimeres XII in reiner Form kristallisiert werden; aus Methanol Schmp. 110°.

Die Mikroanalysen wurden am hiesigen Institut durch Fr. HELGA POHNERT ausgeführt, wofür wir ihr auch an dieser Stelle danken möchten.