

MARGARETE AVRAM, ILIE DINULESCU, MIHAI ELIAN,
MALVINA FÄRÇAȘIU, ELISE MARICA, GEORG MATEESCU und
COSTIN D. NENITZESCU

Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XI¹⁾

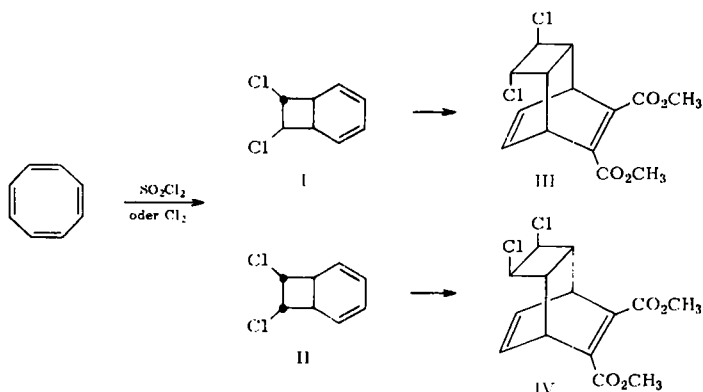
Über die stereoisomeren Cyclooctatetraen-dichloride und das
cis-3.4-Dichlor-cyclobuten

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der R. V. R., Bukarest
(Eingegangen am 6. August 1963)

Bei Anlagerung von Chlor an Cyclooctatetraen entsteht als Hauptprodukt das bicyclische Cyclooctatetraen-*cis*-dichlorid (*cis*-7.8-Dichlor-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (II) neben wenig *trans*-Dichlorid (I). Das aus Cyclooctatetraen-*cis*-dichlorid und Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhaltene Diels-Alder-Addukt liefert bei der thermischen Zersetzung neben Phthalsäureester *cis*-3.4-Dichlor-cyclobuten (VIII). Einige Umsetzungen dieser Verbindung werden beschrieben.

Aus Cyclooctatetraen und Sulfurylchlorid oder Chlor entsteht, wie REPPE und Mitarbb.²⁾ gezeigt haben, ein flüssiges Chloranlagerungsprodukt, welches auf Grund seines Verhaltens gegenüber Maleinsäureanhydrid und anderen Philodienen als 7.8-Dichlor-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) erkannt wurde. Die Struktur dieser Verbindung wurde durch Oxydation mit Permanganat bestätigt³⁾, die zur *trans*-3.4-Dichlor-cyclobutan-*cis*-dicarbonsäure-(1.2) führt.

Wir fanden, daß bei der Diensynthese des rohen Dichlorids mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester neben dem bekannten^{2,4)} Addukt mit Schmp. 127° in wechselnden



¹⁾ X. Mitteil.: M. AVRAM, I. G. DINULESCU, D. DINU, G. MATEESCU und C. D. NENITZESCU, Tetrahedron [London] 19, 309 [1963].

²⁾ W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948].

³⁾ A. C. COPE und M. BURG, J. Amer. chem. Soc. 74, 168 [1952].

⁴⁾ R. CRIGEE, W. HÖRAUF und W. D. SCHELLENBERG, Chem. Ber. 86, 126 [1953].

Mengen ein Isomeres mit Schmp. 91° entsteht⁵⁾. Am einfachsten läßt sich dieses Verhalten durch *cis-trans*-Isomerie der Chloratome, entsprechend den Formeln III und IV (oder V), erklären. Somit ist das Vorkommen eines *cis*-Dichlorids (II) im Chlorierungsprodukt des Cyclooctatetraens anzunehmen.

Versuche, die stereoisomeren Dichloride des Cyclooctatetraens durch fraktionierte Destillation zu trennen, führten wegen der leichten gegenseitigen Umwandlung und der Zersetzlichkeit dieser Verbindungen nicht zum Ziele; auch die Gaschromatographie läßt sich nicht anwenden. Um den Gehalt an I und II im Chlorierungsprodukt des Cyclooctatetraens abzuschätzen, wurde dieses mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester umgesetzt und die entstandenen Addukte III und IV, ohne vorherige Trennung, thermisch zersetzt. Das so erhaltene Gemisch von VII und VIII wurde gaschromatographisch analysiert. Diese etwas umständliche Arbeitsweise setzt natürlich voraus, daß die Ausbeuten an VII und VIII beim thermischen Zerfall von III und IV gleich sind, was experimentell bestätigt wurde.

Die Chlorierung des Cyclooctatetraens, sowohl mit Chlor als auch mit Sulfurylchlorid, führte zunächst zu unübersichtlichen Ergebnissen (Gehalt an II im Chlorierungsprodukt zwischen 20 und 85%). Schließlich fanden wir, daß dieses Verhalten durch die Umlagerung von II in I verursacht ist. Diese Reaktion findet bei Temperaturen über 70° leicht statt und ist durch Säuren stark katalysiert. Da geringe Mengen Salzsäure beim Erwärmen der Cyclooctatetraendichloride entstehen, kann die Umwandlung von II in I sowohl bei der Darstellung der Addukte III und IV als auch bei der Destillation der Cyclooctatetraendichloride stattfinden. Dadurch ist wahrscheinlich zu erklären, daß bei der früheren Untersuchung dieser Reaktion nur das *trans*-Cyclooctatetraendichlorid (I) beobachtet worden ist. Wahrscheinlich bildet sich bei der Reaktion von Cyclooctatetraen, sowohl mit Chlor als auch mit Sulfurylchlorid, primär nur II, während I erst bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes entsteht. Das Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid oder Äther) und die Temperatur (+70° bis -85°) beeinflussen das Verhältnis I/II nicht merklich. Bei der Chlorierung mit Sulfurylchlorid setzt die Reaktion erst nach einer Induktionsperiode (die 20 Min. bis 2 Stdn. betragen kann) ein, was auf zufällige Inhibitoren und auf den radikalischen Charakter dieser Reaktion zurückzuführen ist. Molekulares Chlor reagiert dagegen augenblicklich, auch bei tiefer Temperatur, wohl infolge des andersartigen (ionischen) Mechanismus.

cis-Addition von Chlor an eine Kohlenstoffdoppelbindung scheint nur beim Acenaphthylen⁶⁾ und beim Phenanthren⁷⁾ beobachtet worden zu sein. Diese Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch starre Konfiguration ihrer Moleküle aus. Bei der *cis*-Addition von Chlor an Cyclooctatetraen kommen zwei verschiedene Mechanismen in Betracht. Nach dem einen ist der transannuläre Ringschluß eine Folge der Reaktion mit dem Chlor und beide Prozesse ver-

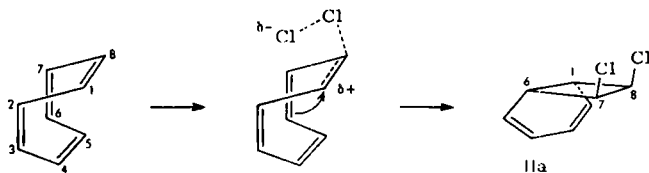
⁵⁾ C. D. NENITZESCU, M. AVRAM, E. MARICA, I. G. DINULESCU und G. MATEESCU, *Angew. Chem.* **75**, 88 [1963].

⁶⁾ S. J. CRISTOL, F. R. STERMITZ und P. S. RAMEY, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4939 [1956]. Beim Acenaphthylen wurde auch *cis*-Addition von Bromwasserstoff beobachtet, M. J. S. DEWAR und R. C. FAHEY, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2012 [1962].

⁷⁾ P. B. D. DE LA MARE und N. V. KLASSEN, *Chem. and Ind.* **1960**, 498.

⁸⁾ S. L. FRIESS und V. BOEKELHEIDE, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 4145 [1949].

laufen gleichzeitig⁸⁾, was beim Heranziehen der Wannensformel für das Cyclooctatetraen folgendermaßen wiedergegeben werden kann:



Der zweite mögliche Mechanismus setzt ein Gleichgewicht zwischen den beiden valenzisomeren Formeln des Cyclooctatetraens voraus; die Chloraddition würde nachträglich an der reaktionsfähigeren Doppelbindung des Cyclobutanringes der bicyclischen Form stattfinden. Für jeden dieser Mechanismen sind Analogien vorhanden. So verläuft wahrscheinlich die Ringverengung zum Cycloheptatrienring (bei der Oxydation des Cyclooctatetraens mit Permanganat) synchron mit dem Angriff des elektrophilen Reagens⁹⁾. Für den zweiten Mechanismus spricht die Isolierung von valenzisomeren Formen beim 1.3.5-Cyclooctatrien¹⁰⁾ und das wahrscheinliche Auftreten solcher bicyclischer Formen bei anderen Derivaten des Cyclooctatetraens¹¹⁾.

Beim Cyclooctatetraen selbst konnte die valenzisomere bicyclische Form bis heute weder isoliert noch ihr Auftreten durch physikalische Methoden bewiesen werden. Die Existenz dieser Form in geringer Konzentration im Gleichgewicht mit der monocyclischen Form ist jedoch nicht ausgeschlossen. Sollte, wie angedeutet, ein Zusammenhang zwischen der Starrheit der Moleküle und den *cis*-Additionen bestehen, so wäre der zweite, über die starre bicyclische Form des Cyclooctatetraens verlaufende Mechanismus, vorzuziehen. Wie kürzlich F. A. L. ANET¹²⁾ durch kernmagnetische Resonanz-Messungen gezeigt hat, findet im Cyclooctatetraen bei Raumtemperatur eine rasche, umkehrbare Umwandlung der Doppel- in die Einfachbindungen statt; erst bei -55° sind die Moleküle des Cyclooctatetraens in einer der beiden äquivalenten Wannensformen eingefroren. Die geringe Temperaturabhängigkeit der *cis*-Addition des Chlors an Cyclooctatetraen spricht ebenfalls eher für den Mechanismus über die starre bicyclische Form. Es ist plausibel, daß die Addition von Chlor an diese Form in der weniger behinderten *exo*-Stellung erfolgt. Dementsprechend käme dem *cis*-Dichlorid des Cyclooctatetraens die Formel IIa zu.

DIELS-ALDER-ADDUKTE DER CYCLOOCTATETRAEN-DICHLORIDE MIT ACETYLENDICARBON-SÄURE-DIMETHYLESTER

Wegen der bei der Trennung von I und II angetroffenen Schwierigkeiten wurde das Gemisch der Dichloride mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester umgesetzt. Die Diels-Alder-Addukte III und IV lassen sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten trennen. Die sehr ähnlichen IR-Spektren dieser Verbindungen zeigen Unterschiede nur in der Gegend der C-Cl-Schwingungen (645/cm bei III und 677/cm bei IV), was auf *cis-trans*-Isomerie der Chloratome hindeutet. Für Addukte der Cyclooctatetraendichloride mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester kommen sechs Strukturformeln in Betracht, je drei mit *syn*- bzw. *anti*-Stellung des Cyclobutanringes in Bezug

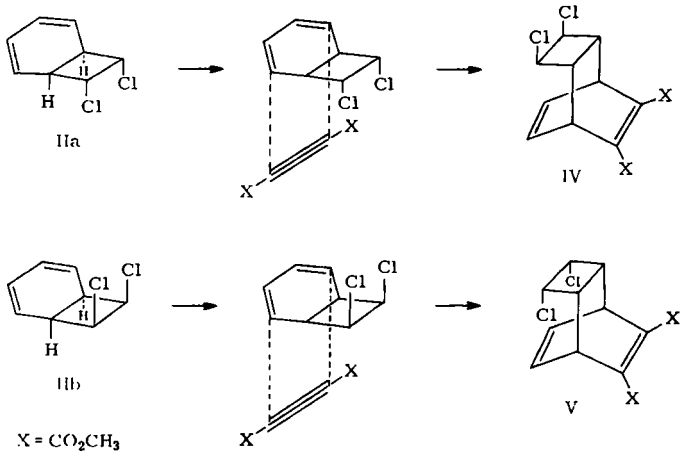
⁹⁾ C. R. GANNELIN und R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1767 [1957]; J. chem. Soc. [London] **1958**, 576.

¹⁰⁾ A. C. COPE, A. C. HAVEN JR., F. L. RAMP und E. R. TRUMBULL, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4867 [1952].

¹¹⁾ E. VOGEL, O. ROOS und K. H. DISCH, Liebigs Ann. Chem. **653**, 55 [1962].

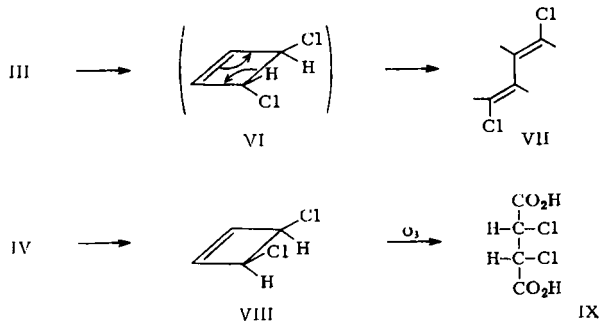
¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **84**, 671 [1962].

auf die Carboxylgruppen. Da, wie früher bewiesen¹³⁾, die Addukte des Cyclooctatetraens mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Maleinsäureanhydrid *anti*-Konfiguration besitzen, trifft dies sehr wahrscheinlich auch für die hier besprochenen Verbindungen zu. Somit kommt dem Addukt des *trans*-Dichlorids I Formel III zu, während das *cis*-Dichlorid II zwei verschiedene Addukte (IV oder V) bilden könnte, je nachdem II die *exo*- (IIa) oder die *endo*-Struktur (IIb) besitzt. Erstere ist, wie schon erwähnt, aus Konformationsgründen die wahrscheinlichere, so daß Formel IV gegenüber V den Vorzug verdient. Damit ist selbstverständlich die Struktur V nicht unzweideutig ausgeschlossen:



DAS *cis*-3,4-DICHLOR-CYCLOBUTEN

Wie CRIGEE und Mitarbb.⁴⁾ zeigten, entsteht beim thermischen Zerfall von III (neben Phthalsäuredimethylester) statt des erwarteten²⁾ *trans*-3,4-Dichlor-cyclobutens (VI) das durch Ringöffnung sich bildende 1,4-Dichlor-butadien, und zwar sehr wahrscheinlich das *trans-trans*-Isomere VII. Offenbar begünstigt die *trans*-Stellung der Chloratome die thermische Aufspaltung des Cyclobutanrings. Dagegen bildet sich

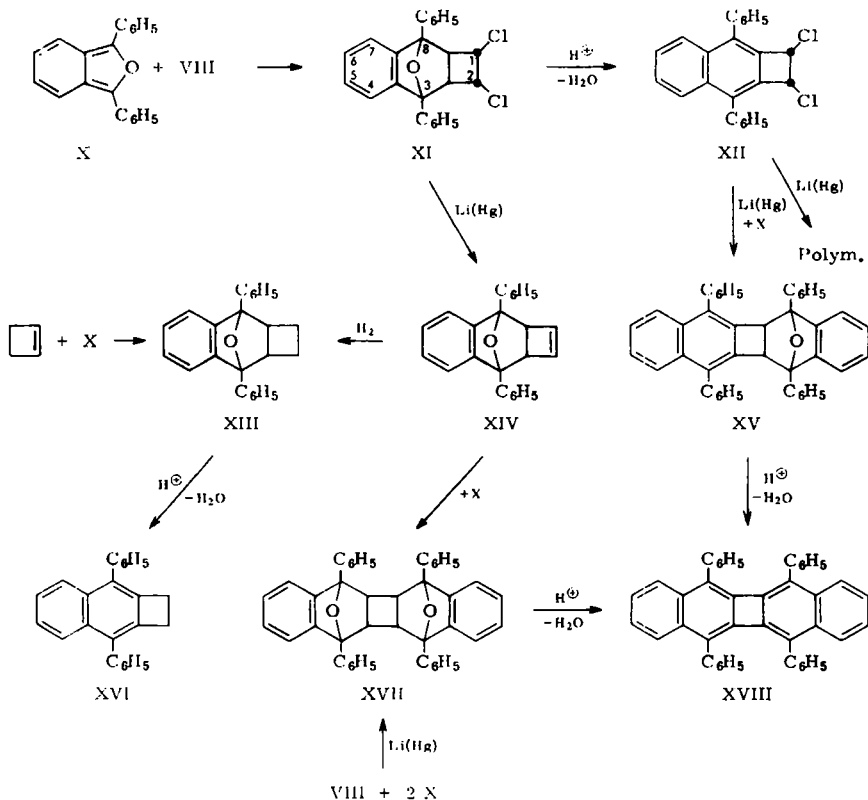


¹³⁾ M. AVRAM, G. MATEESCU und C. D. NENITZESCU, Liebigs Ann. Chem. 636, 174 [1960].

aus IV unter ähnlichen Bedingungen (190°/5 Torr) eine flüssige, gaschromatographisch rein erhaltliche Substanz, die bei der Ozonspaltung *meso*-Dichlorbernsteinsäure (IX) ergibt. Dieser Verbindung kommt somit die Struktur des *cis*-3.4-Dichlor-cyclobutens (VIII) zu. Die isomeren Verbindungen VII und VIII unterscheiden sich deutlich durch ihre IR-Spektren (Abbild. 1 und 2); dabei spricht die geringere Bandenzahl von VII bei gleicher Anzahl von Atomen für eine zentrosymmetrische Struktur dieser Substanz.

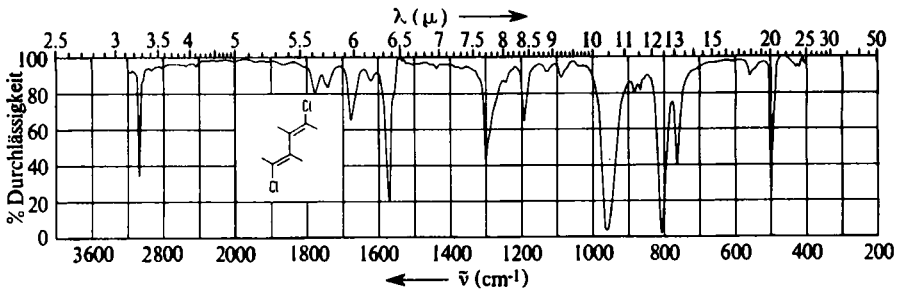
Beim thermischen Zerfall von III entsteht nur VII und ebenso bildet sich aus IV nur VIII. Beim präparativen Arbeiten ist es indessen vorteilhaft, das Gemisch von III und IV direkt thermisch zu zersetzen und im Reaktionsprodukt die Verbindungen VII und VIII destillativ zu trennen.

Im 3.4-Dichlor-cyclobuten sind die Chloratome, obwohl formell allylständig, eher reaktionsträge (sie lassen sich z. B. mit Iodionen nicht absplalten); dagegen zeigt die Doppelbindung erhöhte Reaktionsfähigkeit. Das *cis*-3.4-Dichlor-cyclobuten (VIII)

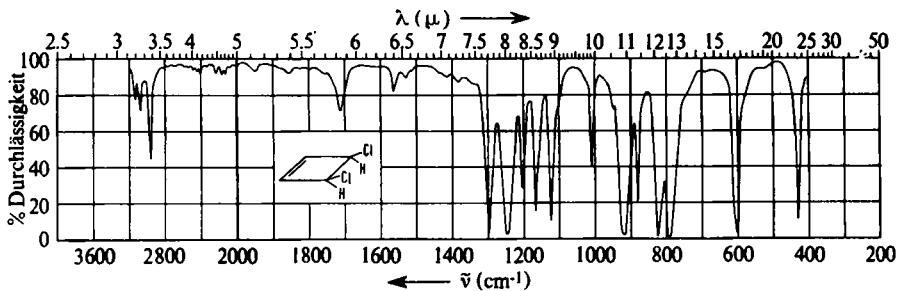


wird in Gegenwart eines Palladiumkatalysators zum *cis*-1.2-Dichlor-cyclobutan hydriert, auch geht diese Verbindung leicht Diensynthesen ein. Mit 2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan (X) reagiert VIII in der Schmelze (bei 100°) unter Bildung eines Adduktes (XI). Da das Dichlorbutadien (VII) ebenfalls, wenn auch langsamer, ein Addukt mit

X bildet, wurden einige Derivate von XI dargestellt, um dessen Struktur besser zu begründen.



Abbild. 1. IR-Spektren (in CS_2 und CCl_4) von *trans-trans*-1,4-Dichlor-butadien (VII)



Abbild. 2. IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm) des *cis*-3,4-Dichlor-cyclobutens (VIII)

Beim Erwärmen mit Salzsäure in Acetanhydrid wird die Epoxybrücke in XI abgespalten, es entsteht die Dichlorverbindung XII. Der Versuch, das Halogen aus XII mittels Lithiumamalgams in äther. Lösung abzuspalten, um ein Naphthocyclobutadienderivat zu erhalten, führte nur zu polymerem Material. Wird aber die Halogenabspaltung in Gegenwart von X durchgeführt, so kann das intermediär vermutlich auftretende Diphenylnaphthocyclobutadien in Form von XV abgefangen werden. XV ist mit einem direkt aus Cyclooctatetraen (durch Addition an Acetylendicarbonsäure-dimethylester, dann an X und nachträgliche thermische Spaltung in Gegenwart von X) erhaltenen Produkt¹⁴⁾ identisch.

Wird das Chlor aus XI mittels Lithiumamalgams eliminiert, so entsteht das die Epoxybrücke noch enthaltende Produkt XIV. Bei der katalytischen Hydrierung geht XIV in XIII über, identisch mit dem aus Cyclobuten und X erhaltenen Addukt¹⁴⁾. XIII spaltet beim Umkristallisieren leicht Wasser ab, wobei das Naphthalinderivat XVI entsteht¹⁴⁾. Das Epoxyolefin XIV lagert leicht X an zu XVII, das durch Wasserabspaltung in das orangefarbene Diphenylenderivat XVIII übergeht. Diese Verbindung entsteht auch aus XV und erwies sich identisch mit einem früher auf anderem Wege¹⁴⁾ erhaltenen Präparat. Das doppelte Addukt XVII kann auch direkt aus VIII

¹⁴⁾ C. D. NENITZESCU, M. AVRAM, I. G. DINULESCU und G. MATEESCU, Liebigs Ann. Chem. 653, 79 [1962].

erhalten werden, wenn man die Halogenabspaltung mit Natriumamalgam in äther. Lösung in Gegenwart von X durchführt.

Herrn Direktor Prof. Dr. A. STEINHOFFER von der Badischen Anilin & Soda-Fabrik danken wir herzlich für Überlassung von Cyclooctatetraen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Elementaranalysen wurden von Fräulein ELVIRA SLIAM ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem UR 10-Jena-Doppelstrahlgerät aufgenommen.

cis-7.8-Dichlor-bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4) (II)

Aus einer großen Zahl von Versuchen, in welchen Lösungsmittel und Temperatur (von 70° bis -85°) weitgehend variiert und mit gasförmigem, flüssigem und gelöstem Chlor bzw. mit Sulfurylchlorid gearbeitet wurde, seien hier folgende zwei gewählt.

a) *Chlorierung von Cyclooctatetraen mit Chlor:* In eine Lösung von 20.8 g (0.2 Mol) *Cyclooctatetraen* in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden unter Eiskühlung und gutem Rühren 14.2 g (0.2 Mol) *Chlor* eingeleitet (Einleitungsgeschwindigkeit 31 g/Stde.; Reaktionstemperatur 20–25°). Der Endpunkt der Reaktion wird auch an der Entfärbung der Lösung erkannt, die letztere kräftig mit festem Kaliumcarbonat geschüttelt, filtriert und direkt weiterverarbeitet (Lösung A). Das Verhältnis II : I beträgt 82 : 18. Bleibt die Neutralisation aus, so sinkt das Verhältnis II : I auf 70 : 30 bis 60 : 40; wird dazu noch das Reaktionsprodukt, im Vak. destilliert, so enthält das Destillat (Sdp.₈ 96–105; Sdp.₂ 74–84°, Ausb. 24–25 g) nur noch 20 bis 40% II.

b) *Chlorierung von Cyclooctatetraen mit Sulfurylchlorid:* Einer Lösung von 0.2 Mol *Cyclooctatetraen* in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden 1–2 ccm *Sulfurylchlorid* zugetropft, nach Einsetzen der Reaktion der Rest (insgesamt 26.5 g = 16 ccm = 0.2 Mol). Die Temperatur wird durch Kühlung auf 20–30° gehalten, darauf wird 15 Min. zum Sieden erwärmt. Im übrigen wird wie oben verfahren. Das Verhältnis II : I im Rohprodukt beträgt 80 : 20.

Bestimmung des Gehaltes an VIII: Die aus 0.2 Mol *Cyclooctatetraen* dargestellte *Lösung A* (s. oben) wird mit 20 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Lösung B). Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 60 Torr und 180–210° (Thermometer in der Flüssigkeit) zersetzt. Im Rohdestillat (100–150°, Thermometer im Dampf; Ausb. ca. 98%) wird das Verhältnis VIII : VII (entspr. II : I) gaschromatographisch (Säule mit Dibenzylsebacat auf Celite, 135°, Wasserstoff als Trägergas) zu ca. 80 : 20 bestimmt.

Umlagerung von II in I: Die Lösung A wird mit einem Kristall Toluolsulfonsäure oder mit 1–2 Tropfen über freier Flamme zersetztem (saurem) *Cyclooctatetraendichlorid* versetzt und 1 Stde. über freier Flamme unter Rückfluß zum Sieden erwärmt. Der Gehalt an II sinkt von ca. 80 auf ca. 10%.

trans- und cis-3.4-Dichlor-7.8-dicarbomethoxy-anti-tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]decadien-(7.9) (III und IV): Die aus 0.2 Mol *Cyclooctatetraen* dargestellte Lösung B wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit 10 ccm Methanol verrieben. Ausb. 48 g (ca. 75% d. Th.) Gemisch von III und IV; Schmp. 80–85°.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol wird reines III erhalten; Schmp. 127° (Lit. 2, 4; 127°). IR-Spektren (in CS₂ und CCl₄): ν_{CO} 1732/cm; ν_{C-Cl} 645/cm.

Aus der Mutterlauge wird nach Einengen, mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol und Chromatographieren über Aluminiumoxyd (Dichloräthan/Petroläther) das isomere Addukt *IV* praktisch rein in farblosen Kristallen vom Schmp. 91° erhalten.

$C_{14}H_{14}Cl_2O_4$ (317.1) Ber. C 53.01 H 4.45 Cl 22.36 Gef. C 53.00 H 4.56 Cl 21.36

IR-Spektrum (in CS_2 und CCl_4): ν_{CO} 1735/cm; ν_{C-Cl} 677/cm.

cis-3.4-Dichlor-cyclobuten (VIII): 100 g Rohaddukt (III + IV) werden bei 65 Torr in einem Destillierkolben über freier Flamme langsam erhitzt. Bei etwa 180° (Thermometer in der Flüssigkeit) beginnt die Zersetzung, wobei zwischen 110 und 140° (Temperatur des Dampfes) eine farblose Flüssigkeit übergeht und in der Vorlage teilweise kristallin erstarrt. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird i. Vak. destilliert und besteht hauptsächlich aus *Phthal-säure-dimethylester*; Sdp.₁ 128–130°.

Bei der fraktionierten Destillation mittels einer Kolonne wurden folgende Fraktionen aufgefangen: 1. Sdp.₆₀ 64–70° (VIII:VII = 48:52); 2. Sdp.₆₀ 70–74° (VIII:VII = 88:12); 3. Sdp.₆₀ 74–75° (VIII:VII = 95:5). Bei wiederholter Destillation der vereinigten dritten Fraktionen aus mehreren Ansätzen wurde reines *cis-3.4-Dichlor-cyclobuten (VIII)* erhalten; Schmp. 11°; Sdp.₆₀ 74°; Sdp.₆₄ 78°; n_D^{25} 1.49832; d_4^{25} 1.2377.

$C_4H_4Cl_2$ (122.9) Ber. C 39.06 H 3.28 Cl 57.66 Gef. C 39.33 H 3.38 Cl 57.32

Reines VIII entstand auch bei der thermischen Spaltung von isoliertem reinem *cis*-Addukt (IV) bei 190° (Badtemperatur)/5 Torr; Sdp.₆₄ 78°.

trans-trans-1.4-Dichlor-butadien (VII): Bei der thermischen Spaltung des isolierten reinen Addukts III bei 5 Torr und 160° wird, entsprechend den Angaben der Literatur⁴⁾, VII erhalten; Sdp.₆₈ 60°; Schmp. 44° (aus Petroläther oder Äther).

VII wird auch durch wiederholte Destillation aus der Frakt. I erhalten.

Ozonspaltung des 3.4-Dichlor-cyclobutens; meso-Dichlorbernsteinsäure (IX): 0.61 g (5 mMol) VIII werden, in 10 ccm 90-proz. Essigsäure gelöst, bei Raumtemperatur mit Ozon (15 l/Stde.; 2.5% O_3) 10 Stdn. behandelt. Danach versetzt man mit 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd, beläßt das Reaktionsgemisch 48 Stdn. bei Raumtemperatur und engt die Lösung i. Vak. ein. Aus dem Rückstand werden nach Umkristallisieren aus Wasser 0.6 g (66%) IX erhalten; Schmp. 220°.

$C_4H_4Cl_2O_4$ (186.9) Ber. C 25.69 H 2.16 Cl 37.92 Gef. C 25.77 H 2.35 Cl 38.20

Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat¹⁵⁾ ist ohne Depression. Das IR-Spektrum (KBr) weist eine ν_{CO} -Bande bei 1730/cm auf.

1.2-Dichlor-cyclobutan: 2.0 g (16 mMol) VIII in 10 ccm Methanol nehmen in Gegenwart von 0.2 g 30-proz. Pd-Kohle 400 ccm Wasserstoff (ber. 390 ccm) auf; Sdp.₃ 37°; Ausb. 1.8 g gaschromatographisch einheitliches *1.2-Dichlor-cyclobutan*.

$C_4H_6Cl_2$ (125.0) Ber. C 38.43 H 4.86 Gef. C 38.40 H 4.90

IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm): 428s, 580s, 680s, 730s, 850s, 905s, 970m, 1030–1045s, 1085w, 1162w, 1220m, 1242s, 1280ss, 1440s, 1465mw, 2868w, 2900sw, 2962s, 3005/cm s.

cis-1.2-Dichlor-3.8-diphenyl-3.8-epoxy-1.2.2a.3.8.8a-hexahydro-cyclobut[b]naphthalin (XI): Ein Gemisch von 0.61 g (5 mMol) *cis-3.4-Dichlor-cyclobuten (VIII)* und 1.4 g (5.2 mMol) *2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan (X)* wird auf 100–105° erwärmt, wobei allmählich Entfärbung eintritt. Die erstarrte Schmelze wird mit wenig Äther angerieben, die fast völlig reinen Kristalle

¹⁵⁾ E. M. FERRY und L. EICHELBERGER, J. Amer. chem. Soc. 47, 1067 [1925].

werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 1.7 g (86% d. Th.) XI. Aus Chloroform/Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 184°.

$C_{24}H_{18}Cl_2O$ (393.3) Ber. C 73.29 H 4.61 Cl 18.03 Gef. C 73.06 H 4.60 Cl 17.99

IR-Spektrum (KBr): 644s, 700ss, 748ss, 760s, 988s, 1195m, 1312s, 1458ms, 1505m, 1610mw, 2980w, 2993w, 3035m, 3070m, 3095/cm w.

UV-Spektrum (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) 247 (2.82), 252 (2.92), 258 (3.02) 264.5 (3.04), 272 m μ (2.88).

Addukt aus 1.4-Dichlor-butadien (VII) mit 2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan (X): Ein Gemisch von 0.61 g (5 mMol) VII und 1.4 g (5.2 mMol) X wird 2 Stdn. auf 110° (Temperatur der Schmelze) erwärmt. Aus der erstarrten glasigen Schmelze scheiden sich nach Anreiben mit Äther 1.0 g Kristalle aus. Aus Äthanol/Chloroform Schmp. 194°; Ausb. 52%.

$C_{24}H_{18}Cl_2O$ (393.3) Ber. C 73.29 H 4.61 Cl 18.03 Gef. C 73.10 H 4.75 Cl 17.96

UV-Spektrum (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) 247 (2.69), 254 (2.82), 258 (2.96), 264 (2.96), 271 m μ (2.68).

Bei 10stdg. Schütteln einer äther. Lösung von VII mit 0.5-proz. Lithium- oder Natrium-amalgam bei Raumtemperatur wird VII unverändert wiedergewonnen.

cis-1.2-Dichlor-3.8-diphenyl-1.2-dihydro-cyclobut[b]naphthalin (XII): 1.0 g (2.55 mMol) XI werden mit einem Gemisch von 15 ccm Acetanhydrid und 1 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. zum Sieden erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich XII praktisch rein aus. Ausb. 0.9 g (94.5%); farblose Kristalle mit Schmp. 203° (aus Eisessig/Methanol).

$C_{24}H_{16}Cl_2$ (375.3) Ber. C 76.80 H 4.29 Cl 18.90 Gef. C 76.74 H 4.50 Cl 18.69

IR-Spektrum (KBr): 612m, 629m, 661s, 705ss, 752s, 775ss, 979ms, 1030ms, 1226s, 1375m, 1451m, 1500m, 1602m, 2960w, 3033m, 3065m, 3095/cm w.

1.4.5.8-Tetraphenyl-5.8-epoxy-5.4b.8.a-tetrahydro-2.3; 6.7-dibenzo-biphenylen (XV): 0.375 g (1 mMol) Dichlorverbindung XII und 0.278 g (1 mMol) X werden in einer Glasstöpselflasche in 30 ccm absol. Äther mit 30 g 0.5-proz. Lithiumamalgam versetzt und 12 Stdn. geschüttelt. Der schwerlösliche Niederschlag wird durch Zugabe von 30 ccm Benzol in Lösung gebracht und die filtrierte Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit 0.1 g Maleinsäureanhydrid versetzt, einige Minuten auf 40° erwärmt und eingedampft. Der Rückstand wird 15 Min. mit 50 ccm 5-proz. Kalilauge in Methanol gekocht und, nach Eindampfen der Lösung i. Vak., mit 100 ccm lauwarmem Wasser versetzt und filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 250–251°. Ausb. 0.4 g (70% d. Th.) XV. Keine Schmp.-Depression mit einem auf anderem Wege¹⁴⁾ erhaltenen Präparat.

$C_{44}H_{30}O$ (574.7) Ber. C 91.95 H 5.25 Gef. C 91.11 H 5.37

Die IR-Spektren der beiden Präparate stimmen überein.

3.8-Diphenyl-3.8-epoxy-2a.3.8.8a-tetrahydro-cyclobut[b]naphthalin (XIV): 0.2 g (0.51 mMol) XI, 30 g 0.5-proz. Natriumamalgam und 30 ccm absol. Äther werden in einer Glasstöpselflasche 80 Stdn. geschüttelt. (Bei Verwendung von 0.5-proz. Lithiumamalgam ist die Reaktion nach 12 Stdn. beendet.) Die vom Quecksilberschlamm filtrierte Lösung wird mit Wasser gewaschen und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand liefert aus Äthanol 0.15 g (91% d. Th.) XIV; Schmp. 127.5°.

$C_{24}H_{18}O$ (322.4) Ber. C 89.41 H 5.63 Gef. C 89.65 H 5.75

IR-Spektrum (KBr): 700ss, 710ss, 756ss, 835ss, 990s 1029s, 1178m, 1312s, 1462m, 1507m, 1610m, 2952ms, 2962m, 3032ms, 3049s, 3070m, 3090w, 3122/cm w.

UV-Spektrum (Cyclohexan): λ_{\max} (log ϵ) 247 (2.74), 252.5 (2.89), 258 (3.02), 265 (3.06), 272 m μ (2.91).

3.8-Diphenyl-3.8-epoxy-1.2.2a.3.8.8a-hexahydro-cyclobut[b]naphthalin (XIII) und 3.8-Diphenyl-1.2-dihydro-cyclobut[b]naphthalin (XVI): 50 mg (0.155 mMol) XIV werden, in 5 ccm Essigester gelöst, mit 5-proz. Pd/Kohle hydriert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels scheidet sich XIII kristallin aus; Rohausb. 45 mg (90% d. Th.). Beim Umkristallisieren aus Methanol (unter Zugabe von 1-proz. Salzsäure) scheidet sich bald XVI praktisch rein aus. Farblose Kristalle vom Schmp. 202°; Ausb. 30 mg (64% d. Th.). Die erhaltene Substanz ist mit einem früher dargestellten Präparat¹⁴⁾ identisch (IR-Spektren, Schmp. und Misch-Schmp.).

UV-Spektrum (Cyclohexan): λ_{\max} (log ϵ) 232 (4.65), 239 (4.61), 308 m μ (4.19).

1.4.5.8-Tetraphenyl-1.4.5.8-diepoxy-1.4.4a.4b.5.8.8a.8b-octahydro-2.3; 6.7-dibenzo-biphenylen (XVII): Ein Gemisch von 0.16 g (0.5 mMol) XIV und 0.14 g (0.52 mMol) X wird auf 120° erwärmt. Nach wenigen Minuten tritt Entfärbung ein, und es scheiden sich farblose Kristalle aus, die mit Äther gewaschen werden. Ausb. 0.2 g (68% d. Th.) XVII, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Schmp. > 350°; es wird in rohem Zustand analysiert.

C₄₄H₃₂O₂ (592.7) Ber. C 89.16 H 5.44 Gef. C 88.88 H 5.53

XVII aus cis-3.4-Dichlor-cyclobuten (VIII): 1.23 g (10 mMol) VIII und 2.7 g (10 mMol) X werden in einer Glasstöpselflasche, in 80 ccm absol. Äther gelöst, mit 120 g 0.5-proz. Lithium-amalgam 20 Stdn. geschüttelt und wie oben aufgearbeitet. Das erhaltene Präparat (0.4 g = 6.8% d. Th.) erwies sich mit der vorstehenden Verbindung XVII identisch.

1.4.5.8-Tetraphenyl-2.3; 6.7-dibenzo-biphenylen (XVIII): 0.2 g (0.335 mMol) XVII werden mit einem Gemisch von 15 ccm Acetanhydrid und 1 ccm konz. Salzsäure 12 Stdn. zum Sieden erwärmt. Man erhält 0.15 g (80% d. Th.) XVIII in orangegelben Kristallen; Schmp. > 350° (aus Benzylalkohol/Methanol).

C₄₄H₂₈ (556.5) Ber. C 94.93 H 5.07 Gef. C 94.87 H 5.21

IR- und UV-Spektrum stimmen mit den Spektren des früher beschriebenen Präparats¹⁴⁾ überein.