

MARGARETE AVRAM, ILIE G. DINULESCU, ELISE MARICA,
GEORG MATEESCU, ELVIRA SLIAM und COSTIN D. NENITZESCU

Untersuchungen in der Cyclobutanreihe, XII¹⁾

Zwei stereoisomere Dimere des Cyclobutadiens

Aus dem Chemischen Institut der Akademie der R.V. R., Bukarest

(Eingegangen am 6. August 1963)

Bei Eliminierung des Chlors aus *cis*-3.4-Dichlor-cyclobuten mittels Natriumamalgam in äther. Lösung entsteht das *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien-(3.7) (I), identisch mit dem früher aus 1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan erhaltenen Produkt. Bei ähnlicher Behandlung mit Lithiumamalgam bildet sich überwiegend das isomere *anti*-Tricyclooctadien (II). Die Ozonspaltung und einige Derivate dieser Kohlenwasserstoffe werden beschrieben.

Bei der Behandlung von 1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan mit Lithiumamalgam in äther. Lösung²⁾ entsteht mit mäßiger Ausbeute ein Kohlenwasserstoff (I), der über den Silbernitratkomplex mit der Bruttoformel $C_8H_8 \cdot AgNO_3$ gereinigt wurde und auf Grund massenspektrometrischer Messungen als ein Dimeres (C_8H_8) des Cyclobutadiens, und zwar als Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien-(3.7) angesehen wurde³⁾. Bei der Darstellung von I bildet sich in geringer Menge auch eine flüchtige, leicht zersetzliche organische Quecksilberverbindung²⁾, die nicht rein erhältlich war. Sie wurde erst als Zwischenprodukt bei der Bildung von I angesehen, ist aber später als Nebenprodukt dieser Reaktion erkannt worden.

Nach Auffindung einer verhältnismäßig ergiebigen Methode für die Darstellung von *cis*-3.4-Dichlor-cyclobuten¹⁾ lag es auf der Hand, diese Verbindung als Ausgangsstoff für den Kohlenwasserstoff C_8H_8 zu verwenden. Behandlung des *cis*-3.4-Dichlor-cyclobutens in äther. Lösung mit *Lithiumamalgam* führt zu einem Kohlenwasserstoff C_8H_8 (II), der nach IR-Spektrum und Verhalten gegenüber Silbernitrat von dem aus Tetrabromcyclobutan erhaltenen Kohlenwasserstoff deutlich verschieden ist. Wird das *cis*-3.4-Dichlor-cyclobuten dagegen unter ähnlichen Bedingungen mit *Natriumamalgam* behandelt, so entsteht derselbe Kohlenwasserstoff I wie aus Tetrabromcyclobutan. Beide Produkte enthalten kleine Mengen Cyclooctatetraen, außerdem weist II einen geringen Gehalt an I auf. Der Kohlenwasserstoff II wurde durch Überführung in das Tetrabromid und Abspaltung des Broms rein erhalten; der Kohlenwasserstoff I konnte gaschromatographisch gereinigt werden.

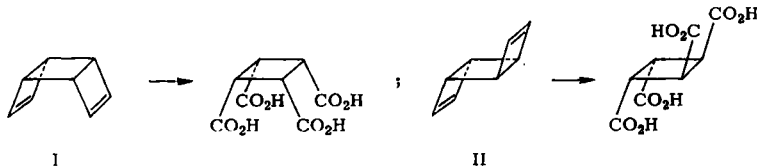
I (sowohl das aus Dichlorcyclobuten als auch das aus Tetrabromcyclobutan stammende Präparat) ergab bei der Ozonspaltung die *all-cis*-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4), nach Überführung in den Tetramethylester mit einem authentischen Prä-

¹⁾ XI. Mitteil. M. AVRAM, E. MARICA, I. G. DINULESCU, M. FĂRCAȘIU, M. ELIAN, G. MATEESCU und C. D. NENITZESCU, Chem. Ber. **97**, 372 [1964], vorstehend.

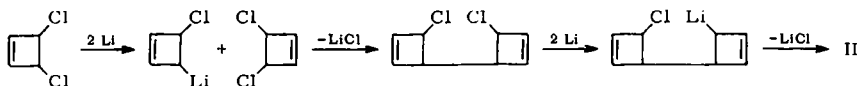
²⁾ M. AVRAM, E. MARICA und C. D. NENITZESCU, Chem. Ber. **92**, 1088 [1959].

³⁾ M. AVRAM, G. MATEESCU, I. G. DINULESCU, E. MARICA und C. D. NENITZESCU, Tetrahedron Letters [London] Nr. 1, 21 [1961].

parat⁴⁾ identisch befunden. Damit ist für I die *syn*-Konfiguration bewiesen. II liefert bei der Ozonspaltung die *cis-trans-trans*-Cyclobutan-tetracarbonsäure, identisch mit der aus Dibenzotricyclooctadien⁵⁾ durch Ozonspaltung nach G. W. GRIFFIN und D. F. VEBER⁶⁾ dargestellten Tetracarbonsäure. Die Kohlenwasserstoffe I und II sind somit die niedrigeren Homologen der *syn*- und *anti*-Octamethyltricyclooctadiene von CRIGEE und Mitarbb.⁷⁾:



Über den merkwürdigen Unterschied im Verhalten des *cis*-3,4-Dichlor-cyclobutens gegenüber Lithium- und Natriumamalgam können vorläufig nur Vermutungen ausgesprochen werden. Es ist z. B. denkbar, daß I über das Cyclobutadien durch Cyclodimerisierung entsteht. Wäre nämlich bei der zu einem Vierring führenden Cyclodimerisierung des Cyclobutadiens eine ähnliche Gesetzmäßigkeit gültig wie die Regel der Häufung der Doppelbindungen bei der Diensynthese, so müßte sich das *syn*-Isomere I bilden. Dagegen würde der Kohlenwasserstoff II eher über eine doppelte Wurtzsche Synthese entstehen:



Das entsprechende Natrium-Chlor-Derivat des Cyclobutens würde vermutlich viel leichter NaCl unter Bildung von Cyclobutadien abspalten. Auch ist die Annahme nicht unrationell, daß die aus Tetrabromcyclobutan und Lithiumamalgam wahrscheinlich intermediär auftretende metallorganische Verbindung $(-\text{CHBr}-\text{CHLi}-)_2$ leichter Alkalihalogenid abspaltet als die oben formulierte Chlor-Lithium-Verbindung, wobei wiederum Cyclobutadien bzw. sein Dimeres I sich bilden würde.

Versuche, das bei der Bildung der Dimeren vermutlich intermediär auftretende Cyclobutadien im Entstehungszustand mit verschiedenen Dienen oder Philodienen abzufangen, blieben bislang erfolglos. In allen Versuchen wurde nur eines der beiden Dimeren isoliert; für das intermediäre Auftreten des monomeren Cyclobutadiens liegt bis heute kein sicherer Beweis vor⁸⁾.

⁴⁾ G. W. GRIFFIN und D. F. VEBER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6417 [1960]. Für die Überlassung von *all-cis*-Cyclobutan-tetracarbonsäure-tetramethylester und dessen IR-Spektrum danken wir Herrn Prof. GRIFFIN herzlichst.

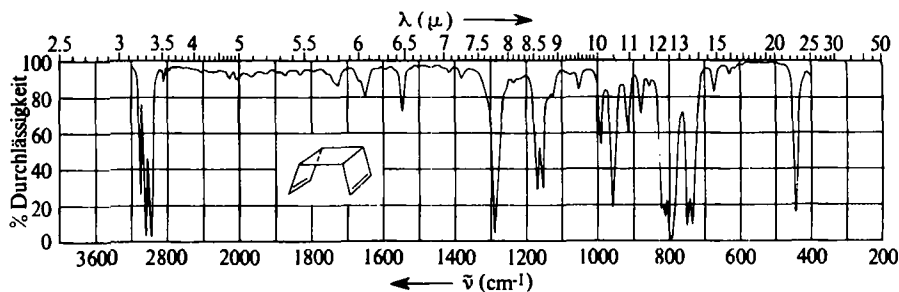
⁵⁾ M. AVRAM, D. DINU und C. D. NENITZESCU, Chem. and Ind. **1959**, 257.

⁶⁾ Chem. and Ind. **1961**, 1162.

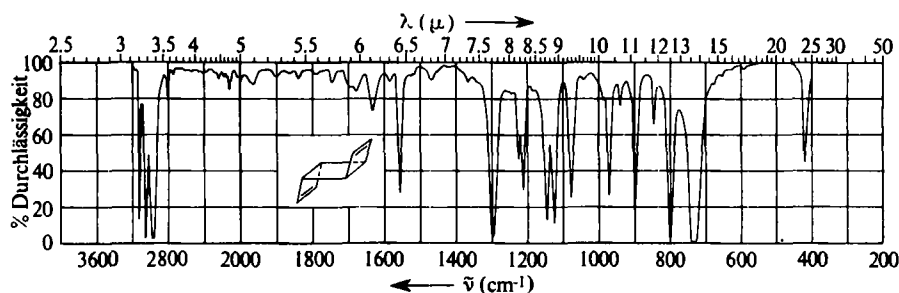
⁷⁾ Siehe den zusammenfassenden Bericht, Angew. Chem. **74**, 703 [1962].

⁸⁾ Bei der massenspektrometrischen Untersuchung des *syn*-Dimeren I sind, neben den Massen 104 (C_8H_8) und 103, in etwa gleicher Menge auch Bruchstücke mit den Massen 52 (C_4H_4) und 51 beobachtet worden³⁾. Es ist indessen festgestellt worden, daß die Massen 52, 51 und 50 auch in den Massenspektren von Cyclooctatetraen, Benzol und von verschiedenen substituierten Benzolen in erheblichen Mengen vorkommen. Diese Massen sind also für die Tricyclooctadiene nicht spezifisch. Wir möchten Herrn Dr. F. P. LOSSING, National Research Council, Kanada, unseren besten Dank für die Ausführung dieser Versuche aussprechen.

Die IR-Spektren der *syn*- und *anti*-Tricyclooctadiene (Abbild. 1 und 2) weisen charakteristische Unterschiede auf. Die starke tert. C—H-Valenzschwingungsbande ist bei II (2955–2975/cm) in Vergleich zu I (2965–2985/cm) um etwa 10/cm nach niedrigeren Frequenzen verschoben. Dagegen erscheinen die =C—H- und die C=C-Banden





Abbild. 1. IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm) des *syn*-Tricyclooctadiens I (durch präparative Gaschromatographie gereinigt)



Abbild. 2. IR-Spektrum (Flüssigkeitsfilm) des *anti*-Tricyclooctadiens II

im Spektrum von II bei höheren Frequenzen gegenüber I. Zum Vergleich seien hier auch die entsprechenden Banden des Cyclobutens^{9,10} wiedergegeben; wie zu erwarten verhält sich II dem Cyclobuten ähnlicher als I:

| |  |  | C=C |
|----------------------------------|---|---|------|
| Cyclobuten | 3048 | 3126 | 1566 |
| <i>anti</i> -Tricyclooctadien II | 3045 | 3115 | 1555 |
| <i>syn</i> -Tricyclooctadien I | 3040 | 3100 | 1545 |

Erhebliche Unterschiede zwischen den Spektren von I und II kommen im Gebiet der C—H-Deformationsschwingungen vor: II weist eine einzige Bande bei 800/cm auf, während bei I drei Banden (795, 812 und 823/cm) vorkommen. Die starken Banden gleicher Intensität und praktisch gleicher Wellenzahl, 1295/cm bei I und 1300/cm

⁹⁾ K. B. WILBERG und B. J. NIST, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1226 [1961].

¹⁰⁾ R. C. LORD und D. G. REA, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2401 [1957].

bei II, rechtfertigen ihre Zuordnung zu C—H-Deformationsschwingungen des mittleren gesättigten Cyclobutanrings. Signifikant unterscheiden sich die Spektren der beiden Isomeren im C—C-Schwingungsgebiet 1100—1200/cm: das Dublett bei 1158—1175/cm in I ist in II nach 1125—1145/cm verschoben (wahrscheinlich Banden von Gerüstschwingungen der in I und II verschieden orientierten Cyclobutenringe.) Außerdem enthält das Spektrum von II ein Dublett mittlerer Stärke bei 1212—1225/cm, das bei I nicht vorkommt. Die Symmetrieverhältnisse in den Molekülen der beiden Kohlenwasserstoffe lassen für I (C_{2v}) eine größere Zahl von Banden erwarten als für das zentrosymmetrische II (C_{2h}). Daß dies nicht zutrifft, ist vielleicht auf eine Abweichung von der idealen Molekül-Gestalt zurückzuführen. Ein Hinweis darauf ergibt sich aus den deutlich unterschiedlichen Intensitäten der C=C-Valenzschwingungen beider Isomeren.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Isomeren zeigen in CS_2 -Lösung zwei gleich intensive Signale neben einem schwachen Signal einer Cyclooctatetraen-Verunreinigung. Die chemischen Verschiebungen der jeweils vier olefinischen und tertiären Protonen der *syn*- und *anti*-konfigurierten Kohlenwasserstoffe gibt Tab. I wieder. Dabei diente das

Tab. I. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der *syn*- und *anti*-Tricyclooctadiene I und II

| Substanz (Lösungsmittel) | olefinische Protonen | tertiäre Protonen |
|---|----------------------|-------------------|
| <i>syn</i> -Tricyclooctadien (in CS_2) | 4.05 | 6.92 |
| <i>anti</i> -Tricyclooctadien (in CS_2) | 3.53 | 7.08 |
| <i>anti</i> -Tricyclooctadien (rein) | 3.51 | 7.05 |

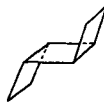
Signal der Cyclooctatetraen-Protonen in CS_2 -Lösung ($\tau = 4.3$) als innerer Standard unter der Annahme, daß dieses Signal in den Lösungen stets an der gleichen Stelle erscheint. Die beobachteten τ -Werte entsprechen den für die vorgeschlagenen Strukturen zu erwartenden *).

Beide Tricyclooctadiene gehen beim Erwärmen über 100° leicht in Cyclooctatetraen über. In *o*-Dichlorbenzollösung bei 140° erwärmt, wandelt sich II nach 20 Min. zu etwa 50%, nach 45 Min. zu 100% in Cyclooctatetraen um. Eine ähnliche thermische Umlagerung erfährt auch I, zum Teil auch während der Destillation.

Bei der Hydrierung an Palladium-Kohle nehmen die Kohlenwasserstoffe I und II je zwei Moll. Wasserstoff auf und gehen in die *syn*- bzw. *anti*-Tricyclooctane (III und IV) über.



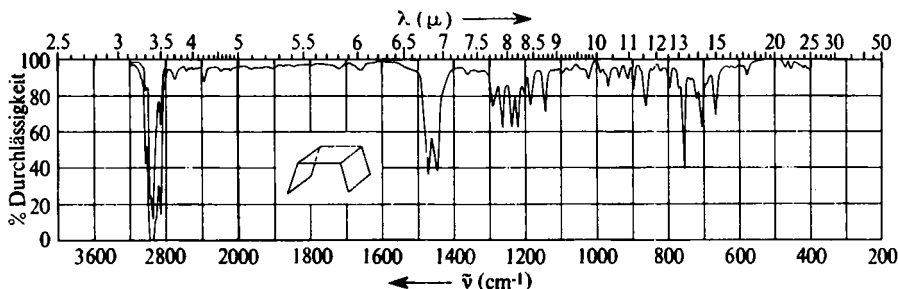
III



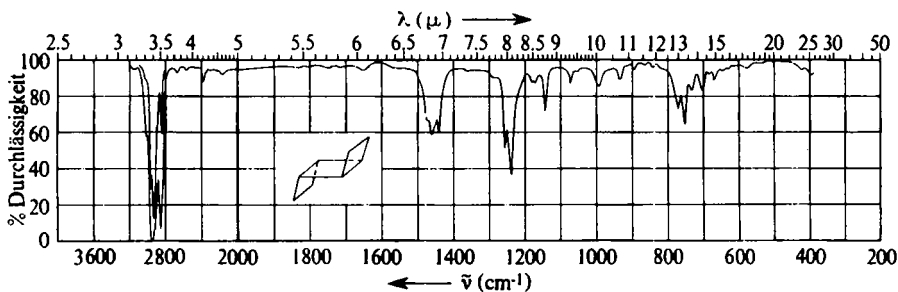
IV

*) Eine ausführliche Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Kohlenwasserstoffe sowie ihrer Komplexe erscheint demnächst an anderer Stelle. Für die Aufnahme dieser Spektren sind wir Herrn Dr. H. P. FRITZ, München, zu großem Dank verpflichtet.

Beim Erwärmen von III und IV auf 150° unter Luftabschluß entsteht neben einem flüssigen Kohlenwasserstoff C_8H_{12} (als $PdCl_2$ -Komplex¹¹⁾ analysiert), als Hauptprodukt ein fester Kohlenwasserstoff, welcher auf Grund von Schmp., Elementaranalyse und Mol.-Gew. als das Dimere $C_{16}H_{24}$ des Cyclooctadiens-(1.5)¹²⁾ erkannt wurde. Es findet also eine ähnliche Aufspaltung des mittleren Cyclobutanringes wie bei I und II statt.



Abbild. 3. IR-Spektrum (als Flüssigkeitsfilm und in CCl_4) von *syn*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan (III)



Abbild. 4. IR-Spektrum (als Flüssigkeitsfilm und in CCl_4) von *anti*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan (IV)

Das *syn*-Tricyclooctadien I bildet mit Brom ein flüssiges Tetrabromid. Daneben bildet sich in geringer Menge ein kristallines Hexabromid, entstanden wahrscheinlich durch Aufspaltung einer C—C-Bindung in einem der Cyclobutanringe. Das *anti*-Tricyclooctadien II bildet ein kristallisiertes Tetrabromid. Dieses erleidet beim Erwärmen auf 130 – 140° eine Umlagerung in eine ebenfalls kristallisierte, isomere Verbindung. Diese Substanz ist gegenüber Ozon beständig. Beide Tricyclooctadiene bilden mit je zwei Moll. 2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan verschiedene, kristallisierte Addukte.

11) J. CHATT, L. M. VALLARINO und L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] 1957, 3413.

12) K. ZIEGLER, H. SAUER, L. BRUNS, H. FROITZHEIM-KÜHLHORN und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. 589, 122 [1954]; R. WILLSTÄTTER, H. VERAGUTH, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 1957, [1905]; 40, 957 [1907].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die gaschromatographischen Bestimmungen wurden von Frau MALVINA FÄRÇAŞIU ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem UR 10-Jena Doppelstrahlspektrophotometer aufgenommen.

syn-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien-(3.7) (I): In die Lösung von 3.6 g (0.03 Mol) 3.4-Dichlorcyclobuten in 150 ccm absol. Äther gibt man 360 g 0.5-proz. Natriumamalgam und schüttelt bei Raumtemperatur 40 Stdn. intensiv. Die Ätherlösung wird dekantiert, der Quecksilberschlamm 2 mal mit je 50 ccm Äther gewaschen und die vereinigten Ätherauszüge mit Wasserdampf destilliert. Die vereinigten äther. Lösungen von zwei Versuchen werden mit 10 ccm gesätt. Silbernitratlösung geschüttelt, wobei sich 6.0–6.6 g (46–51% d. Th.) Silbernitratkomplex abscheiden; Schmp. 138–140°. Das IR-Spektrum einer aus Äthanol umkristallisierten Probe war identisch mit dem aus 1.2.3.4-Tetrabromcyclobutan erhaltenen Produkt 2, 1³⁾.

10 g Silbernitratkomplex werden 10 Min. mit 30 ccm gesätt. Natriumchloridlösung von 0° geschüttelt, das ausgeschiedene Öl sodann mit Wasserdampf destilliert; Ausb. 1.5–1.6 g (65–69% d. Th.) I. Das Rohprodukt enthält als einzige gaschromatographisch bestimmbare Verunreinigung 5–8% Cyclooctatetraen. Bei der Destillation (Sdp.₄₀ 45°) sinkt der Cyclooctatetraengehalt auf 2–3%.

C₈H₈ (104.1) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.41 H 7.98

anti-Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octadien-(3.7) (II): Der Lösung von 6.15 g (0.05 Mol) 3.4-Dichlorcyclobuten in 60 ccm absol. Äther setzt man 150 g 0.5-proz. Lithiumamalgam zu und schüttelt bei Raumtemperatur 8–10 Stdn. intensiv. Während der ersten Stde. wird die Reaktion durch schwache Kühlung gemäßigt. Nach Dekantieren der äther. Schicht wäscht man den Quecksilberschlamm 2 mal mit Äther und destilliert die vereinigten Ätherlösungen mit Wasserdampf. Die erhaltene äther. Lösung wird mit 10 ccm gesätt. Silbernitratlösung geschüttelt, wobei sich 6.1 g (55% d. Th.) Silbernitratkomplex abscheiden; Schmp. 148–152°. Aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 152°.

25 g Silbernitratkomplex schüttelt man 10 Min. mit 50 ccm gesätt. Natriumchloridlösung von 0° und destilliert das ausgeschiedene Öl mit Wasserdampf. Das Rohprodukt, 3.0 g (51% d. Th.) II, enthält als gaschromatographisch bestimmbare Verunreinigungen 5–8% *syn*-Tricyclooctadien I und 4–5% Cyclooctatetraen. Durch fraktionierte Destillation über eine Kolonne werden I weitgehend und das Cyclooctatetraen fast vollkommen entfernt (das Präparat wird farblos); Sdp.₄₀ 40°; Schmp. ca. –15°.

C₈H₈ (104.1) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.22 H 7.98

Über die Reinigung von II über sein Tetrabromderivat s. unten (S. 388 ff.).

Ozonspaltung des syn-Tricyclooctadiens I; all-cis-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetramethylester: 0.1 g I in 10 ccm 90-proz. Essigsäure werden bei Raumtemperatur 8 Stdn. mit Ozon (15 l/Stde., 2.5% O₃) behandelt. Danach versetzt man mit 3 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxid, beläßt 36 Stdn. bei Raumtemperatur und engt die Lösung i. Vak. ein. Der erhaltene Rückstand wird, in 5 ccm Methanol gelöst, mit Diazomethan verestert. Die ausgeschiedenen Kristalle werden aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 0.22 g (77% d. Th.) *all-cis-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetramethylester* vom Schmp. 202°. Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat⁴⁾ zeigte keine Depression; die IR-Spektren stimmten überein.

IR-Spektrum (KBr): 2990m, 2950m, 2845w, 1745ss, 1440m, 1350s, 1230s, 1210ss, 1180ss, 1120m, 1075m, 960m, 835m, 780m, 630w, 460/cm w.

¹³⁾ H. P. FRITZ, J. F. W. MCOMIE und N. SHEPPARD, Tetrahedron Letters [London] Nr. 26, 35 [1960].

Ozonspaltung des anti-Tricyclooctadiens II; cis-trans-trans-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetramethylester: 0.16 g *II* in 10 ccm 90-proz. Essigsäure werden nach der angegebenen Vorschrift in *cis-trans-trans-Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)-tetramethylester* übergeführt. Ausb. 0.38 (85% d. Th.) Kristalle; Schmp. 138° (roh). Aus Benzol Schmp. 147°; der Misch-Schmp. mit dem aus *anti-Dibenzotricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octadien-(3.7)* erhaltenen Tetramethylester^{5,6} war ohne Depression; die IR-Spektren stimmten überein.

$C_{12}H_{16}O_8$ (288.2) Ber. C 50.00 H 5.59 Gef. C 49.38 H 5.59

IR-Spektrum (KBr): 3020 w, 3000 w, 2938 w, 2968 m, 1755—1725 ss, 1460 sh, 1448 s, 1390 m, 1305 ss, 1240 s, 1212 ss, 1175 s, 1135 m, 1058 w, 1030 s, 1008 w, 955 m, 852 m, 825 m, 597 w, 530/cm w.

anti-Tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octan (IV): 2.1 g (20 mMol) *II* werden in 10 ccm Methanol gelöst und nach Zusatz von 0.5 g 30-proz. Pd-C hydriert. Nach Aufnahme von 960 ccm Wasserstoff (1.5 Stdn.) kommt die Absorption zum Stillstand. Sdp.₃₀ 53°.

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.80 H 11.18 Gef. C 88.44 H 11.19

Thermische Umlagerung von IV: 0.9 g (8.3 mMol) *IV* wurden in einem kleinen Rohr unter Argon eingeschmolzen und in einem durchsichtigen Bad auf 150° erwärmt. Nach 15 Min. begann sich die Flüssigkeit zu trüben; nach 8—10 Stdn. erstarrte sie zu einer Masse. Die flüchtigen, campherähnlich riechenden Kristalle wurden auf Ton gepreßt, mit Methanol gewaschen und aus Tetrahydrofuran umkristallisiert; Schmp. (zugeschmolzene Kapillare) 121°; Ausb. 0.35 g (39% d. Th.).

$C_{16}H_{24}$ (216.4) Ber. C 88.80 H 11.18 Gef. C 88.54 H 11.30 Mol.-Gew. (RAST) 223

Aus dem Vorlauf der Destillation wurde durch Behandlung mit Benzonnitril/Palladiumchlorid ein gelber Komplex, Schmp. 205—210° (Zers.) (aus Eisessig, erhalten¹¹).

$C_8H_{12}Cl_2Pd$ (285.8) Ber. C 33.62 H 4.23 Cl 24.81 Gef. C 33.78 H 4.15 Cl 24.30

syn-Tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octan (III): Das *syn-Tricyclooctadien I* wird ähnlich wie *II* hydriert.

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.80 H 11.18 Gef. C 88.46 H 11.58

Bei der thermischen Umlagerung von *III* entsteht dasselbe Produkt (Schmp. und IR-Spektrum) wie aus *IV*, jedoch zu 12.5%.

3.4.7.8-Tetrabrom-syn-tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octan: 0.5 g (5 mMol) *I* in 10 ccm Methylenchlorid werden bei 0° mit einer Lösung von 0.5 ccm (10 mMol) *Brom* in 20 ccm Methylenchlorid versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck hinterbleibt eine viskose schwach gefärbte Flüssigkeit (1.6 g; 77%). Zur Analyse wurde das Rohprodukt verwendet.

$C_8H_8Br_4$ (423.8) Ber. C 22.67 H 1.90 Br 75.43 Gef. C 20.59 H 1.77 Br 77.46

Nach längerem Aufbewahren im Kühlschrank scheiden sich 30 mg Kristalle eines Hexabromids ab; Schmp. 168° (aus Methanol).

$C_8H_8Br_6$ (583.6) Ber. C 16.46 H 1.38 Br 82.16 Gef. C 16.37 H 1.58 Br 81.78

3.4.7.8-Tetrabrom-anti-tricyclo[4.2.0.0^{2.5}]octan: 1.0 g (0.01 Mol) *II* in 20 ccm Methylenchlorid werden bei 0° mit einer Lösung von 1 ccm (0.02 Mol) *Brom* in 20 ccm Methylenchlorid versetzt. Das schwerlösliche *Tetrabromid* scheidet sich kristallin aus, nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck 4 g (94% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 172° (aus Heptan).

$C_8H_8Br_4$ (423.8) Ber. C 22.67 H 1.90 Br 75.43 Gef. C 22.46 H 1.94 Br 75.60

IR-Spektrum (KBr): 2998 m, 2975—2985 m, 1300 m, 1265 s, 1238 s, 1220 s, 1178 s, 1760 m, 1134 w, 1115 w, 1048—1034 w, 930 s, 818 ss, 685 s, 570/cm s.

anti-Tricyclo[4.2.0.0²⁻⁵]octadien-(3.7) (II): 10.6 g (0.025 Mol) des vorstehenden *Tetrabromids* werden in einer Glasstöpselflasche in 100 ccm absol. Äther gelöst, mit 200 g 0.5-proz. *Lithiumamalgam* versetzt und 10 Stdn. intensiv geschüttelt. Nach Dekantieren der Ätherschicht wäscht man den Quecksilberschlamm 2 mal mit Äther. Die vereinigten äther. Auszüge wäscht man 2 mal mit je 10 ccm kaltem Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Beim Schütteln der Ätherlösung mit 10 ccm gesätt. *Silbernitrat*lösung scheiden sich 8.8 g (80% d. Th.) Silbernitratkomplex ab. Die übliche Aufarbeitung liefert 1.08 g (52% d. Th.) reines *anti-Tricyclo[4.2.0.0²⁻⁵]octadien-(3.7) (II)*.

Thermische Umlagerung von 3.4.7.8-Tetrabrom-anti-tricyclo[4.2.0.0²⁻⁵]octan: 4.2 g (0.01 Mol) in 20 ccm Monochlorbenzol werden 2 Stdn. auf 130–140° erwärmt. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit 1 ccm Methanol versetzt. Farblose Kristalle aus Heptan oder Essigsäure; Schmp. 136–137°; Ausb. 3.1 g (77.5% d. Th.).

$C_8H_8Br_4$ (423.8) Ber. C 22.67 H 1.90 Br 75.43 Gef. C 22.66 H 2.16 Br 76.26

Die Substanz bleibt unverändert nach 10stdg. Behandlung mit O_3 in 90-proz. Essigsäure.

Addukt aus II und 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran: 1.2 g (2.85 mMol) des *anti-Tetrabromids* und 1.6 g (6 mMol) *2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan* werden in einer Glasstöpselflasche in 30 ccm absol. Äther gelöst, mit 30 g 0.5-proz. *Lithiumamalgam* versetzt und 16 Stdn. geschüttelt. Der Niederschlag wird durch Zugabe von 50 ccm Benzol in Lösung gebracht, die filtrierte Lösung mit Wasser gewaschen, mit 0.5 g Maleinsäureanhydrid versetzt, einige Minuten auf 40° erwärmt und eingedampft. Der Rückstand wird 15 Min. mit 50 ccm 5-proz. methanol. Kalilauge gekocht, nach Eindampfen der Lösung i. Vak. mit Wasser versetzt, filtriert und gewaschen. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird in Chloroform über Aluminiumoxid chromatographiert. Farblose Kristalle, Schmp. 252°; Ausb. 0.8 g (43% d. Th.).

$C_{48}H_{36}O_2$ (644.7) Ber. C 89.41 H 5.63 Gef. C 89.13 H 5.44

IR-Spektrum (KBr): 3070 m, 3038 m, 3026 m, 1612 w, 1508 w, 762 m, 748 s, 703/cm s (aromatische Banden); 2963 s–2950/cm ms (C–H-Valenzschwingungsbanden des gespannten Cyclobutanringes).

Addukt aus I und 2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan: 2 g (5.4 mMol) *1.2.3.4-Tetrabrom-cyclobutan*²⁾, 1.5 g (5.6 mMol) *2.5-Diphenyl-3.4-benzo-furan*, 35 g 0.5-proz. *Lithiumamalgam* und 50 ccm absol. Äther werden wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet. Rohausb. 0.4 g. Nach Umkristallisieren aus Eisessig 0.1 g (6% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 288–290°.

$C_{48}H_{36}O_2$ (644.7) Ber. C 89.41 H 5.63 Gef. C 89.47 H 5.75

IR-Spektrum (KBr): 3070 m, 3032 m, 1608 w, 1505 w, 760 sh, 750 ss, 702/cm ss (aromatische Banden); 2960/cm s (gesättigte C–H-Valenzschwingung).