

2-Methylmercapto-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäure-(2)-methylester (XII): 8 g *Cyclopentadien* und 14 g *α-Methylmercapto-acrylsäure-methylester* (beide frisch dest.) werden in 10 ccm Äther 14 Tage bis 3 Wochen bei Raumtemperatur stehengelassen. Die Fraktionierung ergibt 8–10 g (35–43% d. Th.) XII, Sdp._{0.2} 73–75°, n_D^{20} 1.5190.

$C_{10}H_{14}O_2S$ (198.3) Ber. S 16.17 Gef. S 15.22

Durch 6stdg., rückfließendes Erhitzen der methanol. Lösung von XII mit der ca. 5fachen Gewichtsmenge frisch dargestellten Raney-Nickels, Abfiltrieren des Nickels, Eindampfen des Filtrates zur Trockne und 5stdg. Verseifen des Rückstandes mit Eisessig/Salzsäure (1:1) auf dem Dampfbad erhält man *Bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2)*, Schmp. und Misch-Schmp.¹⁴⁾ 65–66° (nach Umkristallisieren aus Acetonitril).

2-Methylmercapto-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-carbonsäure-(2)-methylester: Aus 14 g *α-Methylmercapto-acrylsäure-methylester*, 8.5 g *Cyclohexadien-(1.3)* und etwas Phentiazin durch 30stdg. rückfließendes Erhitzen auf dem Dampfbad. Ausb. 2.2 g (10% d. Th.), Sdp._{0.3} 95–98°, n_D^{20} 1.5249.

$C_{11}H_{16}O_2S$ (212.3) Ber. S 15.10 Gef. S 14.58

Hydrierende Entschwefelung analog XII gibt *Bicyclo-[2.2.2]-octan-carbonsäure-(2)*¹⁵⁾, Schmp. 83°.

¹⁴⁾ O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **460**, 118 [1928].

¹⁵⁾ R. SEKA und O. TRAMOSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1379 [1942].

GEORG WITTIG und ADOLF KREBS

Zur Existenz niedergliederiger Cycloalkine, I¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 24. Mai 1961)

Während — wie bereits bekannt — Cyclononin und Cyclooctin isolierbare Kohlenwasserstoffe sind, ließen sich trotz vielfacher Bemühungen anderer Autoren die niederrhomologen Cycloalkine nicht in substantia fassen. Eigene Versuche an Bishydrazonen der zugehörigen Cycloalkan-dione, die mit Quecksilberoxyd behandelt wurden, bestätigten das. — Daß diese Cycloalkine kurzlebig auftreten, konnte bei Wiederholung der Oxydationsreaktionen in Gegenwart von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran sowie Phenylazid festgestellt werden. Die zu erwartenden Addukte wurden isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt. Die sinkenden Ausbeuten an Abfangprodukten legen den Schluß nahe, daß die Stabilitäten des Cycloheptins, Cyclohexins und Cyclopentins infolge der mit fallender Ringgröße wachsenden Spannung abnehmen.

Im Hinblick auf das intermediäre Auftreten von *Dehydrobenzol*, dessen Existenz und Zustand in Lösung noch problematisch ist²⁾, war es von Interesse, das Verhalten niedergliederiger *Cycloalkine* in Abhängigkeit von ihrer Ringgröße zu untersuchen. Im —CH₂—C≡C—CH₂—-System liegen alle vier Kohlenstoffatome infolge der sp-Bastardisierung der σ-Bindungen auf einer Geraden. Nach Betrachtungen an Drei-

¹⁾ Kurzmitteil.: G. WITTIG, A. KREBS und R. POHLKE, Angew. Chem. **72**, 324 [1960].

²⁾ Vgl. G. WITTIG, Angew. Chem. **72**, 213 [1960]; s. jedoch R. HUISGEN, Angew. Chem. **72**, 91 [1960].

ding-Modellen sollten demzufolge mindestens sieben Methylengruppen notwendig sein, um den Ring zum Cycloalkin spannungsfrei zu schließen. Das dieser Forderung genügende *Cyclononin* wurde von V. PRELOG und Mitarbb.³⁾ durch Oxydation des Cyclononan-dion-(1.2)-bishydrazons rein dargestellt. Nach der gleichen schon von TH. CURTIUS⁴⁾ zur Präparierung von Diarylacetylenen entwickelten Methodik gelang es A. T. BLOMQUIST und Mitarbb.⁵⁾, das merklich gespannte *Cyclooctin* als das kleinste cyclische Acetylderivat zu präparieren.

In zeitlich zurückliegenden Arbeiten kommt zum Ausdruck, daß andere Autoren sich um die Herstellung der niederen Homologen des Cyclooctins bemühten, wobei drei Verfahren zum Ziele führen sollten. Auf dem Wege einer Dehydrohalogenierung von vic. Dihalogeniden glaubte W. MARKOWNIKOW⁶⁾ Cycloheptin erhalten zu haben. Anders gingen A. FAWORSKY und Mitarbb.⁷⁾ vor, die 1.2-Dihalogen-cycloolefine mit Natrium in Äther behandelten, um durch Dehalogenierung Cycloheptin-, -hexin und -pentin zu synthetisieren; dabei fanden sie jedoch neben Polymeren die cyclischen Trimeren der jeweiligen Cycloalkine. Aufgrund ihrer Befunde postulierten sie erstmalig das intermediäre Auftreten dieser Cycloalkine und nahmen an, daß die mit abnehmender Ringgröße zunehmende Spannung ihre Isolierbarkeit fragwürdig macht. Nachdem ausgedehnte Untersuchungen von N. A. DOMNIN und Mitarbb.⁸⁾ mit derselben Zielsetzung ebenfalls erfolglos verlaufen waren, versuchten N. A. DOMNIN und N. S. GLEBOVSKAYA⁹⁾ sowie F. JAFFÉ¹⁰⁾, Bishydrazone niederhomologer Cycloalkan-dione in die zugehörigen Cycloalkine überzuführen, ohne allerdings zum Ziele zu gelangen.

Da es inzwischen gelungen war, das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol aufgrund von Abfangreaktionen mit cyclischen Dienen wahrscheinlich zu machen¹¹⁾,

³⁾ V. PRELOG, K. SCHENKER und W. KÜNG, *Helv. chim. Acta* **36**, 471 [1953]; vgl. L. RUZICKA, M. HÜRBIN und H. A. BOEKENOGEN, ebenda **16**, 498 [1933].

⁴⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **22**, 2161 [1889]; TH. CURTIUS und K. THUN, *J. prakt. Chem.* [2] **44**, 168 [1891].

⁵⁾ A. T. BLOMQUIST und LIANG HUANG LIU, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2153 [1953]; vgl. A. T. BLOMQUIST, R. E. BURGE und A. C. SUCSY, ebenda **74**, 3636 [1952]; A. T. BLOMQUIST und Mitarbb., ebenda **73**, 5510 [1951].

⁶⁾ *J. prakt. Chem.* [2] **49**, 430 [1894]; *Liebigs Ann. Chem.* **327**, 67 [1903]; vgl. dazu R. WILLSTÄTTER, *Liebigs Ann. Chem.* **317**, 206 [1901]; A. T. BLOMQUIST, LIANG HUANG LIU und J. C. BOHRER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3643 [1952].

⁷⁾ A. FAWORSKY und W. BOSHOWSKY, *Liebigs Ann. Chem.* **390**, 122 [1912]; A. FAWORSKY und M. F. CHESTAKOWSKI, *Bull. Soc. chim. France* [5] **3**, 1727 [1936].

⁸⁾ N. A. DOMNIN, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)* **9**, 1983 [1939], zit. nach C. A. **34**, 4383 [1940]; ebenda **15**, 461 [1945], zit. nach C. A. **40**, 4682 [1946]; *Vestnik Leningrad. Univ.* **1**, No. 3, 103 [1946], zit. nach C. A. **42**, 3337 [1948]; N. A. DOMNIN und L. I. UKHOVA, *J. Gen. Chem.* **21**, 522 [1951], zit. nach C. A. **45**, 8461 [1951]; N. A. DOMNIN und A. S. BELETSKAYA, *Zhur. Obshchei Khim.* **24**, 1636 [1954], zit. nach C. A. **49**, 11572 [1955]; N. A. DOMNIN, G. K. KRASIL'NIKOVA und V. A. CHERKASOVA, *Zhur. Obshchei Khim.* **24**, 1842 [1954], zit. nach C. A. **49**, 12317 [1955]; Versuche von N. A. DOMNIN, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)* **8**, 851 [1938], zit. nach C. A. **33**, 1282 [1939], bei Einwirkung von Natrium in Äther auf *1-Chlor-2-brom-cycloocten* die erwartete Verbindung C_8H_{12} zu erhalten, führten den gleichen Arbeitskreis 17 Jahre später zu dem raman-spektroskopischen Befund, daß es sich um ein Gemisch von Cyclooctin mit olefinischen Verbindungen gehandelt hatte; N. A. DOMNIN und T. D. MALYSHEVA, *Zhur. Obshchei Khim.* **25**, 329 [1955], zit. nach C. A. **50**, 1626 [1956].

⁹⁾ *Zhur. Obshchei Khim.* **27**, 656 [1957], zit. nach C. A. **51**, 16314 [1957].

¹⁰⁾ F. JAFFÉ, *Dissertations Abstracts* **17**, 2815 [1957].

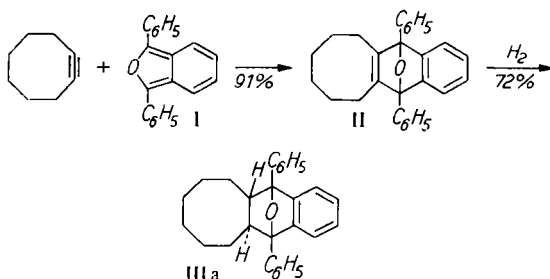
¹¹⁾ G. WITTIG, *Angew. Chem.* **69**, 245 [1957]. Inzwischen ist unsere Abfangmethodik auf den Nachweis anderer kurzlebiger Zwischenverbindungen übertragen worden; siehe u. a. C. D. NENITZESCU, M. AVRAM und D. DINU, *Chem. Ber.* **90**, 2541 [1957]; M. P. CAVA und M. J. MITCHELL, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5409 [1959]; R. A. CLEMENT, *J. org. Chemistry* **25**, 1724 [1960]; K. HAFNER und K. GOLIASH, *Angew. Chem.* **72**, 781 [1960].

lag es nahe, die gleiche Methodik zum Nachweis kurzlebiger Cycloalkine heranzuziehen und deren unteren Existenzbereich zu ermitteln. Für dieses Vorhaben erschien die *Oxydation der cyclischen 1.2-Bishydrazone* besonders geeignet, da sie sich bei der Präparierung stabiler Cycloalkine bewährt hatte und außerdem die Anwendung von Abfangmitteln gestattete, die gegenüber metallorganischen Verbindungen empfindlich sind.

Zunächst wandte man sich der bereits bekannten Synthese des *Cyclooctins*⁵⁾ zu, um diese gegebenenfalls zu verbessern und das Verhalten des isolierbaren Kohlenwasserstoffs gegenüber Dienen kennenzulernen.

Das in guter Reinheit zugängliche *Cyclooctanon*¹²⁾ wurde mit *Selendioxyd*¹³⁾ in wäßrigem Dioxan zum *Cyclooctan-dion-(1.2)* in einer Reinausb. von 57% oxydiert. Es erwies sich als zweckmäßig, das in großen Ansätzen (über zwei Mol) entstehende Rohprodukt unmittelbar mit Hydrazinhydrat umzusetzen, wonach sich das flüssige Cyclooctanon-hydrazon leicht von festem *Bishydrazon* abtrennen ließ. Dieses fügte man langsam zum vorgelegten Quecksilberoxyd¹⁴⁾, um eine Polyazin-Bildung zurückzudrängen. Das bei der Aufbereitung anfallende *Cyclooctin* konnte von etwa 2% *cis-Cycloocten* gaschromatographisch abgetrennt und in einer Reinausbeute von 8.5% erhalten werden. Das IR-Spektrum und die katalyt. Hydrierung zum Cyclooctan bestätigten die Struktur.

Furan und Cyclopentadien schieden als Abfangmittel wegen ihrer tiefen Siedepunkte aus, da die Oxydation der später zu besprechenden Bishydrazone erst bei 70–80° deutlich einsetzt. Dagegen schien *2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran* (I) für unsere Zwecke besonders geeignet zu sein, da es mit Dehydrobenzol die höchsten Ausbeuten an Addukt (85%) geliefert hatte¹⁵⁾.



Bei seiner Einwirkung auf Cyclooctin isolierte man nach 2 Tagen II, das bei katalyt. Hydrierung in das bereits bekannte¹⁶⁾ III vom Schmp. 126–127° überging. Das nach G. WITTIG und R. POLSTER¹⁶⁾ aus einer *cis*- und *trans*-Cycloocten-Mischung (4:1)

12) Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, sei für die Überlassung des Ketons gedankt.

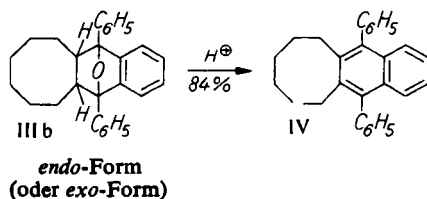
13) Nach H. L. RILEY, J. F. MORLEY und N. A. C. FRIEND, J. chem. Soc. [London] 1932, 1875; vgl. M. GODCHOT und G. CAUQUIL, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202, 326 [1936]; R. W. VANDER HAAR, R. C. VOTER und C. V. BANKS, J. org. Chemistry 14, 836 [1949].

14) Die Anwendung der von M. S. NEWMAN und D. E. REID, J. org. Chemistry 23, 665 [1958], abgewandelten Methodik — Bishydrazon-Oxydation mit Silber-trifluoracetat oder Silber-benzoat in homogener Lösung —, die von D. J. CRAM und M. F. ANTAR, J. Amer. chem. Soc. 80, 3109 [1958], erfolgreich eingesetzt wurde, erbrachte hier keine Verbesserung der Cyclooctin-Ausb.

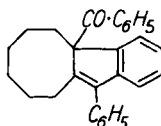
15) G. WITTIG, E. KNAUSS und K. NIETHAMMER, Liebigs Ann. Chem. 630, 10 [1960].

16) Liebigs Ann. Chem. 612, 102 [1958].

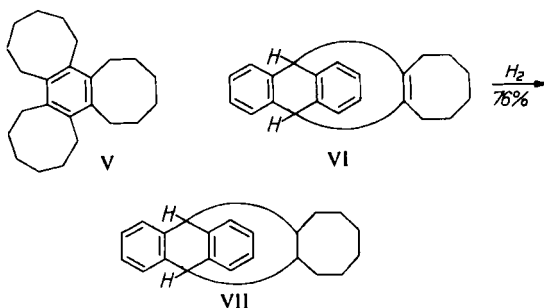
mit 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran (I) bei Raumtemperatur mit rund 20-proz. Ausbeute anfallende Addukt III a legt nahe, daß es die bereits vorweggenommene *trans*-Struktur besitzt. Hiermit im Einklang steht, daß reines *cis*-Cycloocten erst nach längerem Erhitzen auf 100° mit I reagierte, wobei in 79-proz. Ausbeute das erwartete stereoisomere Addukt III b vom Schmp. 182–183° mit *cis*-ständigen H-Atomen zu isolieren war¹⁷⁾. Beide Formen III a und b ließen sich in Eisessig/Salzsäure zum identischen *Diphenyl-cycloocteno-naphthalin* IV dehydratisieren:



Beim Erhitzen des Cyclooctin-Adduktes II in Eisessig erhielt man in 72-proz. Ausbeute ein Isomerisationsprodukt, das dem IR-Spektrum nach eine konjugierte Carbonylgruppe zeigte. Wahrscheinlich handelt es sich um das folgende Keton:



Im Gegensatz zu I reagierte *Anthracen* mit Cyclooctin erst nach längerem Erhitzen auf 100°. Neben 17% V vom Schmp. 197–198°, das offenbar durch Trimerisation von Cyclooctin entstanden war¹⁸⁾, erhielt man 74% an dem erwarteten Addukt VI:



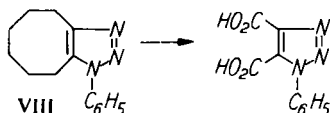
Dessen Hydrierung führte zu VII, das sich als identisch mit dem aus *cis*-Cycloocten und Anthracen gewonnenen Präparat erwies¹⁹⁾, während bei Chromsäureoxydation von VI *Anthrachinon* entstand.

¹⁷⁾ Vgl. dazu K. ZIEGLER und H. WILMS, *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 1 [1950]; K. ZIEGLER und H. FROITZHEIM-KÜHLHORN, ebenda **589**, 157 [1954].

¹⁸⁾ Die Synthese eines Vergleichspräparates aus *Cyclooctanon* gemäß einer von C. MANNICH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 155 [1907], durchgeführten Kondensation von Cyclohexanon zum Dodecahydrotriphenylen mißlang.

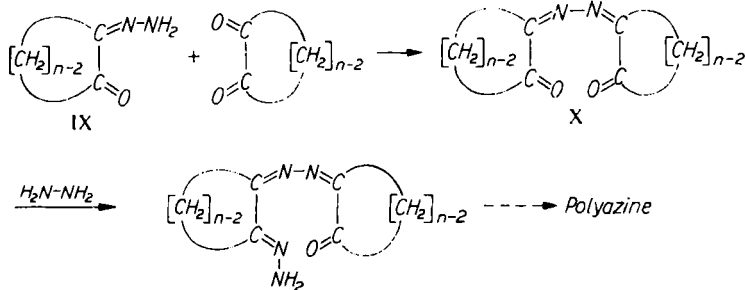
¹⁹⁾ Die Konstitutionen von VI und VII wurden weiterhin mit Hilfe ihrer IR- und UV-Spektren gesichert; nähere Einzelheiten s. A. KREBS, *Dissertat. Univ. Heidelberg*, 1961.

Als besonders additionsfreudig erwies sich *Phenylazid*, das nach A. T. BLOMQUIST und LIANG HUANG LIU⁵⁾ mit Cyclooctin explosionsartig zu einer nicht näher untersuchten viskosen Flüssigkeit reagierte. Nach eigenen Untersuchungen erhielt man dabei in 73-proz. Ausbeute das bei 84–85° schmelzende Triazolderivat VIII, das identisch mit einem nach K. ALDER und G. STEIN²⁰⁾ bereiteten Präparat war und mit Kaliumpermanganat zur bekannten *1-Phenyl-1.2.3-triazol-dicarbonsäure-(4.5)*²¹⁾ oxydiert werden konnte:



Cyclononin hingegen reagierte mit Phenylazid nur unter leichter Erwärmung zum bei 79–80° schmelzenden *1-Phenyl-4.5-cyclononeno-1.2.3-triazol* (82%). Gemäß der auf Zusammenhängen zwischen Ringweite und Reaktivität cyclischer *trans*-Olefine basierenden Voraussage von K. ZIEGLER²²⁾, daß die Reaktionsfähigkeit der Cycloalkine mit abnehmender Ringgliederzahl zunimmt, ist für die sieben-, sechs- und fünfgliedrigen Cycloacetylene eine weitere Steigerung ihrer Additionsfreudigkeit zu erwarten.

Zum Nachweis von Cycloheptin, Cyclohexin und Cyclopentin mußten die Bishydrazone der zugehörigen Cycloalkan-dione hergestellt werden, von denen bei Durchführung der Untersuchungen lediglich das *Bishydranon* des *Cyclopentan-dions-(1.2)* in kristallisierter Form bekannt war. Es stellte sich heraus, daß sich auch die übrigen Bishydrazone aufgrund der folgenden Überlegungen als wohldefinierte Verbindungen gewinnen lassen. Bei der üblichen Zugabe von äthanolischem Hydrazinhydrat zum cyclischen Diketon entstehen Polyazine, da gemäß dem Schema:



dem zunächst gebildeten Monohydranon IX unter diesen Bedingungen die Möglichkeit gegeben wird, über X Polycondensate zu bilden. Gibt man hingegen umgekehrt das cyclische Diketon zu vorgelegtem Hydrazinhydrat, dann läßt sich bei stets überschüssigem Hydrazin die Polyazinbildung unterdrücken und man erhält ohne Schwierigkei-

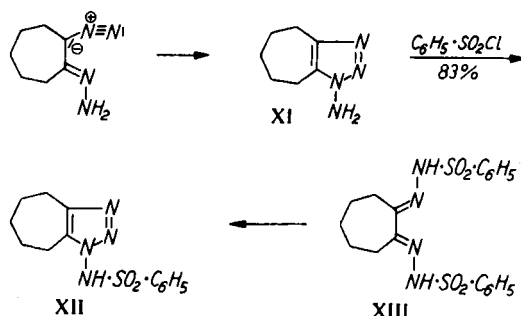
²⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 501, 48 [1933].

²¹⁾ O. DIMROTH, Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 1029 [1902].

²²⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), IV. Aufl., Band 4/2, S. 816–819, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

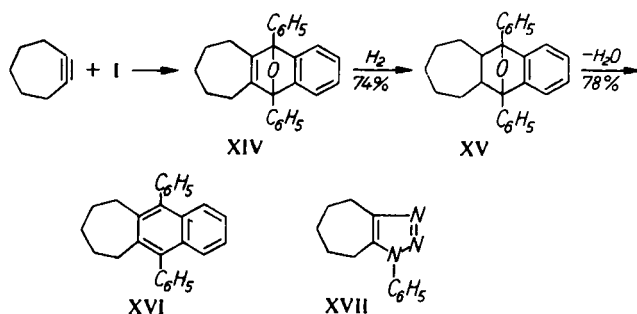
ten das *Cycloheptan-dion-(1.2)-bishydrizon* vom Schmp. 74–75° sowie das *Cyclohexan-dion-(1.2)-bishydrizon* vom Schmp. 62–63°²³⁾.

Um den Existenzbereich von *Cycloheptin* abzustecken, wurde das Bishydrizon des Cycloheptandions ohne Abfangmittel mit Quecksilberoxyd behandelt, wobei 47% des Stickstoffs frei wurden. Neben 0.5% *Cyclohepten*, das über sein Hexachlorcyclopentadien-Addukt¹⁷⁾ identifiziert wurde, konnte lediglich das *Triazolderivat* XI (29%) isoliert werden. Sein bei Einwirkung von Benzolsulfochlorid gebildetes Benzolsulfamid XII war identisch mit dem aus XIII in siedendem Eisessig entstandenen Präparat²⁴⁾.



Der Rest der Oxydationsprodukte des Cycloheptandion-bishydrizons (etwa 70%) bestand aus dunkelgelben Harzen, die einer Stickstoffbestimmung zufolge ein Polyazin-Gemisch mit der angenäherten Summenformel $(C_7H_{10}N_2)_x$ darstellen.

Bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf das Bishydrizon in Gegenwart von I (Molverhältnis 1:1) erhielt man neben Polyazin-Harzen 0.5% *Cyclohepten* und 25% des *Triazolderivates* XI, 52% *o*-Dibenzoyl-benzol als Oxydationsprodukt von I und 26% des erwarteten Adduktes von Cycloheptin an I. XIV war mit dem aus 1.2-Di-



²³⁾ Nach Abschluß dieser Untersuchungen gelangte uns die Mitteilung von N. A. DOMNIN, S. A. ISAKOWA und R. TSCH. KOLINSKI, J. allg. Chem. (russ.) 30, 2480 [1960], zur Kenntnis, wonach den Autoren aufgrund ähnlicher Überlegungen die Präparierung von kristallisiertem Cyclohexan-dion-(1.2)-bishydrizon gelungen war.

²⁴⁾ Vgl. L. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. 325, 129 [1902]; R. TRAVE und G. BIANCHETTI, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. 28, 652 [1960]; W. R. BAMFORD und T. S. STEVENS, J. chem. Soc. [London] 1952, 4735; R. HUISGEN, Angew. Chem. 72, 370 [1960].

brom-cyclohepten und Magnesium bei Anwesenheit von I erhaltenen Produkt²⁵⁾ identisch.

Zum Strukturbeweis wurde das Addukt XIV durch katalyt. Hydrierung in die bereits von G. WITTIG und T. F. BURGER²⁶⁾ beschriebene, durch Anlagerung von I an Cyclohepten erhaltene Verbindung XV verwandelt. Außer diesem in 55-proz. Ausbeute isolierten *cis*-Dihydroderivat von XIV verblieb ein Stereoisomerengemisch ungeklärter Zusammensetzung, das wie XV beim Kochen in Eisessig/Salzsäure in das einheitliche *1.4-Diphenyl-2.3-cyclohepteno-naphthalin* (XVI)²⁶⁾ überging.

Um auszuschließen, daß XIV durch Dehydrierung des möglicherweise aus Cyclohepten und I hervorgegangenen Adduktes XV entstanden war, wurde in einem Blindansatz XV mit Quecksilberoxyd unter den Bedingungen der Abfangreaktion behandelt; doch konnte hierbei das Cycloheptin-Addukt XIV nicht nachgewiesen werden. Gegen diese unwahrscheinliche Annahme sprach auch der folgende Versuch.

Bei der Oxydation des Cycloheptandion-bishydrazons bei Anwesenheit von *Phenylazid* (Molverhältnis 1:1) gewann man neben 0.4% Cyclohepten und 27% XI in 29-proz. Ausbeute *1-Phenyl-4.5-cyclohepteno-1.2.3-triazol* (XVII), dessen Konstitution durch Mischprobe mit einem authent. Präparat²⁷⁾ gesichert wurde.

Daß diese Verbindung nicht durch unmittelbare Kondensation des Bishydrazons mit Phenylazid gebildet wurde, zeigte ein sinngemäß durchgeführter Kontrollversuch.

Nachdem das *Cycloheptin* nur in Gegenwart von reaktionsfreudigen Abfangmitteln wie I und Phenylazid nachweisbar ist, gingen unsere Bemühungen dahin, mit diesem indirekten Verfahren auch *Cyclohexin* und *Cyclopentin* „sichtbar“ zu machen. Die zunächst ohne Abfangreagenzien durchgeführte Oxydation der Bishydrazone des Cyclohexandions und Cyclopentandions lieferte bei der letzteren Verbindung neben rund 1% einer Quecksilberverbindung unaufgeklärter Struktur lediglich 3% *Cyclopenten* und Harze, während im ersteren Falle außer 1% *Cyclohexen* 35% an *1-Amino-4.5-cyclohexeno-1.2.3-triazol* isoliert werden konnten. Dessen 1-Benzolsulfamid war mit einem Vergleichspräparat identisch, das man durch Umsetzung von Cyclohexandion-(1.2) mit Benzolsulphydrazid in HCl-haltigem Methanol gewann²⁸⁾.

Als man nun die beiden Bishydrazone in Gegenwart von I bzw. Phenylazid oxydativ abbauete, konnte man auch hier die zu erwartenden Addukte des *Cyclohexins* und *Cyclopentins* isolieren und nach der im Versuchsteil näher beschriebenen Methodik aufklären. Das Resultat sei zusammen mit den beim Cycloheptandion-bishydrazon gemachten Befunden auf S. 3267 tabellarisch zusammengestellt.

Entscheidend ist die Feststellung, daß die Ausbeuten an den Addukten der Cycloalkine unabhängig von der Natur des Abfangmittels angenähert gleich sind, und daß diese Ausbeuten mit abnehmender Ringgröße von rund 28% über 7% zu 0.5% stark absinken. Mit einer unmittelbaren Substitution der intermediär entstehenden Bis-

²⁵⁾ Siehe die nachstehende Arbeit von G. WITTIG und R. POHLKE, Chem. Ber. **94**, 3276 [1961].

²⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **632**, 99 [1960].

²⁷⁾ K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **501**, 47 [1933].

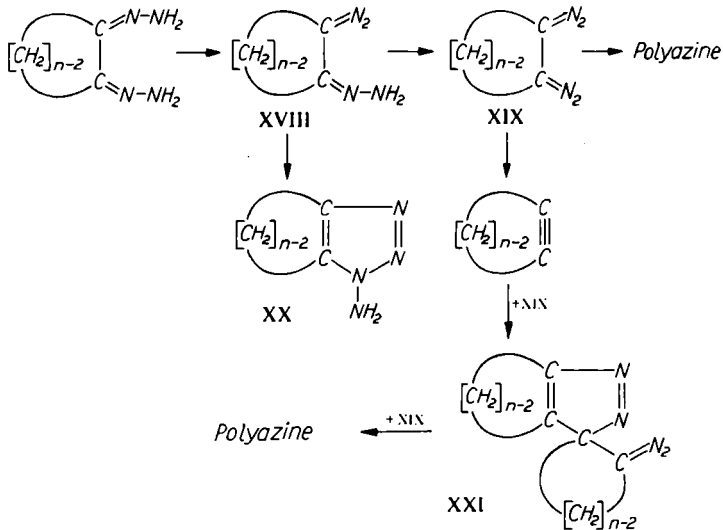
²⁸⁾ Cyclohexandion und Benzolsulphydrazid in *zinkchlorid*-haltigem Methanol lieferten das zugehörige *Cyclohexandion-bis-benzolsulphydrazon*, das in siedendem HCl-haltigem Methanol in das Triazolderivat überging. Vgl. dazu S. 3265 sowie W. R. BAMFORD und T. S. STEVENS, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4735.

Oxydation der Bishydrazone mit Quecksilberoxyd in siedendem Benzol

Bei Anwesenheit von	Cycloheptandion	Cyclohexandion	Cyclopentandion	Erhaltene Produkte
I	0.5%	0.8%	3%	Cycloalken
	25%	33%	—	Triazolderivat
	26%	7%	0.5%	Cycloalkin-Addukt
Phenylazid	0.4%	0.6%		Cycloalken
	27%	35%		Triazolderivat
	29%	8%		Cycloalkin-Addukt

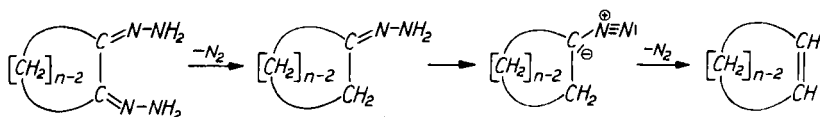
diazo-Verbindungen durch das Abfangreagenz in einem Einstufenmechanismus wären diese Befunde unvereinbar. Der naheliegende und wohl zwingende Schluß ist, daß die Lebensdauer der tatsächlich entstehenden Cycloalkine infolge der mit Ringverengung zunehmenden Spannung entsprechend verkürzt wird. Das war vorauszu- sehen, da eine mit fallender Ringweite infolge der zunehmenden klassischen Spannung abnehmende Überlappung der Orbitals und damit Bindungsschwächung des Acetylen- systems ihre in den Adduktausbeuten sich widerspiegelnde Lebensdauer herabsetzen muß.

Da bei der Oxydation der Bishydrazone durchweg unerwünschte Nebenreaktionen dominieren, sei zum Schluß versucht, diese in das Gesamtgeschehen einzuordnen. Die Cycloalkin- Vorstufen sind hier Diazoverbindungen, die abgesehen von ihrer Umwandlung in Cycloalkine als sehr reaktive Verbindungen mehrgleisige Umsetzungen eingehen können. Das folgende sich an die Befunde anlehende Schema dürfte den komplexen Verlauf der Oxydationsreaktionen verständlich machen:



Die bei Einwirkung von Quecksilberoxyd zunächst entstehende Verbindung XVIII schließt den Ring zu den nachgewiesenen Triazolderivaten XX. Die Weiteroxydation eines Anteils

von XVIII zu XIX, dessen Lebensdauer in siedendem Benzol sehr kurz sein wird²⁹⁾, liefert neben Polyazinen das Cycloalkin, das sich aber außer mit dem Abfangmittel auch mit XIX zu Pyrazoleninderivaten XXI umsetzt³⁰⁾, die nun ihrerseits mit XIX Polyazine bilden. Über die Zusammensetzung der auf verschiedenen Wegen entstehenden Polyazin-Harze soll ihre reduktive Spaltung Aufschluß geben. Das stets zu beobachtende Auftreten von Cycloalkenen wird auf die Stufenfolge:



zurückzuführen sein. Die im alkalischen Milieu sich vollziehenden Oxydationsreaktionen sind also von einer Wolff-Kishner-Reduktion begleitet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Reihe des Cyclooctins

Cyclooctandion-(1.2)

Einer Lösung von 1 Mol Cyclooctanon vom Schmp. 42° in 250 ccm Dioxan ließ man bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1 Mol Selendioxyd in 200 ccm Dioxan und 50 ccm Wasser im Laufe von 4 Stdn. zutropfen, erhitze die Mischung noch 2 Stdn. zu schwachem Rückfluß und ließ sie über Nacht stehen. Das ausgefallene Selen wurde filtriert und mit Äthanol ausgekocht. Bei der fraktionierten Destillation der vereinigten Filtrate bei 17 Torr über eine ca. 1 m hohe Kolonne erhielt man 57% d. Th. an Cyclooctan-dion-(1.2) vom Sdp. 100–102°; n_D^{20} 1.4698.

Das hieraus nach A. T. BLOMQUIST und LIANG HUANG LIU⁵⁾ präparierte Bishydrazon schmolz bei 105–106° (Zers.).

Cyclooctin

In eine Suspension von 400 g (1.85 Mol) gelbem Quecksilberoxyd, 60 g wasserfreiem Natriumsulfat und 14 g feingepulvertem Kaliumhydroxyd in 500 ccm siedendem trockenem Benzol wurde im Laufe von 3 Stdn. eine Suspension von 118 g (0.7 Mol) Cyclooctandion-bishydrazon in 300 ccm Benzol eingerührt. Die zu beobachtende Stickstoffentwicklung hörte nach weiterem 2stdg. Kochen auf; hierbei wurden 22 l (70% d. Th.) an Stickstoff aufgefangen. Die dunkelbraune Lösung wurde von anorganischen Bestandteilen dekantiert und über 500 g Aluminiumoxyd (Brockmann, neutral) filtriert. Das mit 1 l Petroläther (40°) erhaltene Eluat wurde unter Stickstoff bei Normaldruck von Petroläther und Benzol befreit; das Destillat enthielt kein Cyclooctin, wie mit Tetracyclon nachzuweisen war²⁵⁾.

Die anschließende Destillation bei 22 Torr (unter Stickstoff) lieferte drei Fraktionen der folgenden Zusammensetzung:

- 1) 1.96 g vom Sdp. 26–53°: 85% Cyclooctin, 3% *cis*-Cycloocten, 12% Benzol
- 2) 7.83 g vom Sdp. 54–58°: 98% Cyclooctin, 2% *cis*-Cycloocten
- 3) 0.41 g vom Sdp. 59–70°: 99% Cyclooctin, 1% *cis*-Cycloocten.

²⁹⁾ Vgl. dazu H. LETTRÉ und H. BROSE, *Naturwissenschaften* 36, 57 [1949]; TH. LIESER und G. BECK, *Chem. Ber.* 83, 137 [1950]; H. REIMLINGER, *Chem. Ber.* 92, 970 [1959]; 93, 1857 [1960].

³⁰⁾ S. hierzu R. HÜTTEL, J. RIEDEL, H. MARTIN und K. FRANKE, *Chem. Ber.* 93, 1425 [1960].

Die Zusammensetzung der Fraktionen wurde gaschromatographisch ermittelt. Reines *Cyclooctin* gewann man durch Destillation an der Drehbandkolonne (Sdp.₂₂ 55–56°) oder gaschromatographisch (Schmp. –34° bis –32°). Reinausb. 6.43 g (8.5% d. Th.); n_D^{20} 1.4876³¹⁾.

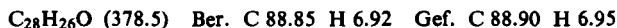


Hydrierung: 4 mMol *Cyclooctin* in 20 ccm Eisessig wurden in Gegenwart einer Spatelspitze Palladium/Tierkohle hydriert, wobei in 30 Min. 95% der ber. Menge *Wasserstoff* aufgenommen wurden. Man erhielt 81% d. Th. an *Cyclooctan* vom Schmp. 16° (Mischprobe).

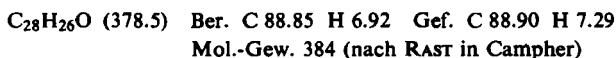
Umsetzungen des *Cyclooctins*

Mit 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran (I)

Eine Lösung von 10 mMol *Cyclooctin* und 10 mMol I vom Schmp. 128–129° in 20 ccm Benzol ließ man 2 Tage unter Stickstoff stehen, zog das Solvens ab und chromatographierte die Lösung des Rückstandes in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff über 300 g Aluminiumoxyd (Brockmann, basisch). Man isolierte 91% d. Th. an 1.4-Oxido-1.4-diphenyl-1.4-dihydro-2.3-cycloocteno-naphthalin (II) vom Schmp. 180–183° (Zers.), das nach Umkristallisation aus Äthanol und n-Hexan bei 184–185° (Zers.) schmolz.

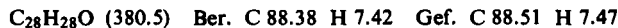


Isomerisation von II: 1 mMol II in 10 ccm Eisessig wurde 10 Min. gekocht. Ausfällen mit Wasser und Umkristallisation aus Äthanol und n-Hexan lieferte 70% des Isomeren vom Schmp. 174–175°.



Hydrierung von II: Bei Hydrierung von 1 mMol II in 15 ccm Essigester bei Anwesenheit von 0.1 g Raney-Nickel wurden in 10 Min. 23 ccm *Wasserstoff* (red. auf Normalbedingungen) aufgenommen. Das anfallende Produkt vom Schmp. 123–127° (72% d. Th.) schmolz nach Umkristallisation aus Äthanol bei 126–127° (Zers.) und ergab bei der Mischprobe mit 1.4-Oxido-1.4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-2.3-[trans-cyclooctano]-naphthalin (IIIa) vom Schmp. 126–127°¹⁶⁾ keine Depression.

Synthese von 1.4-Oxido-1.4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-2.3-[cis-cyclooctano]-naphthalin (IIIb): Eine äquimolekulare Mischung von 10 mMol *cis-Cycloocten* (n_D^{20} 1.4692) und I lieferte nach 2 Tagen bei Raumtemperatur die unveränderten Ausgangsverbindungen zurück. Nach 10stdg. Erhitzen derselben Mischung auf 100° unter Stickstoff wurde das Reaktionsprodukt in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff über 300 g basischem Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert. Beim Eluieren mit dem gleichen Solvens und anschließend mit Benzol gewann man 79% d. Th. an IIIb vom Schmp. 179–182° (Zers.), das nach Umkristallisation aus Äthanol und wenig Cyclohexan bei 182–183° (Zers.) schmolz.



Dehydratisierung von IIIb: 1.5 mMol IIIb in 10 ccm Eisessig wurden unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure 10 Min. gekocht. Das ausfallende 1.4-Diphenyl-2.3-cycloocteno-naphthalin (IV) vom Schmp. 144–146° (84% d. Th.) schmolz nach Umkristallisieren aus Eisessig bei 146–147° (Mischprobe mit Vergleichspräparat¹⁶⁾).

Mit Anthracen

3 mMol *Cyclooctin* wurden mit 3 mMol *Anthracen* in 10 ccm Xylol unter Stickstoff 14 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Einengen der Lösung auf ca. 3 ccm fügte man 3 mMol

³¹⁾ Präparat von Prof. A. T. BLOMQUIST nach persönlicher Mitteil. n_D^{20} 1.4850.

Maleinsäureanhydrid hinzu, kochte die Mischung 20 Min. und anschließend mit 6 ccm 2 *n* NaOH 2 weitere Stdn. Der Rückstand der Xylophase wurde mit Cyclohexan an 150 g neutralem Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert. Es wurden Fraktionen von je 25 ccm abgenommen, von denen 5–7 17% *Tris-1.2;3.4;5.6-cycloocteno-benzol* (V) vom Schmp. 195–197° enthielten, der nach Umkristallisation aus Äthanol auf 197–198° stieg.

$C_{24}H_{36}$ (324.5) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.97 H 10.78
Mol.-Gew. 334 (nach RAST in Campher)

Die nachfolgenden Tetrachlorkohlenstoff-Fractionen enthielten 74% d. Th. an *9.10-Cycloocteno-9.10-dihydro-anthracen* (VI) vom Schmp. 116–121°; nach Umkristallisation aus Äthanol und *n*-Hexan schmolz die Verbindung bei 123–124°.

$C_{22}H_{22}$ (286.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.27 H 7.72
Mol.-Gew. 280 (nach RAST in Campher)

1 mMol VI lieferte bei 6stdg. Erwärmen mit 1.6 g *Chromsäureanhydrid* in 100 ccm Eisessig auf 60° *Anthrachinon*, das nach Umkristallisation aus Äthanol bei 283–285° (Mischprobe) schmolz; Ausb. 43% d. Th.

Hydrierung von VI: Bei der Hydrierung von 0.5 mMol VI in 20 ccm Eisessig in Gegenwart von 100 mg Palladium/Tierkohle wurden im Laufe von 5 Stdn. 11 ccm Wasserstoff (red. auf Normalbedingungen) aufgenommen. Man isolierte 76% d. Th. an *9.10-Cyclooctano-9.10-dihydro-anthracen* (VII) vom Schmp. 196–203°, der nach Umkristallisation aus Äthanol und *n*-Hexan auf 205–206° stieg; Reinausb. 53% d. Th.

$C_{22}H_{24}$ (288.4) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 91.57 H 8.54

Zur Strukturbestimmung von VII wurden 10 mMol *cis-Cycloocten* mit 10 mMol *Anthracen* 8 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach Entfernung des unumgesetzten *Anthracen* mit Maleinsäureanhydrid in der oben beschriebenen Weise wurden aus der Xylophase 56% *cis-Cycloocten* zurückgewonnen (bestimmt als Hexachlorcyclopentadien-Addukt vom Schmp. 82–84°³²⁾. Der Rückstand lieferte beim Chromatographieren über 100 g neutralem Aluminiumoxyd (Brockmann) mit Cyclohexan und anschließend mit Tetrachlorkohlenstoff 7% d. Th. an *9.10-Cyclooctano-9.10-dihydro-anthracen* vom Schmp. 201–203°. Der aus Äthanol umkristallisierte Kohlenwasserstoff vom Schmp. 205–206° ergab bei der Mischprobe mit oben erhaltenem VII keine Schmelzpunktsdepression.

Mit Phenylazid

Bei der Vereinigung von 10.8 mMol *Cyclooctin* mit 11 mMol *Phenylazid* vom Sdp.₂₁ 66 bis 68° erhitze sich die Mischung unter heftiger Reaktion auf über 150°. Das entstandene dunkelbraune Öl erstarrte beim Anreiben mit Petroläther. Nach Reinigen durch Lösen in 2 *n* HCl, Filtrieren, Ausfällen mit 2 *n* NaOH und durch Umkristallisation aus *n*-Hexan schmolz das erhaltene *1-Phenyl-4.5-cycloocteno-1.2.3-triazol* (VIII) bei 84–85°; Mischprobe mit Vergleichspräparat²⁰⁾. Ausb. 73% d. Th.

$C_{14}H_{17}N_3$ (227.3) Ber. C 73.97 H 7.54 N 18.49 Gef. C 74.06 H 7.49 N 18.27

Umsetzung von Cyclononin mit Phenylazid

10 mMol nach der Vorschrift von A. T. BLOMQUIST, LIANG HUANG LIU und J. C. BOHRER⁶⁾ bereitetes *Cyclononin* vom Sdp.₁₅ 67–68° erwärmte sich beim Vermischen mit 10 mMol *Phenylazid* auf etwa 50°. Nach 2-tägigem Stehenlassen wurde das teilweise kristallisierte Reak-

³²⁾ K. ZIEGLER und H. FROITZHEIM-KÜHLHORN, Liebigs Ann. Chem. 589, 157 [1954].

tionsgut in 2 n HCl gelöst, filtriert, mit Natronlauge ausgefällt und aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. an *1-Phenyl-4.5-cyclononeno-1.2.3-triazol* vom Schmp. 79—80° 82% d. Th.

$C_{15}H_{19}N_3$ (241.3) Ber. C 74.65 H 7.94 N 17.41

Gef. C 74.68 H 7.70 N 17.63 Mol.-Gew. 262 (nach RAST in Campher)

B. Reihe des Cycloheptins

Cycloheptandion-(1.2)-bishydrazon

Einer Lösung von 1 Mol frisch dest. *Hydrazinhydrat* (100-proz.) in 200 ccm Äthanol von -10° ließ man innerhalb einer Stde. unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0.4 Mol *Cycloheptan-dion-(1.2)*³³⁾ in 100 ccm Äthanol zutropfen, wobei die Temperatur der Mischung 0° nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 Stde. gerührt, das Äthanol i. Vak. bei $30-35^\circ$ abgezogen und schließlich Wasser und Hydrazin bei 0.2 Torr/ Raumtemperatur entfernt. Das nach längerem Stehenlassen bei 0° z. T. kristallisierte Öl wurde mit Äther digeriert, abgesaugt und nach Abpressen auf Ton aus Benzol (Temperatur nicht über 50° !) umkristallisiert. Ausb. an dem bei $72-74^\circ$ (Zers.) schmelzendem *Bishydrazon* 52% d. Th. Zur Analyse gelangte eine aus trockenem Äther umkristallisierte Probe vom Schmp. $74-75^\circ$ (Zers.).

$C_7H_{14}N_4$ (154.2) Ber. C 54.52 H 9.15 N 36.33 Gef. C 54.64 H 9.22 N 36.38

Oxydation des Cycloheptandion-bishydrazons allein

Zu der Suspension von 28 g (130 mMol) *Quecksilberoxyd* und 10 g wasserfreiem Natriumsulfat in 100 ccm siedendem Benzol wurden unter Rühren 7.7 g (50 mMol) *Cycloheptandion-bishydrazon*, das in 150 ccm Benzol teilweise gelöst war, innerhalb 1 Stde. zugegeben; danach wurde noch 2 Stdn. gekocht, bis die Entwicklung von *Stickstoff* (47% d. Th.) aufhörte. Nach Dekantieren und Nachwaschen mit 50 ccm Benzol wurde das Solvens abdestilliert, das bei fraktionierter Destillation im Rückstand 5 ccm Benzol mit etwa 1% *Cyclohepten* hinterließ. Hieraus wurden durch präparative Gaschromatographie 24 mg (0.5% d. Th.) an Cyclohepten abgetrennt, das bei 10stdg. Erhitzen mit 80 mg Hexachlorcyclopentadien auf 100° 85 mg (92%) Cyclohepten-Hexachlorcyclopentadien-Addukt vom Schmp. $78-79^\circ$ (aus Äthanol) lieferte; Mischprobe mit authent. Präparat³²⁾.

Der Rückstand der ersten Destillation wurde in 20 ccm Benzol gelöst und über 500 g basischem Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert. Erst beim Eluieren mit Chloroform und Methanol erhielt man 5.2 g dunkelbrauner Öle, die bei 0.01 Torr 32% an *1-Amino-4.5-cyclohepteno-1.2.3-triazol* (XI) vom Sdp. $145-148^\circ$ lieferten. Es schmolz nach Umkristallisation aus Benzol/n-Hexan (4:1) bei $58-59^\circ$; Reinausb. 29% d. Th.

$C_7H_{12}N_4$ (152.2) Ber. C 55.24 H 7.95 N 36.81 Gef. C 55.48 H 7.98 N 36.74

Die harzigen gelben *Polyazine* aus der letzten Methanolfraktion der Chromatographie wurden analysiert.

$(C_7H_{10}N_2)_x$ (122.2)_x Ber. N 22.93 Gef. N 23.76

1-Benzolsulfamino-4.5-cyclohepteno-1.2.3-triazol (XII): 6 mMol XI wurden mit 6 mMol *Benzolsulfochlorid* in 20 ccm 10-proz. Natronlauge 10 Min. kräftig geschüttelt. Nach Filtration und Ansäuern des Filtrates fielen 83% an entstandenem *Sulfamid* XII vom Schmp. $173-175^\circ$ (Zers.) aus, das mit dem nachstehend bereiteten Vergleichspräparat ohne Depression schmolz.

Synthese von XII: Eine Lösung von 0.2 Mol *Benzolsulfonsäurehydrazid* in 350 ccm Äthanol wurde mit 0.1 Mol *Cycloheptandion-(1.2)* bei Gegenwart von 1 ccm konz. Salzsäure 1 Stde.

³³⁾ R. W. VANDER HAAR, R. C. VOTER und C. V. BANKS, J. org. Chemistry 14, 836 [1949].

gekocht und das sich abscheidende *Cycloheptandion-bis-benzsulphydrazon XIII* aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. an der bei 159–160° (Zers.) schmelzenden Verbindung 68% d. Th.

$C_{19}H_{22}N_4O_4S_2$ (434.5) Ber. C 52.52 H 5.10 N 12.89 S 14.76
Gef. C 52.73 H 5.38 N 12.93 S 14.50

Beim Kochen von 10 mMol *XIII* in 50 ccm Eisessig entstand im Laufe von 15 Min. eine klare Lösung, aus der beim Verdünnen mit 50 ccm Wasser 86% des *Triazolderivates XII* vom Schmp. 172–174° ausfielen. Es schmolz nach Umkristallisation aus Äthanol bei 175–176° (Zers.).

$C_{13}H_{16}N_4O_2S$ (292.4) Ber. C 53.40 H 5.52 N 19.16 S 10.97
Gef. C 53.67 H 5.58 N 19.29 S 10.86

XII löst sich in Natronlauge, aber nicht in konz. Salzsäure.

*Oxydation des Cycloheptandion-bishydrazons
bei Anwesenheit von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran (I)*

Einer Lösung von 30 mMol *I* in 100 ccm siedendem Benzol ließ man nach Zusatz von 65 mMol *Quecksilberoxyd*, 5 g wasserfreiem Natriumsulfat und 0.6 g feingepulvertem Kaliumhydroxyd unter kräftigem Rühren eine Suspension von 30 mMol *Cycloheptandion-bishydrazon* in 200 ccm Benzol innerhalb einer Stde. zutropfen. Danach wurde noch 2 Stdn. gekocht, bis die Entwicklung von *Stickstoff* (51% d. Th.) aufhörte. Nach Dekantieren vom anorganischen Rückstand wurde der größte Teil des Benzols abdestilliert, in dem lt. Gaschromatogramm lediglich *Cyclohepten* (etwa 0.5% d. Th.) enthalten war.

Die Lösung des Destillationsrückstandes in 80 ccm Benzol wurde über 300 g basischem Aluminiumoxyd chromatographiert, die Benzol- und Methanoleluate wurden getrennt aufgefangen. Das Benzoleluat schüttelte man 3 Stdn. in einer Sauerstoffatmosphäre, um die beim Chromatographieren partiell erfolgte Oxydation des 2.5-Diphenyl-3.4-benzofurans zum *o-Dibenzoyl-benzol* zu vervollständigen; das Ende der Reaktion war am Verschwinden der Fluoreszenz von *I* zu erkennen. Nach Einengen der Lösung auf 30 ccm chromatographierte man sie an einer Säule (80mal 3 cm) mit 500 g basischem Aluminiumoxyd (Brockmann), das mit Cyclohexan eingeschlämmt war. Beim Eluieren mit Cyclohexan und Benzol erhielt man 3.2 g einer mit geringen Mengen an Harzen verunreinigten Substanz³⁴⁾, die nach nochmaligem Chromatographieren und Eluieren mit Tetrachlorkohlenstoff und Benzol 26% d. Th. an *1.4-Oxido-1.4-diphenyl-1.4-dihydro-2.3-cyclohepteno-naphthalin (XIV)* vom Schmp. 165–167° lieferte. Umkristallisieren aus Äthanol und n-Hexan erhöhte den Schmp. auf 167–168° (Zers.).

$C_{27}H_{24}O$ (364.5) Ber. C 88.97 H 6.64 Gef. C 89.16 H 6.80

Das oben erhaltene Methanoleluat wurde vom Solvens befreit und der Rückstand bei 0.02 Torr destilliert, wobei 25% d. Th. an *1-Amino-4.5-cyclohepteno-1.2.3-triazol* vom Sdp. 148–150° übergingen. Es schmolz nach Umkristallisation aus Benzol/n-Hexan (4:1) bei 57 bis 58° und bei der Mischprobe mit dem oben gewonnenen *XI* ohne Depression.

Hydrierung von XIV: 1 mMol *XIV* in 20 ccm Essigester nahm in Gegenwart von 100 mg Palladium/Tierkohle innerhalb von 8 Stdn. 96% d. Th. an Wasserstoff auf. Nach Filtration und Abziehen des Solvens verblieb ein Kristallisat vom Schmp. 145–181°. Seine Lösung in 10 ccm Cyclohexan/Benzol (10:1) wurde an 300 g basischem Aluminiumoxyd (Brockmann) stufenlos mit Cyclohexan/Benzol chromatographiert. Dabei erhielt man außer 112 mg bei 150–180° schmelzender Kristalle 149 mg *1.4-Oxido-1.4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-2.3-cyclo-*

³⁴⁾ Bei nachfolgendem Eluieren mit Äther und Essigester ließen sich 52% d. Th. an *o-Dibenzoyl-benzol* vom Schmp. 146–147° (Mischprobe) erhalten.

heptano-naphthalin (XV) vom Schmp. 183–186°, der sich nach Umkristallisation aus Äthanol auf 186–187° (Zers.) erhöhte. Die Mischprobe mit einem authent. Präparat²⁶⁾ schmolz ohne Depression.

Alle Fraktionen lieferten bei 15 Min. langem Kochen in Eisessig nach Zusatz von etwas konz. Salzsäure *1.4-Diphenyl-2.3-cyclohepteno-naphthalin* (XVI) vom Schmp. 197–198° (aus Äthanol, Mischprobe²⁶⁾).

Oxydation des Cycloheptandion-bishydrazons in Anwesenheit von Phenylazid

Einer Lösung von 50 mMol *Phenylazid* in 100 ccm siedendem Benzol ließ man nach Zugabe von 130 mMol *Quecksilberoxyd* und 10 g wasserfreiem Natriumsulfat unter Rühren innerhalb einer Stde. eine Suspension von 50 mMol *Cycloheptandion-bishydrazon* in 250 ccm Benzol zutropfen. Nach weiterem 2stdg. Kochen hatten sich insgesamt 50% d. Th. an *Stickstoff* entwickelt. Nach Dekantieren und Abdestillieren des Benzols, das lt. Gaschromatogramm 0.4% d. Th. an *Cyclohepten* enthielt, wurden bei 14 Torr 49% des eingesetzten *Phenylazids* vom Sdp. 58–60° zurückgewonnen, das über sein Addukt mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester vom Schmp. 126–127°³⁵⁾ charakterisiert wurde.

Der braune Destillationsrückstand wurde in 50 ccm Benzol über 500 g basischem Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert. Beim Eluieren mit Benzol erhielt man 90 mg rotbrauner Harze und mit Chloroform 3.6 g eines bei 106–112° schmelzenden Produktes, das nach Lösen in 2 n HCl, Filtrieren und Ausfällen mit Natronlauge 29% d. Th. an *1-Phenyl-4.5-cyclohepteno-1.2.3-triazol* (XVII) vom Schmp. 116–118° lieferte. Es schmolz nach Umkristallisation aus Ligroin (90–100°) bei 117–118° und bei der Mischprobe mit einem authent. Präparat²⁷⁾ ohne Depression.

$C_{13}H_{13}N_3$ (213.3) Ber. C 73.21 H 7.09 N 19.70 Gef. C 73.40 H 7.29 N 19.55

Anschließende Chloroformeluate ergaben 10.7% d. Th. an *1-Amino-4.5-cyclohepteno-1.2.3-triazol* (XI) vom Schmp. 50–52°, dessen Ausb. sich auf 27% erhöhte, als man die zuletzt erhaltenen Methanoleluate bei 0.02 Torr destillierte; hierbei ging nach einer geringen Menge *Phenol* bei 148–150° XI über, das nach Umkristallisation aus Benzol/n-Hexan (4:1) bei 57–59° schmolz (Mischprobe).

C. Reihe des Cyclohexins

Cyclohexandion-(1.2)-bishydrazon

Seine Darstellung erfolgte in Anlehnung an die S. 3271 gebrachte Vorschrift zur Präparierung von Cycloheptandion-bishydrazon. Aus dem Rohprodukt gewann man durch Umkristallisation aus Benzol (Temperatur nicht über 40°!) 55% *Cyclohexandion-bishydrazon* vom Schmp. 60–62° (Zers.); nach Lit.²³⁾: Schmp. 60–62° (Zers.).

Oxydation des Cyclohexandion-bishydrazons allein

Die Oxydation von 80 mMol *Bishydrazon* wurde in der S. 3271 beim Cycloheptandion-bishydrazon beschriebenen Weise durchgeführt, wobei 39% d. Th. an *Stickstoff* frei wurden. Bei der analog erfolgten Aufbereitung ließen sich im abdestillierten Benzol 1% d. Th. an *Cyclohexen* über sein *trans*-Dibromid vom Schmp. –6 bis –5° (Mischprobe) nachweisen. Dagegen fiel die Probe auf Cyclohexadien-(1.3) mit Hilfe von Maleinsäureanhydrid negativ aus.

Beim Chromatographieren des Destillationsrückstandes isolierte man 35% d. Th. an *1-Amino-4.5-cyclohexeno-1.2.3-triazol* vom Sdp.-0.01 128–130°, das nach Umkristallisation aus Benzol/n-Hexan (4:1) bei 94–95° schmolz.

$C_6H_{10}N_4$ (138.2) Ber. C 52.15 H 7.30 N 40.55 Gef. C 52.29 H 7.00 N 40.72

³⁵⁾ A. MICHAEL, F. LUEHN und H. H. HIGBEE, Amer. chem. J. 20, 381 [1898].

1-Benzolsulfamino-4.5-cyclohexeno-1.2.3-triazol: 6 mMol *1-Amino-4.5-cyclohexeno-1.2.3-triazol* wurden mit 6 mMol *Benzolsulfochlorid* in 15 ccm 10-proz. Natronlauge 10 Min. kräftig geschüttelt. Nach Filtration und Ansäuern des Filtrates wurden 80% d. Th. an *1-Benzolsulfamino-cyclohexeno-triazol* vom Schmp. 176–177° (Zers.) abgesaugt. Der Misch-Schmp. mit dem nachstehend beschriebenen Präparat ergab keine Depression.

*Vergleichspräparat*³⁶⁾: Zu einer Lösung von 2 g wasserfreiem Zinkchlorid in 100 ccm Methanol fügte man 10 mMol *Cyclohexan-dion-(1.2)* und 20 mMol *Benzolsulphydrazid*. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei 0° kristallisierten 3 g *Cyclohexandion-bis-benzolsulphydrazon* aus, das nach Umkristallisation aus Di-n-propyläther bei 119–120° schmolz; Ausbeute 70% d. Th.

$C_{18}H_{20}N_4O_4S_2$ (420.5) Ber. C 51.41 H 4.79 N 13.32 Gef. C 51.22 H 4.79 N 13.23

Beim 1stdg. Kochen des *Bis-benzolsulphydrazons* in Methanol bei Anwesenheit von einigen Tropfen konz. Salzsäure resultierte das *1-Benzolsulfamino-4.5-cyclohexeno-1.2.3-triazol* vom Schmp. 175–176°, das man auch unmittelbar aus 10 mMol *Cyclohexandion* und 20 mMol *Benzolsulphydrazid* gewann, als man eine Lösung in 80 ccm Methanol bei Gegenwart von einigen Tropfen konz. Salzsäure 2 Stdn. kochte. Ausb. 67% an der bei 175–176° (aus Methanol) u. Zers. schmelzenden Verbindung.

$C_{12}H_{14}N_4O_2S$ (278.3) Ber. C 51.78 H 5.07 N 20.13 S 11.52
Gef. C 51.92 H 5.10 N 20.38 S 11.33

Oxydation des Cyclohexandion-bishydrazons in Anwesenheit von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran (I)

Der mit 50 mMol *Cyclohexandion-bishydrazon* analog der Vorschrift S. 3272 durchgeführte Ansatz lieferte 0.8% d. Th. an *Cyclohexen* (über sein *trans*-Dibromid charakterisiert), 33% d. Th. an *1-Amino-4.5-cyclohexeno-1.2.3-triazol* vom Schmp. 91–94°, das nach Umkristallisation aus Benzol/n-Hexan (4:1) bei 94–95° (Mischprobe) schmolz, und 7% d. Th. an *9.10-Oxido-9.10-diphenyl-1.2.3.4.9.10-hexahydro-anthracen* vom Schmp. 170–171° (Zers.) (aus Äthanol und n-Hexan).

$C_{26}H_{22}O$ (350.5) Ber. C 89.11 H 6.33 Gef. C 88.90 H 6.47

Oxydation des Cyclohexandion-bishydrazons in Gegenwart von Phenylazid

Der Ansatz mit 50 mMol *Cyclohexandion-bishydrazon* und die Aufbereitung, wie S. 3273 beschrieben, lieferten 0.6% d. Th. an *Cyclohexen*, 65% Phenylazid zurück, 2% Phenol, 35% d. Th. an *1-Amino-4.5-cyclohexeno-1.2.3-triazol* vom Schmp. 93–94° (Mischprobe) und 8% d. Th. an *1-Phenyl-4.5-cyclohexeno-1.2.3-triazol* vom Schmp. 115–117°, das nach Umkristallisation aus Ligroin (90–100°) bei 116.5–117.5° schmolz (Mischprobe mit Vergleichspräparat²⁷⁾).

D. Reihe des Cyclopentins

Oxydation des Cyclopentandion-bishydrazons allein

In eine Suspension von 0.3 Mol *Quecksilberoxyd* und 20 g wasserfreiem Natriumsulfat in 250 ccm siedendem Benzol wurde im Laufe von 2 Stdn. eine Suspension von 0.1 Mol *Cyclopentandion-(1.2)-bishydrazon* vom Schmp. 89–90° (Zers.)³⁷⁾ in 300 ccm Benzol eingerührt. Die an der Stickstoffentwicklung erkennbare Reaktion setzte sehr langsam ein und verstärkte sich auch nach Zugabe von geringen Mengen an Kaliumhydroxyd und Dibenzoylperoxyd nicht sichtbar. Nach 2stdg. Kochen war die Entwicklung an *Stickstoff* beendet (64% d. Th.).

³⁶⁾ Bearbeitet von E. STAHECKER.

³⁷⁾ Dargestellt nach N. A. DOMNIN und N. S. GLEBOVSKAJA, J. allg. Chem. (russ.) **27**, 656 [1957]; C. A. **51**, 16314 [1957].

Nach zweitägigem Belassen dekantierte man die Lösung, chromatographierte sie über 200 g basischem Aluminiumoxyd (Brockmann), eluierte mit Benzol und anschließend mit Methanol.

Das Benzoleluat wurde vom Solvens befreit, und im Destillat wurden 3.2% d. Th. an *Cyclopenten* über sein *trans*-Dibromid vom Sdp.₁₇ 75–76°; n_D^{20} 1.5486, festgestellt (*Cyclopentadien* war mit Maleinsäureanhydrid nicht nachzuweisen). Der Rückstand der ersten Benzoldestillation wurde bei 0.1 Torr fraktioniert: bei 70–85° gingen unter partieller Zersetzung (Quecksilberabscheidung) 0.96 g einer farblos erstarrenden Substanz über, die nach Abpressen auf Ton und nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan (dessen Lösung auf –70° zur Auskristallisation gekühlt wurde) bei 65–66° schmolz. Da die am Licht zersetzliche Verbindung erst nach 4 Tagen analysiert wurde, sind die gefundenen Werte möglicherweise ungenau.

$C_{11}H_{14}HgO$ (362.8) Ber. C 36.41 H 3.89 Hg 55.29

Gef. C 36.04 H 4.32 Hg 55.09

Mol.-Gew. 361 (nach RAST in Campher)

Aus dem Methanoleluat resultierten Harze, die Stickstoff und etwas Quecksilber enthielten.

Oxydation des Cyclopentandion-bishydrazons in Gegenwart von 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran (I)

Zu 60 mMol I, 150 mMol *Quecksilberoxyd* und 15 g wasserfreiem Natriumsulfat in 200 ccm siedendem Benzol ließ man in 2 Stdn. unter Rühren eine Suspension von 60 mMol *Cyclopentandion-bishydrazon* in 200 ccm Benzol zutropfen. Die Stickstoffentwicklung setzte auch nach Zugabe von geringen Mengen an Kaliumhydroxyd und Dibenzoylperoxyd erst nach 40 Min. ein und war bis zum Ende des Zutropfens sehr lebhaft. Nach dem Dekantieren und Abdestillieren des Benzols (3% d. Th. an *Cyclopenten* wurden wiederum nachgewiesen) schüttelte man den Rückstand in 100 ccm Benzol 5 Stdn. unter Belichten mit Sauerstoff, um das unangegriffene I in *o*-Dibenzoyl-benzol überzuführen, und chromatographierte an 500 g basischem Aluminiumoxyd (Brockmann).

Mit Cyclohexan eluierte man 0.4 g der oben beschriebenen Quecksilberverbindung vom Schmp. 63–65°, mit Tetrachlorkohlenstoff 0.3 g undefinierbares Öl und mit Benzol 0.16 g *1.4-Oxido-1.4-diphenyl-1.4-dihydro-2.3-cyclopenteno-naphthalin*, das nach Lösen in heißem Äthanol und nach Filtration 0.10 g der Verbindung vom Schmp. 245–248° (Zers.) lieferte; Ausb. 0.5% d. Th. Der Schmp. erhöhte sich bei weiterem Umkristallisieren aus Äthanol und *n*-Hexan auf 248–250° (Zers.).

$C_{25}H_{20}O$ (336.4) Ber. C 89.25 H 5.99 Gef. C 88.98 H 5.64

Bei weiterem Eluieren mit Chloroform erhielt man 0.18 g Harze und schließlich mit Essigester 14.1 g (82% d. Th.) *o*-Dibenzoyl-benzol vom Schmp. 144–146°.

Zur *Strukturaufklärung des 1.4-Oxido-1.4-diphenyl-1.4-dihydro-2.3-cyclopenteno-naphthalins*: 0.08 mMol des *Adduktes* vom Schmp. 248–250° (Zers.) wurden in 5 ccm Essigester in Gegenwart von 20 mg Palladium/Tierkohle hydriert, wobei innerhalb von 22 Stdn. 1.8 ccm *Wasserstoff* aufgenommen wurden. Nach Filtration und Verjagen des Solvens verblieb ein kristalliner Rückstand vom Schmp. 112–154° (22 mg), der in 5 ccm Eisessig nach Zugabe eines Tropfens konz. Salzsäure 15 Min. gekocht wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das resultierende *1.4-Diphenyl-2.3-cyclopenteno-naphthalin* aus Äthanol umkristallisiert; Ausb. an dem bei 189–190° schmelzenden Kohlenwasserstoff 17 mg (80% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat²⁶⁾ ergab keine Depression.