

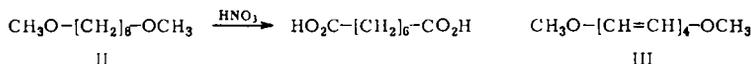
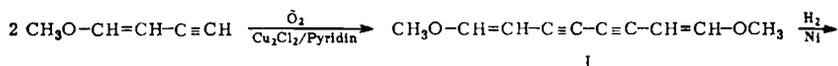
HERBERT MEISTER

Über die Darstellung von 1.8-Dialkoxy-octatetraenen-(1.3.5.7) und deren Umlagerung in 7.8-Dialkoxy-bicyclo-[4.2.0]-octadiene-(2.4)

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemische Werke Hüls AG
(Eingegangen am 18. Januar 1963)

Durch partielle Hydrierung von 1.8-Dimethoxy-octadien-(1.7)-diin-(3.5) wird 1.8-Dimethoxy-octatetraen-(1.3.5.7) erhalten, das thermisch zu 7.8-Dimethoxy-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) umgelagert wird. Die Struktur der bicyclischen Verbindung geht aus der thermischen Spaltung des durch Dienaddition mit Naphthochinon und Oxydation erhaltenen Dihydroanthrachinonderivates in 1.4-Dimethoxy-butadien-(1.3) und Anthrachinon hervor. Die chemischen Eigenschaften und einige Umsetzungen des 1.8-Dimethoxy-octatetraens-(1.3.5.7) und des 7.8-Dimethoxy-bicyclo-[4.2.0]-octadiens-(2.4) werden beschrieben.

Im Rahmen unserer Arbeiten auf dem Gebiet des Diacetylens setzten wir uns das Ziel, die oxydative Dimerisierung des technisch leicht zugänglichen 1-Methoxybuten-(1)-ins-(3) zum 1.8-Dimethoxy-octadien-(1.7)-diin-(3.5) (I), die uns erstmals mit katalytischen Mengen Kupfer(I)-chlorid und Pyridin gelang¹⁾, für eine Kork-säuresynthese nutzbar zu machen:



Die katalytische Hydrierung von I führt nicht in einem Zug zum 1.8-Dimethoxyoctan (II). Geringe Mengen des kupferhaltigen Oxydationskatalysators, die bei der Fällung der Oxydationslösung mit Kaliumhydroxyd in Lösung bleiben, vermindern die Aktivität des Nickelkatalysators. Die Hydrierung kommt dadurch vorzeitig zum Stillstand, und das Hydriergemisch enthält noch ungesättigte Anteile. So fielen bei der Hydrierung von 100 kg I etwa 10 kg einer bei 125° schmelzenden, in Methanol bei 20° nur zu etwa 2% löslichen Substanz an, die sich als das bisher nicht bekannte *all-cis*-1.8-Dimethoxy-octatetraen-(1.3.5.7) (III) erwies. III ist durch partielle Hydrierung der beiden Acetylenbindungen entstanden. Diese Verbindung bildet sich auch in einer Ausbeute von 20–23% d. Th. bei der katalytischen Hydrierung von I mit Raney-Nickel bei 30–45° und 10–15 at Druck, wenn man nach Aufnahme der

¹⁾ CHEM. WERKE HÜLS AG (Erf. W. FRANKE und H. MEISTER), D. A. S. 1015788 v. 13. 11. 54/19. 9. 1957, C. 1958, 11952 (Amer. Pat. 2796 442, C. 1959, 16844); s. a. G. EGLINTON und A. R. GALBRAITH, Chem. and Ind. 1956, 737; A. S. HAY, J. org. Chemistry 25, 1275 [1960]; H. A. STANSBURY, JR. und W. R. PROOPS, ebenda 27, 320 [1962].

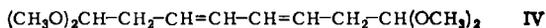
berechneten Menge Wasserstoff abbricht. Bei druckloser Hydrierung mit einem nach LINDLAR mit Blei vergifteten Palladium/Calciumcarbonat-Katalysator beträgt die Ausbeute an III 66–68 %²⁾. Das IR-Spektrum beweist, daß sämtliche Doppelbindungen in der *cis*-Form vorliegen. Entsprechend werden aus 1.8-Diäthoxy-octadien-(1.7)-diin-(3.5) das 1.8-Diäthoxy-octatetraen-(1.3.5.7) und aus 1.8-Diisopropoxy-octadien-(1.7)-diin-(3.5) das 1.8-Diisopropoxy-octatetraen-(1.3.5.7) erhalten. Zum Unterschied von *cis,cis*-Decadien-(2.8)-diin-(4.6), das bei der partiellen Hydrierung mit vergifteten Palladiumkatalysatoren mit nur 20 % Ausbeute in *all-cis*-Decatetraen-(2.4.6.8)³⁾ übergeführt wird, gelingt bei I die partielle Hydrierung zu III in der oben genannten bemerkenswert hohen Ausbeute.

Bei Eninen des Typs $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^4$, wie auch im Divinylacetylen⁵⁾, werden auch die endständigen Doppelbindungen leicht hydriert. Die wesentlich selektiver verlaufende partielle Hydrierung der Acetylenbindungen in I schreiben wir der Wirkung der Methoxygruppen zu, die die Hydrierung der endständigen Doppelbindungen erschweren.

Die erhaltenen Dialkoxyoctatetraene sind wie das 1.8-Dimethyl-octatetraen-(1.3.5.7)⁶⁾ und das Octatetraen-(1.3.5.7)⁷⁾ äußerst luftempfindlich; sie polymerisieren an der Luft unter starker Wärmeentwicklung, zuweilen unter Entzündung. Man kann sie daher nur unter Stickstoff filtrieren. Die Schmelzpunkte, insbesondere die des Diäthoxy- und Diisopropoxy-octatetraens sind nur bei sorgfältigem Ausschluß von Luft zu bestimmen. Man lagert diese Verbindungen am besten in methanolischer Suspension bei 0–10°. Sie sind dann einige Monate haltbar.

Bei der Hydrierung von III mit Palladium/Calciumcarbonat in der Schüttelente oder mittels Raney-Nickel⁵⁾ im Autoklaven werden 8 Äquivv. Wasserstoff aufgenommen unter Bildung von II, aus dem durch Salpetersäureoxydation Korksäure in einer Ausbeute von 76 % erhalten wird.

In Gegenwart saurer Katalysatoren lagert III zwei Moll. Methanol an unter Bildung von 1.1.8.8-Tetramethoxy-octadien-(3.5) (IV).



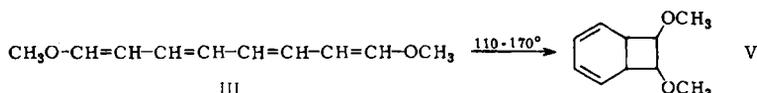
Die Konjugation der Doppelbindungen ergibt sich aus den IR- und UV-Spektren ($\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ m}\mu$ und $233 \text{ m}\mu$). Die gleiche Verbindung wird in mäßiger Ausbeute auch durch partielle Hydrierung des von W. FRANKE und Mitarbb. durch Anlagerung von Methanol an I dargestellten 1.1.8.8-Tetramethoxy-octadiins-(3.5)⁸⁾ gewonnen.

- 2) CHEM. WERKE HÜLS AG (Erf. H. MEISTER), Dtsch. Bundes-Pat. 1 108 207 v. 12.12. 1958/8. 6. 1961; C. 1962, 9146.
- 3) D. HOLME, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, Chem. and Ind. 1956, 928.
- 4) CH. W. BALJAN, A. A. PETROW und JU. I. PORFIRJEW, J. allg. Chem. (russ.) 27 [89], 365 [1957]; C. 1958, 12657.
- 5) W. I. ISSAGULJANZ, G. T. JESSAJAN, A. G. TERSJAN, R. M. OGANESSJAN und N. M. MANASSEJAN, Ber. Akad. Wiss. UdSSR [N. S.] 94, 883 [1954]; C. 1950/1954, 130.
- 6) R. KUHN und CH. GRUNDMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 442 [1938].
- 7) G. F. WOODS und L. H. SCHWARTZMAN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1398 [1948].
- 8) CHEM. WERKE HÜLS AG (Erf. W. FRANKE, W. STUMPF und H. SCHLÜTER), Dtsch. Bundes-Pat. 1 025 866 v. 5. 5. 1956/13. 3. 1958; C. 1959, 12692.

Die Umsetzung von IV mit Maleinsäureanhydrid verläuft nicht einheitlich. Aus dem Reaktionsgemisch wird eine Verbindung der Formel $C_{14}H_{16}O_5$ erhalten, die offenbar aus dem zu erwartenden Diels-Alder-Addukt durch Abspaltung von zwei Moll. Methanol entstanden ist. Die Konstitution wurde nicht näher untersucht.

Bei Versuchen, aus dem beständigen IV durch Abspaltung von 2 Moll. Methanol mittels Aluminiumoxyds in flüssiger Phase bei $160-250^\circ$ das weniger beständige III zu regenerieren, wurde neben wenig intermediär gebildetem III durch dessen Umlagerung hauptsächlich das im folgenden beschriebene 7.8-Dimethoxy-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) erhalten⁹⁾.

Beim Erhitzen von festem III auf etwa 170° oder bei 5stdg. Kochen einer Lösung von III in Toluol tritt Isomerisierung zu flüssigem 7.8-Dimethoxy-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) (V) ein¹⁰⁾:



Weniger leicht verläuft die Isomerisierung von 1.8-Diäthoxy-octatetraen-(1.3.5.7) und 1.8-Diisopropoxy-octatetraen-(1.3.5.7) zu den entsprechenden Bicyclooctadienen. Diese Isomerisierung kommt durch intramolekulare 1.8;2.7-Cycloaddition der endständigen, durch Alkoxygruppen aktivierten Doppelbindungen zustande. Auf Grund von sterischen Überlegungen kann geschlossen werden, daß diese Isomerisierungsreaktion auf Octatetraene mit *all-cis*-Struktur beschränkt ist.

Zur Aufklärung der Struktur von V wurden in Anlehnung an das 7.8-Dichlor-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4)¹¹⁾ die folgenden Reaktionen ausgeführt:

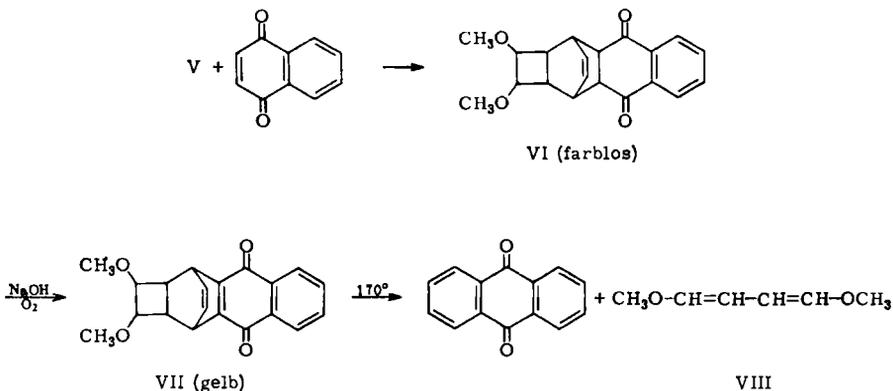
Bei der drucklosen katalytischen Hydrierung von V mit Palladium/Calciumcarbonat oder mittels Raney-Nickels unter Druck werden 4 Äquivv. Wasserstoff aufgenommen unter Bildung von 7.8-Dimethoxy-bicyclo-[4.2.0]-octan. Dieses ergibt bei der Oxydation mit Salpetersäure *cis*-Hexahydrophthalsäure neben Oxalsäure.

Bei der Behandlung von V mit Methanol in Gegenwart von Säure tritt analog dem 7.8-Dichlor-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4)¹²⁾ Aromatisierung zum Phenylacetaldehyd-dimethylacetal ein¹³⁾.

Mit Maleinsäureanhydrid reagiert V in benzolischer Lösung bereits bei Raumtemperatur unter Bildung des erwarteten Diels-Alder-Adduktes. Entsprechend reagieren auch Benzochinon und Naphthochinon-(1.4). Die gleichen Diels-Alder-Addukte werden auch durch Umsetzung von dienophilen Verbindungen direkt mit III in siedendem Toluol erhalten, wobei gleichzeitig Umlagerung von III in V erfolgt¹⁴⁾.

- ⁹⁾ CHEM. WERKE HÜLS AG (Erf. H. MEISTER), Dtsch. Bundes-Pat. 1 091 563 v. 8. 8. 1959/27. 10. 1960; C. 1961, 2445.
¹⁰⁾ CHEM. WERKE HÜLS AG (Erf. H. MEISTER), Dtsch. Bundes-Pat. 1 074 037 v. 12. 12. 1958/28. 1. 1960; C. 1961, 3814.
¹¹⁾ W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948]; s. jedoch R. CRIEGEE, W. HÖRAUF und W. D. SCHELLENBERG, Chem. Ber. 86, 126 [1953].
¹²⁾ C. R. GANELLIN und R. PETTIT, J. chem. Soc. [London] 1958, 580.
¹³⁾ CHEM. WERKE HÜLS AG (Erf. H. MEISTER), Dtsch. Bundes-Pat. 1 077 650 v. 25. 2. 1959/17. 3. 1960; C. 1960, 12848.
¹⁴⁾ CHEM. WERKE HÜLS AG (Erf. H. MEISTER), Dtsch. Bundes-Pat. 1 098 938 v. 11. 11. 1959/9. 2. 1961; C. A. 56, 433b [1962].

Den Konstitutionsbeweis für V führten wir analog dem für das 7.8-Dichlor-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) von REPPE und Mitarbb. erbracht¹¹⁾. Durch thermische Spaltung des aus dem Naphthochinon-(1.4)-Addukt VI erhaltenen Dihydroanthrachinonderivates VII entsteht Anthrachinon und *trans,trans*-1.4-Dimethoxy-butadien-(1.3) (VIII), Diese Reaktionsfolge verläuft in allen Stufen in der für das 7.8-Dichlor-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) charakteristischen Weise.



VIII reagiert mit Maleinsäureanhydrid in benzolischer Lösung bereits bei Raumtemperatur zum Diels-Alder-Addukt.

Die Dimerisierung von V nach dem Prinzip der Diensynthese verläuft im Vergleich zum 7.8-Dichlor-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) weniger leicht und führt erst bei 150° in 50-proz. Ausbeute zu einem kristallisierten Addukt von unscharfem Schmelzpunkt.

Auf Grund des von C. A. COPE und Mitarbb.¹⁵⁾ gefundenen Gleichgewichts zwischen Cyclooctatrien und Bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) ist anzunehmen, daß V im Gleichgewicht mit 1.2-Dimethoxy-cyclooctatrien steht. Anhaltspunkte für die Bildung des Cyclooctatrienderivates ließen sich aber nicht finden, im Einklang mit der Erfahrung, daß bei Substitution in 7- und 8-Stellung das Gleichgewicht praktisch auf der Seite der bicyclischen Isomeren liegt¹⁶⁾. Eine Achtringsynthese scheint durch Isomerisierung von Octatetraen-(1.3.5.7) möglich zu sein. Auf Grund des COPESchen Gleichgewichtes ist zu erwarten, daß Cyclooctatrien als Hauptprodukt entsteht, vorausgesetzt, daß die endständigen Doppelbindungen die für die 1.8;2.7-Cycloaddition notwendige Reaktionsfähigkeit besitzen. Versuche, Octatetraen-(1.3.5.7) durch partielle Hydrierung von Octadien-(1.7)-diin-(3.5)¹⁷⁾, das durch oxydative Dimerisierung von Vinylacetylen leicht zugänglich ist, darzustellen, brachten jedoch nur geringe Ausbeuten.

Wir danken Herrn Dir. Prof. Dr. FRANKE für das entgegengebrachte Interesse. Für die Aufnahme und Deutung der IR- und UV-Spektren danken wir Frau Dr. T. GÖSSL und Herrn Ing. G. PEITSCHER.

¹⁵⁾ A. C. COPE, A. C. HAVEN JR., F. L. RAMP und E. R. TRUMBULL, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4867 [1952].

¹⁶⁾ E. VOGEL, Angew. Chem. **74**, 836 [1962].

¹⁷⁾ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG. (Erf. F. KOHLER), Dtsch. Bundes-Pat. 847 005 v. 31. 5. 1944/18. 8. 1952; C. 1953, 287.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.8-Dimethoxy-octatetraen-(1.3.5.7) (III)

a) *Hydrierung mit Raney-Nickel unter Druck*: Eine aus 100 g 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) (90-proz.), 250 ccm Methanol, 5 ccm Pyridin und 1.5 g Kupfer(I)-chlorid durch 10stdg. Einleiten von Sauerstoff (Fritte) hergestellte Lösung von *1.8-Dimethoxy-octadien-(1.7)-diin-(3.5) (I)* wird zum Entfernen des Kupfers mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Methanol versetzt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Das I-haltige Filtrat wird in einem 2-l-Autoklaven mit Raney-Nickel bei 20–30° und 5–10 atü Druck hydriert. Nach etwa 15 Stdn., wenn 20 Norm.-Liter Wasserstoff aufgenommen sind, wird die Hydrierung abgebrochen. Um auskristallisiertes III zu lösen, wird der Autoklavenaustrag mit etwa dem gleichen Volumen Methanol versetzt, zum Sieden erhitzt und heiß vom Raney-Nickel abfiltriert. Das Filtrat wird auf 0–5° abgekühlt und das auskristallisierte III auf einer Nutsche mit übergestülptem Trichter unter Überleiten von Stickstoff abgesaugt. Es werden aus erster Kristallisation 17.5 g und durch Einengen der Mutterlauge weitere 4 g erhalten. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 126–128°, Ausb. 21.5 g (23.6%). An der Luft tritt sofort Polymerisation unter starker Erwärmung ein.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 71.99 H 8.59

Die Hydrierung verläuft auch in Gegenwart des Kupferkatalysators mit der gleichen Ausbeute, wenn man etwa 20 Stdn. bei 30–40° oder bei 20–25 at Druck hydriert.

b) *Hydrierung mit Pd/CaCO₃ nach Lindlar*: Die Hydrierung gelingt nur mit sehr reinem, kupferfreiem I, das durch Umkristallisieren aus Methanol und Abkühlen in einer Kältemischung erhalten wird. Da I bei Raumtemperatur bereits nach 2–3 Stdn. zu verkohlen beginnt, trocknet man kurze Zeit i. Vak. oder man verwendet methanolfeuchtes I und bestimmt den Methanolgehalt einer Probe.

Zur Hydrierung werden 10 g I (Schmp. 33–34°) in 40 ccm Methanol gelöst und nach Zugabe von 3 g eines nach LINDLAR mit Blei vergifteten Pd/CaCO₃-Katalysators, 1 ccm Chinolin und wenig Hydrochinon bei 20–25° hydriert. Das gebildete III kristallisiert während der Hydrierung aus. Nach Aufnahme von wenig mehr als der berechneten Menge Wasserstoff bricht man die Hydrierung, die sich erheblich verlangsamt hat, ab. Die Zeitdauer beträgt je nach der Reinheit von I 1–3 Stdn. Man verdrängt den Wasserstoff durch Stickstoff und filtriert den Katalysator ab, nachdem man zuvor das auskristallisierte III durch Erwärmen und Zugabe von etwa 50 ccm Methanol in Lösung gebracht hat. Das beim Abkühlen des Filtrates in Kältemischung auskristallisierte III wird unter Stickstoff abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 6.8 g (66%).

1.8-Diäthoxy-octatetraen-(1.3.5.7): 10 g *1.8-Diäthoxy-octadien-(1.7)-diin-(3.5)* vom Schmp. –8° (zweimal aus Methanol durch Abkühlen in Kohlensäure-Kältemischung umkristallisiert) werden in 35 ccm Methanol gelöst und mittels 3 g Pd/CaCO₃ nach LINDLAR und 1 ccm Chinolin in der Schüttelente hydriert. Nach 45 Min. waren bei 21°/758 Torr 2625 ccm H₂ aufgenommen (ber. 2550 ccm für 2 Doppelbindungen). Ausb. 6.0 g (59%) farblose Blättchen vom Schmp. 60–61°.

1.8-Diisopropoxy-octatetraen-(1.3.5.7): 10 g *1.8-Diisopropoxy-octadien-(1.7)-diin-(3.5)* vom Schmp. 64–65° werden in 35 ccm Methanol bei 21.5°/758 Torr mittels 2 g Pd/CaCO₃ nach Lindlar und 1 ccm Chinolin in der Schüttelente hydriert. Nach 100 Min. sind 2600 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. 2225); Ausb. 7.0 g (68.8%) farblose Blättchen vom Schmp. 72–74°.

Katalytische Hydrierung von III: 1.01 g III werden in 20 ccm Methanol gelöst und mit 1 g Pd/CaCO₃ bei 21°/753 Torr hydriert. Nach 20 Min. ist die Hydrierung beendet. Die

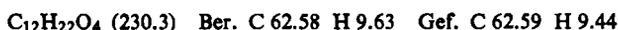
Wasserstoffaufnahme beträgt 582 ccm (ber. für 4 Doppelbindungen 593 ccm), entspr. 3.92 Doppelbindungen pro Mol Substanz.

1.8-Dimethoxy-octan (II): 280 g methanolfeuchtes *III* werden in 1 l Methanol suspendiert und nach Zugabe von 1 g Hydrochinon im Autoklaven mit Raney-Nickel bei einer von 20 bis 150° ansteigenden Temperatur und einem von 50 bis 200 at ansteigenden Druck hydriert. Die Destillation des Hydrierungsproduktes ergibt neben 6 g Destillationsrückstand 228 g *II* vom Sdp.₁₅ 108–109°. n_D 1.4235; Ausb. ca. 90%.

Korksäure: In 100 ccm farblose Salpetersäure (*d* 1.5) werden unter Rühren im Laufe von 3 Stdn. 50 g des aus *III* durch Hydrierung erhaltenen *II* eingetropfelt und 3 Stdn. nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird nach Zugabe von Wasser mit Eis gekühlt und die auskristallisierte *Korksäure* abfiltriert. Ausb. 38 g (76%), Schmp. 139–140°.

1.1.8.8-Tetramethoxy-octadien-(3.5) (IV)

a) *aus III durch Anlagerung von Methanol*: 120 g methanolfeuchtes *III* werden mit 500 ccm Methanol, 2 ccm konz. Schwefelsäure und 0.5 g Hydrochinon 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zur Aufarbeitung gibt man Kaliumhydroxyd bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und destilliert das überschüssige Methanol bei leichtem Vakuum ab. Den Rückstand nimmt man in Äther auf und filtriert, wobei 25 g einer kohleartigen, lockeren Masse zurückbleiben. Die Destillation der Ätherlösung ergibt 91.3 g (ca. 60%) rohes *IV* vom Sdp.₇ 138–148°, das durch Feindestillation oder durch Ausfrieren aus Äther in Kohlen-säure-Kältemischung rein erhalten wird. Sdp._{0.6} 99–101°; d_4^{20} 0.9926; n_D^{20} 1.4747; Schmp. –13 bis –12°. UV-Spektrum: λ_{\max} = 275 m μ (log ϵ = 2.1) und λ_{\max} = 233 m μ (log ϵ = 4.43) (Lösungsmittel Methanol).



Katalytische Hydrierung: 1.00 g *IV* werden in 20 ccm Methanol bei 21°/765 Torr mit 0.5 g Pd/CaCO₃ hydriert. Nach 20 Min. ist die Hydrierung beendet. Die Wasserstoffaufnahme beträgt 206 ccm (ber. 208 ccm für 2 Doppelbindungen).

b) *Aus 1.1.8.8-Tetramethoxy-octadiin-(3.5)*: 20 g 1.1.8.8-Tetramethoxy-octadiin-(3.5) (Sdp._{0.4} 111°, Schmp. 3°) werden in 50 ccm Methanol bei 21°/766 Torr mit 5 g Pd/CaCO₃ nach Lindlar und 0.2 ccm Pyridin hydriert. Nach 80 Min. sind 4500 ccm *Wasserstoff* (ber. 4240 ccm für 2 Doppelbindungen) aufgenommen. Die jetzt langsamere laufende Hydrierung wird abgebrochen. Die Destillation des Hydrierungsgemisches ergibt 18 g rohes *IV* vom Sdp._{0.5} 93–94°, aus dem beim Auflösen in ca. der doppelten Menge Äther und Abkühlen auf etwa –60° reines *IV* auskristallisiert. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem der nach a) hergestellten Verbindung.

Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid: 23 g *IV* werden in 100 ccm Chlorbenzol gelöst und mit 12 g Maleinsäureanhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Durch Destillation werden 8.5 g eines viskosen, zähen Produktes vom Sdp.₈ 225–235° erhalten, das beim Verreiben mit Äther kristallisiert. Ausb. 5.3 g, Schmp. 190–192° (aus Essigester).



Abspaltung von Methanol: In einem Destillationskolben mit aufgesetzter Widmerkolonne erhitzt man ein Gemisch von 60 g *IV*, 1 g Natriummethylat, 0.5 g Hydrochinon und 45 g Aluminiumoxyd (nach BROCKMANN), das man vorher auf 600–800° erhitzt hat, im Wasserstrahlvakuum zum Sieden. Bei 170° Badtemperatur/21 Torr beginnt die Abspaltung des Methanols. Nach dessen Verflüchtigung erhält man als 1. Fraktion 25–32 g rohes *V* vom Sdp.₂₁ 100–120° und bei allmählicher Erhöhung der Badtemperatur auf 280° als 2. Fraktion

5—12 g eines Gemisches vom Sdp.₂₁ 160—165°, aus dem beim Abkühlen in Eis eine kleine Menge *III* auskristallisiert. Durch Rektifikation der noch wenig Methanol enthaltenden 1. Fraktion werden 24—27 g (55—62%) reines *V* vom Sdp.₂₁ 113—115° erhalten. Die nochmals destillierte 2. Fraktion (Sdp.₁ 100°; d_4^{20} 0.988; n_D^{20} 1.576) besteht nach dem IR-Spektrum aus einem Gemisch von unverändertem *IV*, 1.1.8-Trimethoxy-octatrien-(3.5.7) und *III*.

7.8-Dimethoxy-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4) (*V*): In einen mit Stickstoff gespülten 1-*I*-Destillationskolben werden 220 g *III* gegeben und nach Zugabe von wenig Hydrochinon 20 Min. auf 200° erhitzt. Dann läßt man auf 100° abkühlen und destilliert i. Vak. bei 100 bis 124°/12 Torr das durch Isomerisierung gebildete, flüssige *V* über. Beim Abkühlen des Destillates kristallisieren noch 10 g unverändertes *III* aus, die abfiltriert werden. Bei nochmaliger Destillation werden 170 g reines, farbloses *V* erhalten. Sdp.₁₂ 101—103°; d_4^{20} 1.0280; n_D^{20} 1.5025. Ausb. 81%.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 71.95 H 8.22

Die Verbindung zeigt im Kernresonanzspektrum eine Aufspaltung des Signals der Methoxygruppen, die durch deren *syn*- und *anti*-Stellung zum Vierring erklärt werden könnte.

Isomerisierung von III in siedendem Toluol: 19 g *III* werden in 100 ccm Toluol unter Zugabe von ca. 0.2 g Hydrochinon und Überleiten eines schwachen Stromes von Stickstoff 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch Destillation werden 15 g (79%) *V* vom Sdp.₂₂ 112—115° erhalten.

7.8-Diäthoxy-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4): Aus 8 g *1.8-Diäthoxy-octatetraen-(1.3.5.7)* werden durch 20 Min. langes Erhitzen auf 180° und zweimalige Destillation 2.4 g *7.8-Diäthoxy-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4)* vom Sdp._{11.5} 118—123° erhalten; d_4^{20} 0.985; n_D^{20} 1.497. Daneben fallen 1.7 g einer höher siedenden Fraktion an vom Sdp._{11.5} 123—140°, die wahrscheinlich noch Ausgangsmaterial enthält.

7.8-Diisopropoxyloxy-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4): Aus 7 g *1.8-Diisopropoxyloxy-octatetraen-(1.3.5.7)* werden in gleicher Weise nach zweimaliger Destillation 2.5 g *7.8-Diisopropoxyloxy-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2.4)* vom Sdp.₁₂ 128—131° erhalten; d_4^{20} 0.958; n_D^{20} 1.498.

Katalytische Hydrierung von V: 1.014 g *V* werden in 20 ccm Methanol bei 21°/759 Torr mit 0.5 g Pd/CaCO₃ hydriert. Nach 40 Min. ist die Wasserstoffaufnahme beendet; sie beträgt 298 ccm (ber. 295 ccm für 2 Doppelbindungen).

7.8-Dimethoxy-bicyclo-[4.2.0]-octan: 200 g *V* werden in 200 ccm Methanol mit Raney-Nickel im Autoklaven bei einer von 20—180° ansteigenden Temperatur und einem von 50—200 at ansteigenden Druck hydriert. Durch Destillation werden 180 g *7.8-Dimethoxy-bicyclo-[4.2.0]-octan* (87.8%) vom Sdp.₁₂ 94—97° erhalten; d_4^{20} 0.9786; n_D^{20} 1.4607.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.54 H 10.66 OCH₃ 36.46 Gef. C 70.93 H 10.57 OCH₃ 35.97

cis-Hexahydrophthalsäure: In 100 ccm Salpetersäure (*d* 1.5) werden unter Rühren bei 35—40° in 2½ Stdn. 50 g *7.8-Dimethoxy-bicyclo-[4.2.0]-octan* zugetropft und 3 Stdn. nachgerührt. Nach Zugabe von Wasser wird die abgeschiedene *Hexahydrophthalsäure* abgesaugt. Schmp. 187—190°. Ausb. 21.5 g (43%).

Durch Destillation der erhaltenen Hexahydrophthalsäure wird unter Abspaltung von Wasser *Hexahydrophthalsäureanhydrid* vom Schmp. 30—32° erhalten. Sdp.₁₄ 157—159°.

$C_8H_{10}O_3$ (154.2) Ber. C 62.32 H 6.54 Gef. C 62.25 H 6.70

Zum Nachweis der *Oxalsäure* wird das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und mit Calciumchloridlösung gefällt. Es werden 2.6 g *Calciumoxalatdihydrat* erhalten.

$CaC_2O_4 \cdot 2 H_2O$ (164.1) Ber. C 14.64 H 2.46 Ca 24.42 Gef. C 14.90 H 3.31 Ca 22.5

Phenylacetaldehyd-dimethylacetal: 50 g V werden mit 150 ccm *Methanol* und 1.5 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. eingeengt, der verbliebene Rückstand in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Natriumcarbonatlösung und Kochsalzlösung ausgewaschen und destilliert. Es werden 39 g (78 %) *Phenylacetaldehyd-dimethylacetal* vom Sdp.₁₀ 95–99° erhalten; d_4^{20} 1.004; n_D^{20} 1.4950.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.42 H 8.32

Eine Probe in verd. Salzsäure aufgeköcht, mit Kaliumacetat und Semicarbazid-hydrochlorid geschüttelt, liefert ein Semicarbazon vom Schmp. 151–152°.

Diels-Alder-Addukte des 7.8-Dimethoxy-bicyclo-[4.2.0]-octadiens-(2.4) (V)

a) mit *Maleinsäureanhydrid*: 50 g Maleinsäureanhydrid und 83 g V werden in 600 ccm Benzol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der nach dem Abdestillieren des Benzols verbliebene Rückstand wird mit kaltem Methanol durch Anreiben zum Kristallisieren gebracht und das ausgeschiedene Addukt abgesaugt. Ausb. an Rohprodukt 117.5 g (89 %). Schmp. 113–115° (aus Essigester oder Methanol).

$C_{14}H_{16}O_5$ (264.3) Ber. C 63.62 H 6.10 Gef. C 63.56 H 6.52

Die gleiche Verbindung ist auch direkt aus III und Maleinsäureanhydrid zu erhalten: Zu einer Lösung von 15 g III und 0.3 g Hydrochinon in 100 ccm Toluol gibt man in der Siedehitze im Laufe von 5 Stdn. 11 g Maleinsäureanhydrid in 40 ccm Toluol. Die Zugabe kann auch in Portionen erfolgen. Die nach dem Abdestillieren des Toluols zurückbleibende Kristallmasse wird mit Äther verrieben und abgesaugt. Ausb. 19 g (79 %).

b) *Addukt mit Benzochinon*: 11 g Benzochinon, 16.6 g V und eine Spur Hydrochinon werden in 80 ccm Benzol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das beim Abkühlen ausgefallene Addukt wird abgesaugt (17 g). Aus der Mutterlauge werden weitere 5 g erhalten. Schmp. 158–159° (aus Benzol). Ausb. 80 %.

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.3) Ber. C 70.05 H 6.61 Gef. C 70.11 H 6.68

Zur Darstellung des Adduktes aus III werden 18 g III in 100 ccm Toluol (Hydrochinon als Stabilisator) gelöst und unter Stickstoff 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wird eine Lösung von 6 g Chinon in 25 ccm Toluol und nach weiteren 2 Stdn. nochmals 6 g Chinon in 25 ccm Toluol zugegeben, noch eine weitere Stunde unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und das auskristallisierte Addukt abgesaugt (18.1 g). Aus der Mutterlauge werden weitere 3.7 g erhalten. Ausb. 21.8 g (73 %).

c) *Addukt mit Naphthochinon-(1.4) (VI)*: Zu 500 ccm Benzol gibt man 83 g V und 77 g Naphthochinon-(1.4) und kocht 3 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen destilliert man das Benzol unter vermindertem Druck ab, verreibt den Rückstand mit Methanol und saugt ab. Ausb. 126 g (79.8 %). Schmp. 150–151° (aus Essigester).

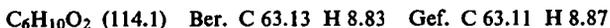
$C_{20}H_{20}O_4$ (324.4) Ber. C 74.05 H 6.22 Gef. C 74.01 H 6.44

Oxydation des Naphthochinon-(1.4)-Adduktes VI: 173 g VI werden in einem Rührkolben zu einer Lösung von 35 g Natriummethylat in 1 l Methanol gegeben und unter Rühren bei Raumtemperatur so lange Luft durch die dunkelrot gefärbte Lösung geleitet, bis Farbumschlag nach Gelb eingetreten ist. Man kühlt auf 5–10° ab, saugt den gelben Niederschlag ab und wäscht mit Wasser neutral. Ausb. 163 g rohes VII (95 %) vom Schmp. 130–135°, der beim Umkristallisieren aus Cyclohexan auf 143–144° ansteigt.

$C_{20}H_{18}O_4$ (322.3) Ber. C 74.52 H 5.63 Gef. C 74.43 H 5.77

Thermische Spaltung von VII in 1.4-Dimethoxy-butadien-(1.3) (VIII) und Anthrachinon: 75 g VII werden in einem hoch angesetzten Destillationskolben unter Zugabe von 0.2 g

Hydrochinon im leichten Stickstoffstrom durch Erhitzen im Metallbad zum Schmelzen gebracht. Bei weiterer Temperatursteigerung des Bades auf 200–220° destilliert bei 160–165° eine farblose Verbindung über, die in der Vorlage kristallisiert. Gleichzeitig wird die Schmelze unter Abscheidung von *Anthrachinon* wieder fest. Die Ausbeute an rohem VIII beträgt 25,4 g. Bei nochmaliger Destillation werden 22 g (82%) reines Produkt erhalten. Sdp.₇₆₀ 163–164°, Sdp.₁₀ 55–56°, Schmp. 42–43° (aus Petroläther).

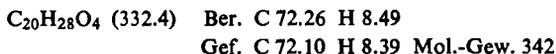


Diese Verbindung ist nur unter Stickstoff bei 0–5° einige Monate haltbar. An der Luft tritt Verflüssigung unter Bildung eines gelben Öles ein. *Katalytische Hydrierung*: 1.0 g VIII werden in 35 ccm Methanol mit Pd/CaCO₃ bei 22°/742 Torr hydriert. Die Wasserstoffaufnahme beträgt 414 ccm (ber. 435), entspr. 1.91 Doppelbindungen pro Mol Substanz.

Addukt aus VIII und Maleinsäureanhydrid: 4 g VIII werden zu einer Lösung von 5 g *Maleinsäureanhydrid* und einer Spur Hydrochinon in 30 ccm Benzol gegeben. Nach kurzer Zeit steigt die Temperatur bis auf 55° an. Man läßt über Nacht stehen, kocht zur Abtrennung von gebildetem Polymerisat mit wenig Tierkohle auf und filtriert. Nachdem man das Lösungsmittel abgedampft hat, kristallisiert man den Rückstand aus wenig Methanol um, Schmp. 121–123°. Ausb. 2,8 g.



Dimerisierung von 7,8-Dimethoxy-bicyclo-[4.2.0]-octadien-(2,4) (V): 50 g V werden in 100 ccm Benzol (mit Hydrochinon als Stabilisator) im Autoklaven 15 Stdn. auf 160° erhitzt. Durch Destillation werden 23 g einer Fraktion vom Sdp._{0.3} 100–165° erhalten, die bei nochmaliger Destillation (Sdp.₁ 160–170°) beim Abkühlen und Anreiben kristallisiert. Schmp. 35–45°.



Octadien-(1,7)-diin-(3,5): In einen Glaskolben mit Fritte werden 25 ccm (flüssiges) *Vinylacetylen*, 250 ccm Methanol, 10 g Pyridin und 2 g Kupfer(I)-chlorid gegeben und bei 20° unter einem Überdruck von 2 m Wassersäule 8 Stdn. ein schwacher Sauerstoffstrom eingeleitet. Dann werden nochmals 25 ccm Vinylacetylen in 50 ccm Methanol zugesetzt und weitere 12 Stdn. unter Einleiten von Sauerstoff oxydiert. Zur Aufarbeitung wird das Gemisch filtriert, mit 3 g Kaliumhydroxyd versetzt und nochmals filtriert. Das Filtrat wird dann mit Äther versetzt und das Methanol mit Kochsalzlösung ausgewaschen, die Ätherlösung mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Es werden 12,6 g *Octadiendiin* vom Sdp._{2.5} 33–34° (n_D^{20} 1.6065) erhalten. Die nochmals destillierte Verbindung zeigte folgende physikalischen Daten: Sdp.₉ 47–48°; d_4^{20} 0.8531; n_D^{20} 1.6076.

Die Verbindung bewahrt man ihrer Gefährlichkeit wegen am besten in ätherischer Lösung im Kühlschrank auf.