

soweit ab, daß die Temperatur der siedenden Lösung 195° erreicht (Thermometer in der Flüssigkeit!) und erhitzt bei dieser Temperatur weitere 15 Stdn. unter Rückfluß. Beim Abkühlen erstarrt der Kolbeninhalt. Durch Zugabe von 150 ccm Wasser bringt man alles in Lösung und säuert mit konz. Salzsäure an, wobei sich die Säure als dunkles Öl abscheidet. Man schüttelt dreimal mit je 100 ccm Äther aus und trocknet den Ätherextrakt mit frisch geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man 19.1 g (95.0% d.Th.) der rohen Säure, die zur Identifizierung und Reinigung in den Dimethylester übergeführt werden kann.

γ -Methyl-azelainsäure-dimethylester: Zu 17.0 g der rohen γ -Methyl-azelainsäure gibt man 40 ccm absol. Methanol und 4 ccm konz. Schwefelsäure. Nach 3stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflußkühler läßt man erkalten, destilliert den größten Teil des Methanols i. Vak. ab und gießt den Rückstand auf fein zerstoßenes Eis. Der sich abscheidende Ester wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert und mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers destilliert man den Ester i. Vak. Ausb. 13 g (66.5% d.Th.); Sdp.₁₆ 158°.

$C_{12}H_{22}O_4$ (230.3) Ber. C 62.58 H 9.63 Gef. C 62.59 H 9.66

γ -Allyl-azelainsäure (V): Durchführung der Verseifung und Reduktion wie in vorstehendem Beispiel. Reduktionsansatz: 20 g gepulvertes Natriumhydroxyd in 150 ccm Diäthylenglykol, 12.5 ccm 85-proz. Hydrazin, 25.1 g (0.1 Mol) des Esters III oder 29.8 g (0.1 Mol) des Esters IV.

Nach dem Abkühlen löst man den erstarrten Kolbeninhalt durch Zugabe von 150 ccm Wasser und säuert mit konz. Salzsäure an. Man schüttelt dreimal mit je 100 ccm Äther aus und trocknet die äther. Schicht mit frisch geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt die rohe γ -Allyl-azelainsäure als Öl in etwa 93-proz. Ausbeute zurück. Die Säure wird zur Identifizierung und Reinigung in den Dimethylester überführt.

γ -Allyl-azelainsäure-dimethylester: 20 g der rohen γ -Allyl-azelainsäure werden in 60 ccm absol. Methanol gelöst und tropfenweise mit 6 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Man erhitzt darauf das Gemisch 4 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad und destilliert nach dem Erkalten den größten Teil des Methanols i. Vak. ab. Der Rückstand wird dann auf fein zerstoßenes Eis gegossen und der ausgeschiedene Ester in Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers destilliert man den Rückstand i. Vak. Ausb.: 13.7 g (61% d.Th.); Sdp.₁₃ 174°.

$C_{14}H_{24}O_4$ (256.3) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.74 H 9.53

155. Philip S. Bailey: Notiz über die Ozonisierung von 1.2-Diphenylinden*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]

(Eingegangen am 3. Mai 1954)

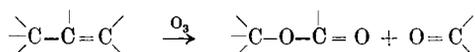
Die Literaturangabe, nach der 1.2-Diphenylinden bei der Ozonisierung in anomaler Reaktion *o*-Benzoyl-benzoin liefert, hat sich als irrtümlich erwiesen; es bildet vielmehr das normale Ozonid.

1929 ozonisierten A. G. Banus und F. Calvet¹⁾ 1.2-Diphenylinden (I) in Eisessiglösung in der Absicht, dabei *o*-Benzoyl-desoxybenzoin (V) zu gewinnen. Sie erhielten jedoch ein bei 121–123° schmelzendes Reaktionspro-

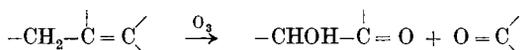
*) V. Mitteil. über den Verlauf der Ozonspaltung; IV. Mitteil.: R. Criegee, G. Blust u. H. Zinke, B. 87, 766 [1954]. ¹⁾ An. Soc. españ. Fisica Quim. 27, 49 [1929].

dukt, das ein Sauerstoffatom mehr besaß und das sie daher als *o*-Benzoylbenzoin (II) formulierten. Als Begründung für diese Formulierung gaben sie die Bildung eines Mono-phenylhydrazons und eines Dioxims sowie die Oxydierbarkeit mit Permanganat zu *o*-Benzoylbenzil (IV) an.

Die Bildung von *o*-Benzoylbenzoin (II) aus Diphenylinden würde eine neue Art der „anormalen Ozonisierung“ bedeuten. Unter diesem Ausdruck versteht man die Erscheinung, daß bei Ozonisierungen öfters nicht nur die Doppelbindung oxydativ aufgeht, sondern sich außerdem das dritte Sauerstoffatom des Ozonmoleküls zwischen zwei der Doppelbindung benachbarte, einfach gebundene C-Atome schiebt²⁾:

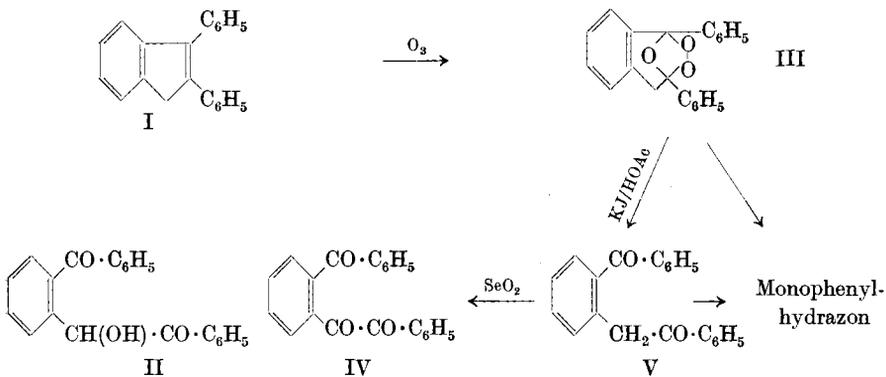


Im vorliegenden Fall würde aber das dritte O-Atom zur Oxydation einer der Doppelbindung benachbarten $-\text{CH}_2-$ in eine $-\text{CHOH}-$ Gruppe dienen:



Die Ungewöhnlichkeit einer solchen Reaktion legte eine Nachprüfung nahe.

Die Substanz von Banus und Calvet konnte bei der Ozonisierung von I sowohl in Eisessig wie in Cyclohexanlösung leicht in guter Ausbeute erhalten werden. Sie besitzt aber nicht die Struktur eines Oxy-diketons (II), sondern stellt das (mit diesem isomere) normale monomere Ozonid III des Diphenylindens dar.



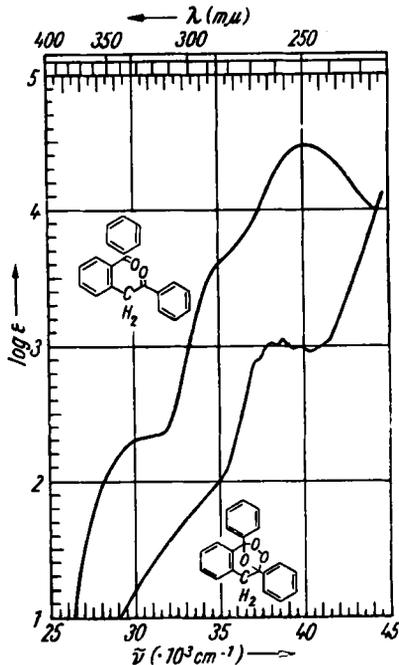
Die Verbindung setzt aus Natriumjodid-Eisessig schnell Jod in Freiheit und liefert dabei das noch unbekannte *o*-Benzoyl-desoxybenzoin (V), Schmp. 67–68°, das auch durch katalytische Hydrierung gewonnen werden kann.

Es wurde einerseits als Monophenylhydrazone (Schmp. 141–143°) charakterisiert, andererseits durch Oxydation mit Selenioxyd in das schon bekannte gelbe *o*-Benzoylbenzil (IV) verwandelt. Das Phenylhydrazone ist mit dem von den spanischen Autoren aus dem Ozonid gewonnenen identisch. Hierbei muß das Phenylhydrazin zunächst das

²⁾ Zusammenfassung: J. E. Leffler, Chem. Rev. 45, 385 [1949].

Ozonid zum Diketon reduziert und dann dieses in das Mono-phenylhydrazon verwandelt haben³⁾.

Auch das UV-Spektrum (s. Abbild.) des Ozonisierungsproduktes stimmt mit der Formulierung III überein. Eine Carbylbande ist nicht vorhanden. Dagegen ähnelt der Kurvenzug in seinem unteren Teil durchaus dem der früher von Ozoniden aufgenommenen Spektren⁴⁾.



Abbild. UV-Spektrum des Ozonids des 1,2-Diphenyl-indens

Die Tatsache, daß Diphenyl-inden (I) ein stabiles, monomeres Ozonid bildet, stimmt mit der früher aufgestellten Regel⁵⁾ überein, daß Ketozonide sich nur aus solchen Olefinen bilden, die die Doppelbindung in einem Fünf-Ring enthalten. Die Stabilität des Ozonids steht im Gegensatz zu der Instabilität der Ozonide disubstituierter Indenone⁶⁾. Bei diesen ist also, wie schon früher vermutet, die Nachbarschaft der Ketogruppe zur Ozonidgruppierung die Ursache der so leicht eintretenden Umlagerungen.

Bemerkenswert ist schließlich noch, daß sich das Ozonid des Diphenyl-indens auch in Eisessiglösung bildet. Viele andere Olefine geben unter diesen Bedingungen unter Mitwirkung des Lösungsmittels Acetoxyhydroperoxyde⁷⁾.

³⁾ Banus u. Calvet haben von dem Phenylhydrazon nur eine Stickstoff-Bestimmung durchgeführt. Die N-Werte sind aber bei den Phenylhydrazonen von II u. V mit 5,46% und 5,68% kaum verschieden. Ebenso dürfte das von den Autoren beschriebene Dioxim sich in Wirklichkeit von V ableiten.

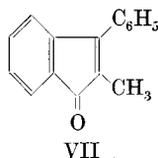
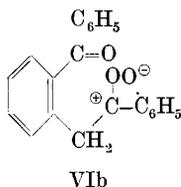
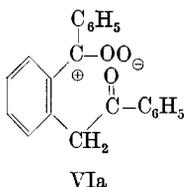
⁴⁾ R. Criegee, G. Blust u. G. Lohaus, *Liebigs Ann. Chem.* **583**, 2 [1953].

⁵⁾ R. Criegee u. G. Lohaus, *Liebigs Ann. Chem.* **583**, 6 [1953].

⁶⁾ R. Criegee, P. de Bruyn u. G. Lohaus, *Liebigs Ann. Chem.* **583**, 19 [1953].

⁷⁾ z.B. R. Criegee u. G. Wenner, *Liebigs Ann. Chem.* **564**, 9 [1949].

Offenbar findet in dem zwitterionischen Zwischenprodukt (VIa oder VIb) infolge besonders günstiger räumlicher Verhältnisse der intramolekulare Ring-schluß zum Ozonid schneller statt als sich die Essigsäure addieren kann.



Auch 2-Methyl-3-phenyl-indenon (VII) gab das Ozonid in Eisessig-lösung⁶.

Die Arbeit wurde ermöglicht durch die Erteilung eines Fulbright Research Award des US State Departments und einjährige Beurlaubung durch die University of Texas, wofür ich beiden Stellen zu Dank verpflichtet bin.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Criegee für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und für zahlreiche Anregungen und Ratschläge bei der Durchführung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

α -Diphenyl-inden (I) wurde entsprechend den Literaturangaben hergestellt¹) und chromatographisch über Aluminiumoxyd gereinigt. Zu den Ozonisierungen wurden fast farblose Kristalle vom Schmp. 108–110° benutzt.

Ozonid von α -Diphenyl-inden (III)

a) Darstellung in Eisessig nach Banus und Calvet: 3 g α -Diphenyl-inden wurden in 50 ccm heißem Eisessig gelöst. Die Lösung wurde auf 15° abgekühlt, worauf sich sehr kleine Kristalle abschieden. Durch diese Mischung wurden 10 l 6-proz. Ozon innerhalb von 40 Min. (doppelte theoret. Menge) geleitet. Nach 30 Min. waren die Kristalle in Lösung gegangen. Durch Reiben an der Gefäßwand schieden sich 1.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 120–122° ab. Nach tropfenweiser Zugabe von Wasser zu dem Filtrat unter Schütteln erhielt man weitere 1.3 g derselben Verbindung (Schmp. 119 bis 121°). Die Ausbeute war 80% im Gegensatz zu 36% (Schmp. 121–123°), wie Banus und Calvet beschrieben. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Methanol 122–123°.

$C_{21}H_{16}O_3$ (316.3) Ber. C 79.73 H 5.10 O 15.17 akt. O 5.1

Gef. C 79.45 H 5.3 O 15.3 akt. O 6.5 Mol.-Gew. (Beckmann) 291

Die Verbindung reagiert langsam, aber stark, mit Natriumjodid in Eisessig und ist gegen Bleitetraacetat völlig stabil. Sie verpufft in der Flamme, ist aber gegen Stoß und Schlag unempfindlich.

b) In Cyclohexan: 2 g α -Diphenyl-inden in 50 ccm Cyclohexan wurden analog dem Eisessig-Ansatz mit 2-proz. Ozon behandelt. Nachdem die Lösung etwas eingengt worden war, schieden sich 1.4 g (64% Ausb.) des Ozonids (Schmp. 119–122°) ab. Keine Erniedrigung mit dem in Eisessig dargestellten Ozonisierungsprodukt.

o-Benzoyl-desoxybenzoin (V)

a) Katalytische Reduktion des Ozonids: 1 g des Ozonids, gelöst in 15 ccm Dioxan, nahm i. Ggw. von Palladiumoxyd auf Calciumcarbonat 80 ccm Wasserstoff auf. Das Dioxan wurde unter vermindertem Druck abgedampft. Der Rückstand wurde in Äthanol kristallin. Ausb. 0.7 g (77%) farblose Kristalle vom Schmp. 65–67°. Umkristallisiert aus Äthanol, Schmp. 67–68°.

$C_{21}H_{16}O_2$ (300.3) Ber. C 83.98 H 5.37 O 10.65 Gef. C 84.11 H 5.39 O 10.5

b) Natriumjodid-Reduktion: 1 g des Ozonids wurde mit Natriumjodid in Eisessig behandelt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat entfernt. Das Gemisch wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Nachdem die Ätherlösung gewaschen und der Äther abdestilliert worden war, konnten aus dem Rückstand 0.6 g (66% Ausb.) des Benzoyldesoxybenzoins (Schmp. 64–67° aus Äthanol) gewonnen werden. Dieses Produkt gab keine Schmelzpunktserniedrigung mit den bei der katalytischen Reduktion erhaltenen Kristallen.

Phenylhydrazon des *o*-Benzoyl-desoxybenzoins: Eine Lösung von 0.7 g Ozonid, 1 ccm Phenylhydrazin und 3–4 Tropfen Eisessig in 20 ccm Äthanol wurde 1 Stde. gekocht. Nach Abkühlung der Reaktionslösung schieden sich 0.4 g blaßgelbe Kristalle (Schmp. 138–142°) ab. Umkristallisation aus Äthanol, Schmp. 141–143°. Diese Verbindung zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem aus *o*-Benzoyl-desoxybenzoin auf gleiche Weise dargestellten Phenylhydrazon. Banus und Calvet¹⁾ fanden für diese Verbindung den Schmp. 143–145°.

$C_{27}H_{22}ON_2$ (390.5) Ber. C 83.05 H 5.68 O 4.10 N 7.18

Gef. C 83.16 H 5.87 O 4.0 N 7.03

o-Benzoyl-benzil(IV): 0.5 g *o*-Benzoyl-desoxybenzoin(V) und 0.4 g sublimiertes Selendioxyd wurden in 15 ccm Acetanhydrid 4 Std. unter Rückfluß gekocht. Die vom Selen abfiltrierte Lösung wurde in Wasser gegossen. Dann nahm man in Äther auf, schüttelte die Ätherlösung mit Wasser, dann mit Sodalösung und verdampfte schließlich das Lösungsmittel. Der Rückstand kristallisierte auf Zusatz von Alkohol: Gelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 92–94°, Ausb. 0.2 g (40%). Keine Schmelzpunktdepression mit einem Vergleichspräparat⁶⁾.

Versuche, die Oxydation mit Kaliumpermanganat an Stelle von Selendioxyd durchzuführen, ergaben nur ölige Produkte

156. Siegfried Beckmann, Roland Schaber und Roland Bamberger: Über die diastereomeren 2-Methyl-norborneole

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Stuttgart-Hohenheim]

(Eingegangen am 4. Mai 1954)

Durch Diensynthese von Cyclopentadien und α -Methyl-acrylsäure entstehen 2 diastereomere 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(5)-carbonsäuren-(2), die durch Hydrierung und anschließenden Curtiuschen Abbau in 2 diastereomere Amine übergeführt werden. Letztere liefern beim Behandeln mit Salpetriger Säure ohne Umlagerung, aber in einem Falle unter Waldenscher Umkehrung, denselben tertiären Alkohol, 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2) (= 2-Methyl-norborneol). Dessen Diastereomeres wird durch Grignard-Umsetzung des Norcamphers erhalten.

Die Umsetzung von primären Aminen der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe, bei denen die Aminogruppe an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist, mit Salpetriger Säure führt, teilweise unter Umlagerungen, zu mehr oder weniger komplizierten Gemischen von Alkoholen und Terpenkohlenwasserstoffen¹⁾. Über das Verhalten von Aminen, deren Aminogruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, liegen bislang keinerlei Erfahrungen vor.

¹⁾ G. u. O. Kompfa, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2606 [1936]; W. Hückel u. F. Nerdel, Liebigs Ann. Chem. 528, 57 [1937]; W. Hückel u. H. Wolowski, Ber. dtsch. chem. Ges. 80, 39 [1947]; S. Beckmann u. R. Bamberger, Liebigs Ann. Chem. 574, 65 [1951].