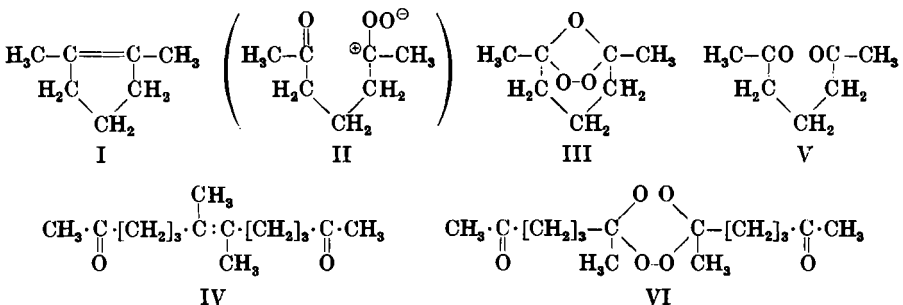


## 268. Gerhard Lohaus: Beitrag zum Bildungsmechanismus monomerer Ozonide<sup>\*</sup>)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]  
(Eingegangen am 28. September 1954)

Durch Ozonisierung von *trans*-6.7-Dimethyl-dodecen-(6)-dion-(2.11) in Petroläther wurde das Ozonid des 1.2-Dimethyl-cyclopentens-(1) gewonnen.

1.2-Dimethyl-cyclopenten-(1) (I) ergibt bei der Ozonbehandlung in indifferenten Lösungsmitteln in etwa 80-proz. Ausbeute ein monomeres Ozonid (III) von bemerkenswerter Stabilität<sup>1)</sup>. Entsprechend dem allgemeinen Mechanismus sollte hierbei ein Zwitterion der Struktur II als nicht faßbares Zwischenprodukt auftreten, das sich sofort zu III stabilisiert. Es erschien nun reizvoll, II auf unabhängigem Wege zu erzeugen und sein Verhalten zu untersuchen. Der sicherste Weg hierzu schien die Ozonisierung des 6.7-Dimethyl-dodecen-(6)-dions-(2.11) (IV) zu sein, das ja nach den allgemeinen Erfahrungen bei vierfach substituierten Äthylenen<sup>2)</sup> kein eigenes Ozonid bilden, sondern in die Bruchstücke Heptandion-(2.6) (V) und II zerfallen sollte.



Tatsächlich nahm die Ozonolyse von IV in Petroläther den erwarteten Verlauf. Als Reaktionsprodukte wurden das Ozonid III, Heptandion-(2.6) (V) und das dimere Peroxyd VI<sup>1)</sup> isoliert. Die Identifizierung von III erfolgte auf Grund von Elementaranalyse, Siedepunkt und Brechungsindex. Das UR-Spektrum erwies sich als völlig identisch mit dem einer früher durch Ozonolyse von Dimethylcyclopenten<sup>1)</sup> gewonnenen Probe.

Die Entstehung des Dimethyl-cyclopenten-ozonids unter den angewandten Bedingungen ist als weiterer Beweis für die Gültigkeit des angenommenen Reaktionsmechanismus zu werten.

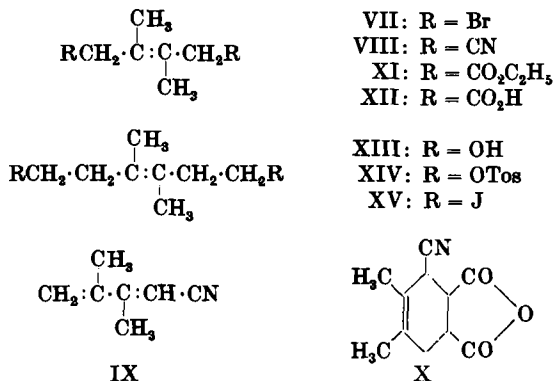
Zur Synthese von IV wurde *trans*-1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-buten-(2) (VII) mit Kaliumcyanid in das *trans*- $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -dihydromuconsäure-dinitril (VIII) übergeführt. Als Nebenprodukt bildete sich bei dieser Reaktion 1-Cyan-2.3-dimethyl-butadien-(1.3) (IX), dessen Konstitution durch seine Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid zu

<sup>\*</sup>) VI. Mitteil. über den Verlauf der Ozonspaltung; V. Mitteil.: P. S. Bailey, Chem. Ber. 87, 993 [1954].

<sup>1)</sup> R. Criegee u. G. Lohaus, Chem. Ber. 86, 1 [1953].

<sup>2)</sup> G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 583, 6 [1953].

4.5-Dimethyl-3-cyan- $\Delta^4$ -tetrahydrophthalsäure-anhydrid (X) bewiesen wurde. VIII ließ sich glatt in den *trans*- $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -dihydromuconsäure-diäthylester (XI) überführen. Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid entstand daraus das Diol XIII, das durch Umsetzung mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin in das Ditosylat XIV und weiter mit Natriumjodid in Aceton in das Dijodid XV umgewandelt wurde. Die Kondensation von XV mit Natriumacetessigester und anschließende alkalische Spaltung lieferte schließlich IV.



Hrn. Prof. Dr. R. Mecke möchte ich an dieser Stelle für die Aufnahme der UR-Spektren danken.

Für zahlreiche Anregungen bin ich Hrn. Prof. Dr. R. Criegee zu besonderem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

*trans*-1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-buten-(2) (VII): Durch Brom-Anlagerung an 2.3-Dimethyl-butadien in Äther unter Kühlung mit Eis/Kochsalz entstand ein Gemisch von Dibromiden. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert und aus der Fraktion vom Sdp.<sub>13</sub> 97–102° das *trans*-1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-buten-(2)<sup>3</sup> vom Schmp. 47° durch Kristallisation isoliert.

*trans*- $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -dihydromuconsäure-dinitril (VIII): 260 g des *trans*-Dibromids VII wurden mit 300 ccm Alkohol übergossen und bei 20–40° im Verlaufe 1 Stde. 140 g Kaliumcyanid in 250 ccm Wasser unter kräftigem Rühren zutropfen gelassen; danach wurde noch 1½ Stdn. bei 50–60° gerührt. Die Reaktion ist stark exotherm. Im Eisschrank kristallisierten 43.5 g des Dinitrils aus. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert, die Ätherlösung gewaschen, getrocknet und i. Vak. destilliert. Dabei gingen beim Sdp.<sub>10</sub> 70° 27 g einer wasserklaren Flüssigkeit vom  $n_D^{20}$  1.5021 über, die durch die Elementaranalyse sowie die Reaktion mit Maleinsäureanhydrid als 1-Cyan-2.3-dimethyl-butadien-(1.3) (IX) identifiziert wurde. Weitere 38.5 g des Dinitrils ließen sich durch Hochvak.-Destillation bei etwa 110°/0.01 Torr gewinnen. Gesamtausb. 82 g. Schmp. 63° aus Äther.

*trans*- $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -dihydromuconsäure-dinitril (VIII):

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (134.1) Ber. C 71.55 H 7.52 Gef. C 71.88 H 7.52

1-Cyan-2.3-dimethyl-butadien-(1.3) (IX):

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N (107.2) Ber. C 78.46 H 8.47 Gef. C 78.41 H 8.66

4.5-Dimethyl-3-cyan- $\Delta^4$ -tetrahydrophthalsäure-anhydrid (X): 7 g IX wurden zusammen mit 6.3 g Maleinsäureanhydrid in 50 ccm Benzol 72 Stdn. unter Rück-

<sup>3</sup>) P. N. Kogerman, S. B. Naturforscher-Ges. Univ. Tartu 41, Nr. 3/4 [1934]; C. 1935 I, 2965.

fluß gekocht. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur schieden sich 9.4 g eines krist. Produktes aus. Schmp. 162° aus Benzol.

$C_{11}H_{11}O_3N$  (205.2) Ber. N 6.83 Gef. N 6.74

*trans*- $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -dihydromuconsäure-diäthylester (XI): 82 g des Dinitrils VIII in 320 ccm Alkohol wurden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure  $5\frac{1}{2}$  Tage unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen saugte man vom ausgefallenen Ammoniumsulfat ab, destillierte vom Filtrat etwa 150 ccm Alkohol ab, versetzte den Rückstand mit Wasser und ätherte aus. Nach Waschen, Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Ester i. Hochvak. destilliert. Hauptfraktion Sdp.<sub>0.01</sub> 100–108°;  $n_D^{20}$  1.4527; Ausb. 107 g.

Der Konstitutionsbeweis des Esters ergab sich aus der Ozonisierung in Methanol/Eisessig. Nach Reduktion mit Natriumjodid/Natriumthiosulfat ließ sich der gebildete Acetessigester als Semicarbazon vom Schmp. 132° isolieren.

*trans*- $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -dihydromuconsäure (XII): Die freie Säure entsteht leicht aus dem Ester durch etwa 1stdg. Kochen mit verd. Salzsäure. Schmp. 199° aus Wasser.

$C_8H_{12}O_4$  (172.2) Ber. C 55.80 H 7.04 Gef. C 56.09 H 7.10

*trans*-3.4-Dimethyl-hexen-(3)-diol-(1.6) (XIII): Zu 700 ccm absol. Äther und 26 g Lithiumaluminiumhydrid wurden im Verlaufe von 3 Stdn. 103 g des Esters XI in 300 ccm Äther unter Rühren zutropfen gelassen. Anschließend erhitze man noch 8 Stdn. zum Sieden, versetzte mit 65 ccm Wasser und kochte weitere 3 Stunden. Nach dem Absaugen wurde der Rückstand noch einmal mit 300 ccm Äther ausgekocht. Bei der Hochvak.-Destillation gingen 44 g des Diols als Hauptfraktion vom Sdp.<sub>0.01</sub> 117–122° über. Schmp. 56° aus Äther.

$C_8H_{16}O_2$  (144.2) Ber. C 66.63 H 11.18 Gef. C 66.98 H 11.13

Ditosylat des *trans*-3.4-Dimethyl-hexen-(3)-diols-(1.6) (XIV): 2 g Diol XIII und 6 g *p*-Toluolsulfochlorid wurden unter Eiskühlung in 15 ccm absol. Pyridin gelöst. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung des Tosylats, das nach 4stdg. Stehenlassen durch Zusatz von verd. Schwefelsäure, Absaugen und Waschen mit Methanol isoliert wurde. Ausb. 5 g. Aus Methanol Schmp. 128° (Zers.).

$C_{22}H_{28}O_8S_2$  (452.6) Ber. C 58.38 H 6.24 Gef. C 57.90 H 6.29

*trans*-1.6-Dijod-3.4-dimethyl-hexen-(3) (XV): 37 g des Ditosylats XIV wurden in 250 ccm Aceton mit 40 g Natriumjodid 5 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Danach entfernte man das Lösungsmittel, wusch den Rückstand mit Wasser und reduzierte elementares Jod mit Natriumthiosulfat. Ausb. 28.5 g; Schmp. 80° aus Methanol.

$C_8H_{14}J_2$  (364.0) Ber. C 26.39 H 3.88 Gef. C 26.42 H 4.09

*trans*-6.7-Dimethyl-dodecen-(6)-dion-(2.11) (IV): 1.2 g Natrium wurden in 60 ccm absol. Alkohol gelöst und nach Zugabe von 6.8 g Acetessigester und 9.6 g Dijodid XV 40 Stdn. zum Sieden erhitzt. Danach wurde die Hälfte des Alkohols abdestilliert, mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt, schwach angesäuert und ausgeäthert. Die Ätherlösung hinterließ nach der üblichen Aufarbeitung 6.8 g eines bei 0.01 Torr bis 95° nicht flüchtigen Rückstandes. Dieses Kondensationsprodukt wurde mit 20 ccm Wasser übergossen und zu dem siedenden Gemisch (130° Badtemp.) im Verlaufe von 5 Stdn. 4 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser zutropfen gelassen. Man kochte dann noch weitere 5 Stdn., ätherte aus, wusch, trocknete und destillierte das Diketon i. Hochvakuum. Hauptfraktion Sdp.<sub>0.1</sub> 120–125°; Ausb. 1.4 g. Aus Petroläther Schmp. 43°.

$C_{14}H_{24}O_2$  (224.3) Ber. C 74.95 H 10.79 O 14.26 Gef. C 74.63 H 10.97 O 14.3

Ozonisierung des Dimethyldodecendions: 1.5 g des Diketons wurde in 20 ccm Petroläther bei 15° bis zum Ozondurchgang ozonisiert. Um einen Verlust von Ozonid zu verhindern, schaltete man eine mit Methanol/Kohlendioxyd beschickte Kühlfalle hinter das Reaktionsgefäß. Während der Ozonisierung bildete sich eine zweite flüssige Phase, deren Lösungsmittel wahrscheinlich Heptandion-(2.6) (V) war. Der Petroläther wurde

dann durch vorsichtige Destillation über eine wirksame Kolonne entfernt und der Rückstand i. Vak. in drei Fraktionen zerlegt.

1. Sdp.<sub>15</sub> 60–62° 0.45 g
2. Sdp.<sub>15</sub> 62–68° 0.16 g
3. Sdp.<sub>15</sub> 90–95° 0.77 g
4. Rückstand

Aus dem Rückstand ließen sich noch 26 mg des dimeren Peroxyds VI<sup>1)</sup> gewinnen. Schmp. 98° aus Methanol.

Die 1. Fraktion wurde noch einmal i. Vak. destilliert und eine Mittelfraktion vom Sdp.<sub>16</sub> 60–61° isoliert;  $n_D^{20}$  1.4362 (Ozonid aus Dimethyl-cyclopenten<sup>1)</sup>, Sdp.<sub>15</sub> 58.8°;  $n_D^{15}$  1.4370).

$C_7H_{14}O_2$  (144.2) Ber. C 58.33 H 8.39 O 33.30 akt. O 11.10  
Gef. C 57.77 H 8.60 O 33.6 akt. O 10.86

Die Hauptmenge dieser Fraktion wurde zur Aufnahme des UR-Spektrums verwendet. Als Vergleichsubstanz diente frisch destilliertes, früher aus Dimethylcyclopenten gewonnenes Ozonid<sup>1)</sup>.

Die Fraktion 3, die bei Raumtemperatur fast vollständig erstarrte, kristallisierte aus Petroläther in großen Schuppen vom Schmp. 33–34°. Es handelt sich um das bei der Reaktion zu erwartende Heptandion-(2.6)<sup>4)</sup> (V).

## 269. Jan Thesing und Alfred Müller: Notiz über das angebliche „Dinaphthol“ von G. Kauffmann

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]  
(Eingegangen am 2. Oktober 1954)

Die in der Literatur als „Dinaphthol“ bezeichnete, durch Schmelzen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit Kaliumhydroxyd bzw. durch Erhitzen von 1-Diazo-naphthol-(2) mit methanolischer Kalilauge erhaltene Substanz ist in Wirklichkeit Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan.

Beim Eintragen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (I) in geschmolzenes Kaliumhydroxyd erhielt G. Kauffmann<sup>1)</sup> neben  $\beta$ -Naphthol und 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) eine Substanz vom Schmp. 195°, die er auf Grund der allerdings nur schlecht stimmenden Analyse als ein Dinaphthol der Summenformel  $C_{20}H_{14}O_2$  ansprach. Wir haben bei der Nacharbeitung dieses Versuchs die gleiche Substanz (Schmp. 198–200°) isoliert; wie wir jedoch durch Vergleich dieser Verbindung sowie ihres Diacetylderivates vom Schmp. 213° mit authentischen<sup>2)</sup> Präparaten festgestellt haben, handelt es sich bei der Substanz vom Schmp. 198–200° um das von H. Hosaeus<sup>3)</sup> zuerst dargestellte Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan,  $C_{21}H_{16}O_2$  (II), das sich, wie aus den im Versuchsteil angegebenen Daten ersichtlich, im C- und H-Gehalt von einem Dioxynaphthyl  $C_{20}H_{14}O_2$  nur geringfügig unterscheidet.

<sup>4)</sup> C. Harries, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 787 [1914].

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 806 [1882].

<sup>2)</sup> Das zum Vergleich benötigte Methan II wurde nach R. Möhlau u. E. Strohbach (Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 804 [1900]) aus  $\beta$ -Naphthol und Formaldehyd dargestellt.

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 3214 [1892].