

Äquivalentgewicht durch Titration der in 50-proz. Äthanol gelösten Substanz mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator: 28.488 mg Subst.: 0.84 ccm n_{D}^{10} NaOH.

Ber. für eine Monocarbonsäure 331.4 Gef. 339.2

16-Cyan- Δ^5 -androsthenol-(3 β)-on-(17) (XXIII): 500 mg XIX wurden mit einer Lösung von 850 mg Kaliumhydroxyd in 10 ccm Methanol bei Raumtemp. gerührt. Nach kurzer Zeit löste sich die Substanz. Nach 1 Stde. verdünnte man mit 200 ccm Wasser und extrahierte mit Chloroform; der Extrakt enthielt 9 mg. Die wäßrige Phase wurde nun mit verd. Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Chloroform extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit: 450 mg Rückstand. Umkristallisation aus Äther gab 300 mg Nitrilketon vom Schmp. 182°. Nach zwei weiteren Umkristallisationen lag der Schmp. bei 188–189°, $[\alpha]_D^{25}$: -4.9° (Chlf.), UV-Absorption in wäßrig-alkoholischer Natronlauge: λ_{\max} 267 m μ , $\epsilon = 13400$; IR-Banden bei 1745 und 2250/cm.

C₂₀H₂₇NO₂ (313.4) Ber. C 76.64 H 8.68 N 4.47 Gef. C 76.74 H 8.69 N 4.51

KLAUS HAFNER und KARL GOLIASCH *)

Zur Kenntnis des Cyclopentadienons

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 27. April 1961)

Cyclopentadienon bildet sich leicht durch Dehydrobromierung von 5-Bromcyclopenten-(2)-on-(1). Mit sich selbst oder auch mit anderen dienophilen Partnern reagiert es rasch unter Bildung des Dicyclopentadienons bzw. anderer Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-Derivate. Einige Reaktionen des Dicyclopentadienons werden beschrieben.

Das Cyclopentadienon (IV), der Grundkörper einer in den letzten Jahrzehnten bekanntgewordenen Verbindungsklasse, deren wichtigste Vertreter das Tetraphenylcyclopentadienon¹⁾ und dessen Derivate²⁾ sind, konnte bisher in unsubstituierter Form als Monomeres nicht dargestellt werden. E. WEISS und Mitarbb.³⁾ konnten es als Eisen-tricarbonylkomplex bei der Umsetzung von Acetylen und Kohlenmonoxyd mit Eisenpentacarbonyl isolieren. Theoretische Untersuchungen von E. D. BERGMANN, B. PULLMAN und Mitarbb.⁴⁾ und von R. D. BROWN⁵⁾ über Elektronendichteverteilung, Bindungsabstände und freie Valenzen im Cyclopentadienon weisen übereinstimmend auf eine durch große „Diels-Alder-Reaktivität“ in 2- und 5-Stellung

*) K. GOLIASCH, Dissertat. Univ. Marburg 1961; K. HAFNER und K. GOLIASCH, *Angew. Chem.* **72**, 784 [1960].

1) K. ZIEGLER und B. SCHNELL, *Liebigs Ann. Chem.* **445**, 266 [1925].

2) W. DILTNEY und F. QUINT, *J. prakt. Chem.* [2] **128**, 139 [1930].

3) E. WEISS, R. C. MERÉNYI und W. HÜBEL, *Chem. and Ind.* **15**, 407 [1960].

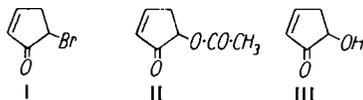
4) E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, D. GINSBURG, Y. HIRSHBERG, D. LAVIE, S. PINCHAS und B. PULLMAN, *Bull. Soc. chim. France, Mém.* [5] **18**, 661 [1951].

5) R. D. BROWN, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 2670.

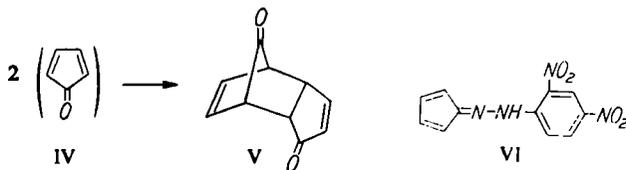
hervorgerufene Instabilität des monomeren Cyclopentadienons und eine dadurch bedingte extrem schnelle Dimerisierung zum Dicyclopentadienon hin. In Übereinstimmung damit stehen die im folgenden beschriebenen Untersuchungen.

DARSTELLUNG UND REAKTIONEN DES MONOMEREN CYCLOPENTADIENONS

Durch Umsetzung des nach K. ALDER und F. H. FLOCK⁶⁾ auch in größeren Mengen zugänglichen Cyclopenten-(2)-ons-(1) mit *N*-Bromsuccinimid unter UV-Bestrahlung entsteht in ca. 85-proz. Ausbeute ein bisher unbekanntes Brom-cyclopenten-(2)-on-(1). Seine Hydrierung führt zum entsprechenden Brom-cyclopentanon, dessen Hydrolyse das bekannte Cyclopentanol-(2)-on-(1)^{7,8)} liefert. Danach dürfte es sich bei dem von uns dargestellten Bromketon um das 5-Brom-cyclopenten-(2)-on-(1) (I) handeln^{8a)}. In ihm ist der Substituent in 5-Stellung durch die benachbarte Carbonylgruppe stark aktiviert und kann durch andere Reste in einfacher Weise substituiert werden. So reagiert I z. B. leicht mit Silberacetat zum 5-Acetoxy-cyclopenten-(2)-on-(1) (II) und mit Silberoxyd zum 5-Hydroxy-cyclopenten-(2)-on-(1) (III).



Die Reaktivität dieser Verbindungen nimmt von I nach III ab. I reagiert schon bei -30° außerordentlich leicht mit Aminen. Es bildet sich jedoch z. B. mit Diäthylamin nicht das zunächst erwartete Diäthylamino-cyclopenten-(2)-on-(1), sondern unter Dehydrobromierung das monomere Cyclopentadienon (IV), das schnell zu Dicyclopentadienon (V) dimerisiert.



Das IR-Spektrum der tricyclischen Verbindung V zeigt zwei CO-Valenzschwingungsbanden. Die Bande bei 1780/cm ist der CO-Gruppe im gespannten Bicyclo-[2.2.1]-hepten-(2)-System, die benachbarte bei 1708/cm der in Konjugation mit der Doppelbindung stehenden CO-Gruppe zuzuschreiben.

Bei zahlreichen Versuchen zur Abspaltung von Bromwasserstoff aus I sowohl bei tiefen Temperaturen als auch in Gegenwart verschiedener Basen erhielten wir stets nur das Dimere V als stabiles Endprodukt. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur über 20° wirkt sich negativ aus; die Ausbeute an V sinkt, während der Anteil an braun-

⁶⁾ K. ALDER und F. H. FLOCK, Chem. Ber. 89, 1732 [1956].

⁷⁾ M. GODCHOT und F. TABOURY, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 156, 332 [1913].

⁸⁾ H. STAUDINGER und L. RUZICKA, Helv. chim. Acta 7, 380 [1924].

^{8a)} C. H. DEPUY, M. ISAKS und K. L. EILERS (Chem. and Ind. 14, 429 [1961]) stellten I kürzlich auf dem gleichen Wege dar. Nach den Angaben der Autoren soll es sich bei I auf Grund seines NMR-Spektrums um das 4-Brom-cyclopenten-(2)-on-(1) handeln.

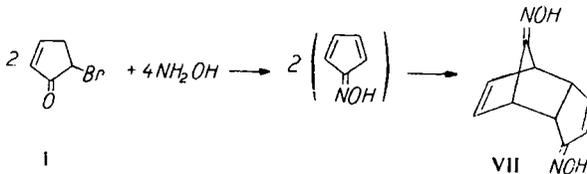
roten Polymerisationsprodukten zunimmt. Die Dehydrobromierung von I gelingt am besten mit Diäthylamin (78% d. Th. an V), weniger gut mit Piperidin (39%), *N*-Methyl-anilin (18%), Triäthylamin (18%), Pyridin (12%), *N*-Äthyl-dicyclohexylamin (4.1%) oder Dimethylamin (0.6%). Chinolin und Triphenylphosphin reagieren nicht mit I.

Phenylhydrazine oder auch Hydrazin bewirken neben der Hydrazonebildung ebenfalls eine Dehydrobromierung von I. So liefert die Umsetzung von I mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin neben großen Mengen polymerer Rückstände eine tiefrote amorphe Substanz, bei der es sich auf Grund der Analyse und der Mol.-Gew.-Bestimmung um das monomere Cyclopentadienon-2,4-dinitrophenylhydrazon (VI) handelt.

Dafür spricht auch das UV-Spektrum von VI, das ein Maximum bei 385 m μ ($\epsilon = 27\,200$) zeigt, welches gegenüber dem des 2,4-Dinitrophenylhydrazons des dimeren Cyclopentadienons ($\lambda_{\max} 369\text{ m}\mu$, $\epsilon = 25\,800$), das aus V mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin dargestellt werden kann, bathochrom verschoben ist.

F. H. ALLEN und H. RUDOFF⁹⁾ stellten bei ihren Untersuchungen über isomere 3,4-Diphenyl-chlor-cyclopentenone auf ähnlichem Wege monomeres 3,4-Diphenyl-cyclopentadienon-2,4-dinitrophenylhydrazon dar.

Die Umsetzung von I mit Hydroxylamin führt unter Dehydrohalogenierung und Oximbildung zu einem dimeren Cyclopentadienonoxim, das sich mit dem von J. THIELE¹⁰⁾ aus Cyclopentadien und Äthylnitrat in Gegenwart von NaOC₂H₅ dargestellten Dioxim VII als identisch erwies.

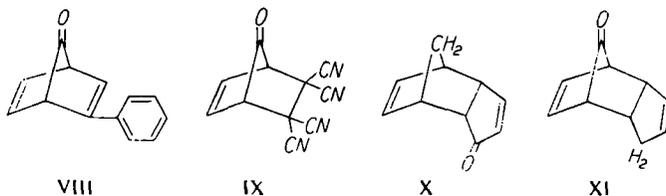


Führt man die Dehydrobromierung von I in Gegenwart dienophiler Komponenten durch, so erhält man neben V die zu erwartenden Dienaddukte. So konnten wir nach der Umsetzung von I mit Diäthylamin in großem Überschuß von Phenylacetylen als Lösungsmittel bei -30° das 7-Keto-2-phenyl-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) (VIII) in allerdings nur sehr geringer Ausbeute isolieren. Hauptprodukt der Reaktion ist auch hier V. Die thermische Decarboxylierung von VIII führt unter Aromatisierung zum Biphenyl. Während die entsprechenden Umsetzungen von I mit Diäthylamin in Gegenwart von Maleinsäure-anhydrid, Cyclohexen und Acetylendicarbonsäuredimethylester zu keinem Dienaddukt, sondern immer zu V führten und auch mit Tetracyan-äthylen nicht das erwartete Addukt IX, sondern das Tricyanvinyl-diäthylamin entstand, erhielten wir bei Verwendung von Cyclopentadien als Lösungsmittel neben V ein Gemisch von 1-Keto-dicyclopentadien (X) und 8-Keto-dicyclopentadien (XI).

⁹⁾ Canad. J. Res., Sect. B 5, 321 [1937].

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 666 [1900].

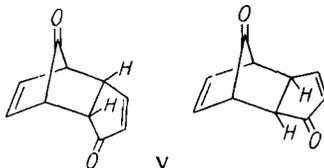
Die Bildung der Isomeren X und XI ist leicht verständlich, da sowohl Cyclopentadien als auch Cyclopentadienon als Dien und Philodien reagieren können.



Nach Untersuchungen von R. C. COOKSON und Mitarbb.¹¹⁾, die X und XI auf anderen Wegen darstellten, besteht ein Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Formen X und XI, das stark auf der Seite des spannungsmäßig begünstigten Isomeren X liegt^{11a)}.

EIGENSCHAFTEN UND REAKTIONEN DES DICYCLOPENTADIENONS

Bisher konnte kein Anhaltspunkt dafür gefunden werden, daß das bei den Umsetzungen von I mit Basen entstehende V (Schmp. 103–104°) ein Gemisch der zwei möglichen diastereomeren *cis*-Dicyclopentadienone darstellt, die sich durch die Lage des Seitenringes zur Brücke des benachbarten Bicyclo[2.2.1]hepten-Systems unterscheiden.



Kürzlich berichteten C. H. DEPUY und B. W. PONDER¹²⁾, daß es ihnen gelungen sei, durch Hydrolyse des von J. THIELE¹⁰⁾ beschriebenen Dioxims VII mit Lävulin-säure/Salzsäure dimeres Cyclopentadienon darzustellen. Die von den Autoren¹²⁾ beschriebene Instabilität der von ihnen erhaltenen Verbindungen steht mit unseren Beobachtungen nicht im Einklang. Das von uns dargestellte dimere Cyclopentadienon ist sehr säurestabil. Auch das von C. H. DEPUY und E. F. ZAWESKI¹³⁾ als Nebenprodukt (0–13%) bei der Darstellung von Cyclopenten-(4)-dion-(1.3) erhaltene dimere Cyclopentadienon gleicht in seinen Eigenschaften nicht vollständig der von uns dargestellten Verbindung. DEPUY und PONDER¹²⁾ berichten, daß sich die Substanz nahe bei dem von ihnen gefundenen Schmelzpunkt (97–98°) zersetzt. Unser dimeres Cyclopentadienon läßt sich jedoch unter nur geringer Zersetzung bei 11 Torr im Vakuum destillieren.

¹¹⁾ R. C. COOKSON, J. HUDEC und R. O. WILLIAMS, Tetrahedron Letters [London] **22**, 29 [1960].

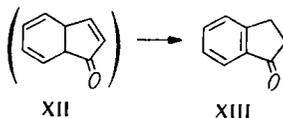
^{11a)} G. WOODS, R. A. CARBONI und J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5653 [1956].

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 4629 [1959].

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 4920 [1959].

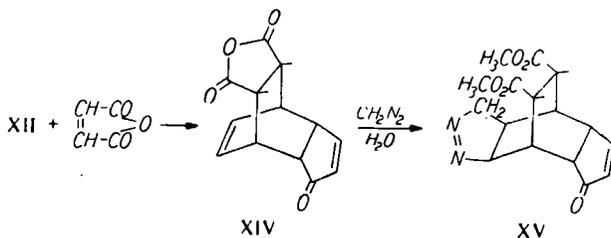
Bei einer von W. REPPE¹⁴⁾ aus Acetylen und Nickelcarbonyl erhaltenen, aber nicht näher untersuchten Substanz C_5H_4O handelt es sich vermutlich um V ($C_{10}H_8O_2$).

Wird V bei Normaldruck auf 240° erhitzt, so erfolgt nicht wie im Falle des Dicyclopentadiens Rückspaltung in zwei Moleküle monomeres Cyclopentadienon, sondern Abspaltung von Kohlenmonoxyd. Das intermediär entstehende 8.9-Dihydro-inden-(2)-on-(1) (XII) stabilisiert sich unter Aromatisierung zu Indanon-(1) (XIII).



C. H. DEPUY und E. LYONS¹⁵⁾ glauben dagegen, XII als stabiles Endprodukt einer über dimeres Cyclopentadienon führenden Pyrolyse eines Anthracen-Cyclopentadienon-Adduktes erhalten zu haben. Die von ihnen angegebene CO-Frequenz im IR-Spektrum von XII ist jedoch identisch mit der des Indanons-(1), ebenso wie die im IR-Spektrum des von uns erhaltenen kristallisierten Crackproduktes. Die UV-Spektren unseres Crackproduktes und des Indanons-(1) sind ebenfalls identisch, so daß Indanon-(1) mit Sicherheit als Endprodukt der Pyrolyse von V angesehen werden kann.

XIII entsteht auch bei der Dehydrobromierung von I an einem Al_2O_3 -Kontakt und ebenfalls durch thermische Abspaltung von HOAc aus II. XII konnten wir als Maleinsäure-anhydrid-Addukt XIV dann isolieren, wenn wir die Pyrolyse von V in Gegenwart äquivalenter Mengen von Maleinsäure-anhydrid durchführten.



Das Addukt XIV addiert glatt ein Mol. Diazomethan an die Doppelbindung des Bicyclo[2.2.2]octen-(2)-Systems¹⁶⁾ unter gleichzeitiger Veresterung der Carboxylgruppen zu XV.

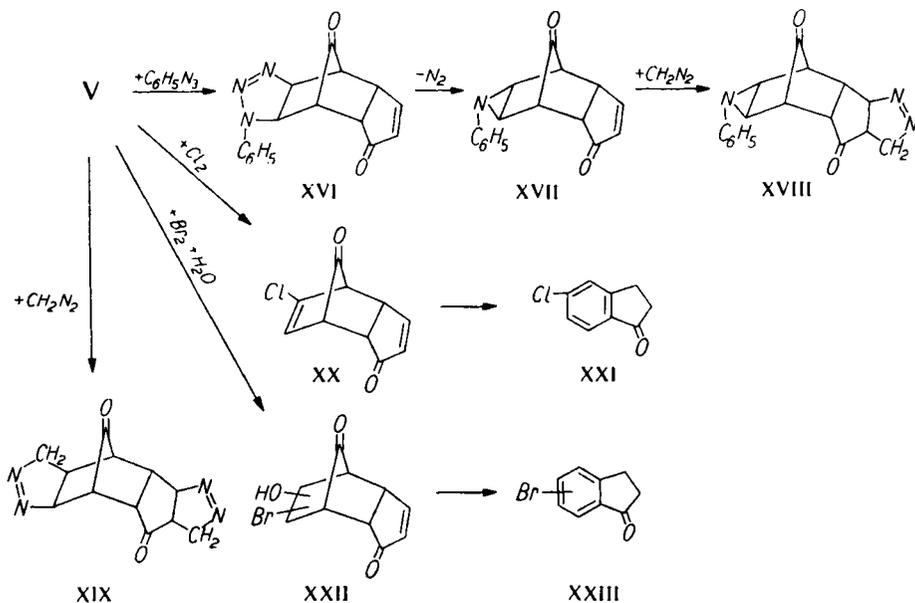
V reagiert an der gespannten Doppelbindung mit Phenylazid zu einem Derivat des 4.5-Dihydro-1.2.3-triazols (XVI), das nicht sehr stabil ist und unter Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff sehr leicht in das stabile 1.8-Diketo-4.7-methano-5.6-phenylimino-3a.4.7.7a-tetrahydro-inden (XVII) übergeht. Dieses addiert 1 Mol. Diazomethan an die Doppelbindung in α -Stellung zur Carbonylgruppe unter Bildung von XVIII.

14) W. REPPE und H. VETTER, Liebigs Ann. Chem. 582, 142 [1953].

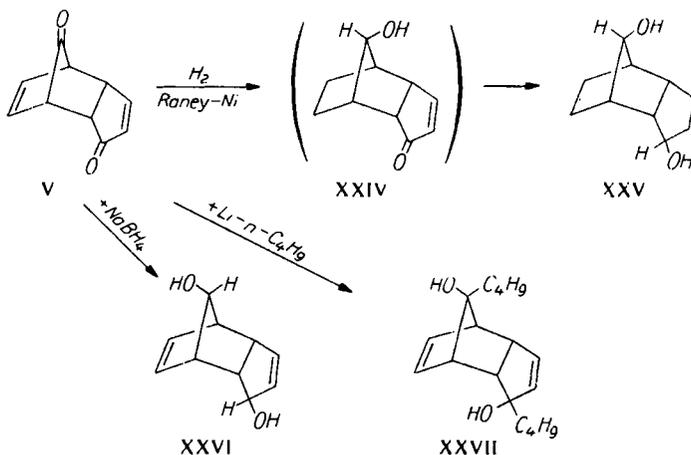
15) J. Amer. chem. Soc. 82, 631 [1960].

16) K. ALDER, H. KRIEGER und H. WEISS, Chem. Ber. 88, 144 [1955].

V selbst addiert unmittelbar 2 Moll. Diazomethan, wobei zwei der möglichen isomeren Addukte von XIX isoliert werden konnten.



Die Reaktion von Chlor und Brom mit V erfolgt ebenfalls an der Doppelbindung des Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-Systems. Mit Chlor entsteht ein Monosubstitutionsprodukt, das 1,8-Diketo-4,7-methano-5-chlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-inden (XX), das bei der Pyrolyse unter Decarbonylierung in das 5-Chlor-indanon-(1) (XXI) übergeht. Die Reaktion von V mit Brom verläuft langsamer und führt in Gegenwart von Wasser



zu einem Gemisch von 5-Brom-6-hydroxy- und 5-Hydroxy-6-brom-1,8-diketo-4,7-methano-3a,4,7,7a-tetrahydro-inden (XXII), das unter Wasserabspaltung und Decarbonylierung in ein Gemisch von 5- und 6-Brom-indanon-(1) (XXIII) übergeht.

Die Behandlung von V mit Wasserstoff und Raney-Nickel verläuft nicht unter selektiver Hydrierung der gespannten Doppelbindung des Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-Systems, sondern unter Perhydrierung zum 1-Hydroxy-4.7-endohydroxymethylen-octahydro-inden (XXV). Dabei entsteht die 1-Keto-8-hydroxy-Verbindung XXIV als Zwischenprodukt, das jedoch nicht rein isoliert werden konnte.

Mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel entsteht aus V ein Gemisch stereoisomerer 1.8-Dihydroxy-dicyclopentadiene (XXVI), die als ungesättigte Alkohole mit einer Allylgruppierung weit weniger stabil sind als das Diol XXV.

Auch mit metallorganischen Verbindungen, wie z. B. mit Lithium-alkylen, reagiert V sehr leicht an den Carbonylgruppen. So erhielten wir durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium ein Gemisch von diastereomeren 1.8-Dihydroxy-1.8-di-*n*-butyl-dicyclopentadienen (XXVII).

Für die großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen danken wir Herrn Prof. Dr. K. ZIEGLER, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sehr herzlich. Für die Aufnahme der IR-Spektren sind wir Frau H. HESSE zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

5-Brom-cyclopenten-(2)-on-(1) (I): 18 g (0.27 Mol) frisch destilliertes *Cyclopenten-(2)-on-(1)* werden in 250 ccm wasserfreiem CCl₄ gelöst und nach Zugabe von 35.6 g (0.2 Mol) *N*-Bromsuccinimid und ca. 1 g α - α -Azoisobuttersäuredinitril unter UV-Bestrahlung und unter ständigem Rühren zum Sieden erhitzt. Die exotherme Reaktion ist in ca. 30 Min. beendet. Der vollständige Ablauf wird daran erkannt, daß bei kurzem Unterbrechen des Rührens das umgesetzte Succinimid oben auf der blaßgelben Lösung schwimmt. Nach Abkühlung und Absaugen des Succinimids wird das Lösungsmittel i. Vak. bei max. 40° entfernt, dann unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert. Die Fraktion vom Sdp._{0,8} 47–55° wird nochmals destilliert. Sdp._{0,8} 50–51°; Ausb. 26.5 g (84.7% d. Th.). n_D^{20} 1.5514; d_4^{20} 1.6566.

C₅H₅BrO (161.0) Ber. C 37.28 H 3.17 Br 49.63

Gef. C 36.80 H 3.43 Br 50.01 Mol.-Gew. 162.5

IR-Spektrum: CO-Frequenz bei 1730/cm (in CCl₄).

UV-Spektrum (in *n*-Hexan): λ_{\max} 339 m μ (log ϵ = 1.38), 326 m μ (log ϵ = 1.35).

Die Verbindung reizt die Schleimhäute und ist nur auf Trockeneis haltbar. Bei Raumtemp. tritt Gelbfärbung und Polymerisation zu braunschwarzen Harzen ein. Sie ist leicht löslich in allen organ. Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser.

2-Brom-cyclopentanon-(1): 10 g *I* in 100 ccm Methanol werden mit ca. 3 g Raney-Nickel als Katalysator und Reinst-H₂ unter Schütteln hydriert. Nach Aufnahme von 1386 ccm Wasserstoff (entspr. 1 Doppelb.) wird Stickstoff als Inertgas übergeleitet, um eine weitergehende Hydrierung zu verhindern. Der Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand destilliert. Sdp.₁₁ 72–76°; Ausb. 5.6 g (Lit.¹⁷⁾: Sdp.₁₅ 79–82°.

C₅H₇BrO (163.0) Ber. Br 49.02 Gef. Br 48.91

Cyclopentanol-(2)-on-(1): 5 g *2-Brom-cyclopentanon-(1)* werden zusammen mit 50 ccm Wasser 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlung der inzwischen homogenen Phase

¹⁷⁾ A. KÖTZ, K. BLENDERMANN, E. KÁRPÁTI und R. ROSENBUSCH, Liebigs Ann. Chem. **400**, 51 [1900].

wird mehrfach mit Äther extrahiert, die äther. Phase getrocknet und der Äther i. Vak. abdestilliert. Sdp.₁₁ 76–79°; Ausb. 1.4 g (46% d. Th.); n_D^{20} 1.1702 (Lit.⁸⁾; Sdp.₁₂ 80°; n 1.1680.

Phenylhydrazon: Schmp. 144° (Lit.⁷): 142–143°.

$C_{11}H_{14}N_2O$ (190.2) Ber. N 14.73 Gef. N 15.00

5-Acetoxy-cyclopenten-(2)-on-(I) (II): 6.4 g *I* und 8.9 g *Silberacetat* in 20 ccm Eisessig werden 4½ Stdn. unter Rühren auf 35–40° erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung filtriert und die Essigsäure im Wasserstrahlvak. abdestilliert. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert. Sdp.₂ 72–72.5°; Ausb. 4.8 g (86% d. Th.).

$C_7H_8O_3$ (140.1) Ber. C 60.00 H 5.75 Gef. C 59.98 H 5.67

II bildet weiße Kristalle, Schmp. 18–19°. n_D^{20} 1.4784; d^{20} 1.236. II ist leicht löslich in Äthanol, Äther, Benzol, Wasser, Eisessig, CCl_4 ; schwer löslich in Petroläther und n-Hexan. Die Substanz ätzt stark die Haut.

5-Hydroxy-cyclopenten-(2)-on-(I) (III): 10.5 g *I* in 20 ccm Äther und 3 ccm Wasser werden mit 15 g frisch gefälltem *Silberoxyd* 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Silberoxyd-Silberbromid-Gemisch wird abfiltriert, der Äther abdestilliert und die leicht gelbliche Flüssigkeit destilliert. Sdp.₂ 86–89°; Ausb. 4.2 g (65% d. Th.).

$C_5H_6O_2$ (98.1) Ber. C 61.21 H 6.16 Gef. C 61.45 H 6.03 Mol.-Gew. 102

IR-Spektrum: OH-Frequenzen: 3380, 1105/cm (als Film), CO-Frequenz: 1725/cm.

III ist leicht löslich in Äthanol, Methylenchlorid, Benzol, in Ammoniak unter Rotfärbung und brauner Trübung; schwer löslich in Äther und CCl_4 .

Dimeres Cyclopentadienon (1.8-Diketo-4.7-methano-3a.4.7.7a-tetrahydro-inden) (V): Man läßt eine Lösung von 16.1 g (0.1 Mol) *I* in 100 ccm Äther unter heftigem Rühren einer Lösung von 7.5 g (ca. 0.1 Mol) Diäthylamin in 100 ccm Äther derart zutropfen, daß +5° nicht überschritten werden, und rührt 30 Min. nach. Dann wird vom ausgefallenen Diäthylammoniumbromid abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Rohausb. 8 g, die aus 50 ccm Äthanol oder aus 300 ccm n-Hexan umkristallisiert werden. Schmp. 103–104°; Ausb. 6.1 g (76% d. Th.) rein weiße Kristalle.

$C_{10}H_8O_2$ (160.1) Ber. C 74.99 H 5.05 O 19.98

Gef. C 74.51 H 5.01 O 19.75 Mol.-Gew. 158.5

IR-Spektrum: CO-Frequenzen bei 1780 und 1708/cm. CH-Frequenzen bei 882 und 1585/cm (KBr-Preßling).

UV-Spektrum: λ_{max} 338 m μ ($\log \epsilon = 1.75$), 323 m μ ($\log \epsilon = 1.68$), 354 m μ ($\log \epsilon = 1.62$) (in n-Hexan).

V ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Methanol und Äthanol, Nitromethan, Dimethylformamid; löslich in verd. und konz. Schwefelsäure, Eisessig, Äther; schwer löslich in n-Hexan, Ligroin, CCl_4 und Wasser.

Cyclopentadienon-2.4-dinitrophenylhydrazon (VI): Zu 2 g *I* in 10 ccm Äthanol werden 15 ccm einer frischen phosphorsauren Lösung von 1.6 g *2.4-Dinitrophenylhydrazin* auf einmal zugegeben. Die ausfallende tiefrote Substanz wird in Äthanol aufgeköcht und dann von dem unlöslichen polymeren Anteil abfiltriert. Rohausb. 26 mg, die mehrfach aus Äthanol umgefällt werden. Zers.-P. 147–149°; Ausb. 16.4 mg.

$C_{11}H_8N_4O_4$ (260.2) Ber. C 50.77 H 3.10 N 21.53

Gef. C 50.51 H 3.82 N 21.34

Mol.-Gew. 284, 279, 251, 284 (nach RAST in Campher)

UV-Spektrum: λ_{max} 385 m μ ($\epsilon = 27\,200$) (in Nitromethan).

Dimeres Cyclopentadienon-2.4-dinitrophenylhydrazon: 1 g *V* in 30 ccm Äthanol wird mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung nach Zugabe von 5 ccm konz. Schwefelsäure etwas erhitzt. Der orangefarbene Niederschlag wird mit Äthanol gewaschen. Rohausb. 300 mg, Zers.-P. 189–192°; aus Äthanol umkristallisiert, Zers.-P. 192–193°. Ausb. 200 mg.

$C_{22}H_{16}N_8O_8$ (520.4) Ber. C 50.77 H 3.19 N 21.42

Gef. C 50.58 H 3.82 N 21.29

Mol.-Gew. 502, 512, 467, 479 (nach RAST in Campher)

UV-Spektrum: λ_{\max} 369 m μ ($\epsilon = 25\,800$) (in Methanol).

Bis-isonitrosocyclopentadien (1.8-Dioximino-4.7-methano-3a.4.7.7a-tetrahydro-inden) (VII): 2 g *I* in 5 ccm absol. Äthanol werden mit 2 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 10 ccm Pyridin und 5 ccm absol. Äthanol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wird i. Vak. der Alkohol und das Pyridin bis auf einen geringen Rest entfernt und ein kräftiger Strom von Kohlendioxyd eingeleitet. Die ausfallende Substanz wird aus Methanol umkristallisiert. Zers.-P. 178–181° unter Schwarzfärbung (Lit.¹⁰): 178–180°; Ausb. 35 mg.

$C_{10}H_{10}N_2O_2$ (190.2) Ber. N 14.73 Gef. N 15.10

2-Phenyl-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)-on-(7) (VIII): In eine Lösung von 4.9 g Diäthylamin in 400 ccm Phenylacetylen läßt man bei -30° 11 g *I* in 100 ccm Phenylacetylen innerhalb von 2 Stdn. eintropfen. Vom ausgefallenen Diäthylammoniumbromid wird abgesaugt und das Phenylacetylen i. Vak. bei 20° entfernt. Zum Rückstand von ca. 20 ccm wird Äther zugegeben. Die ausfallende Substanz (4.6 g) ist *dimeres Cyclopentadienon*, Schmp. 102–104°. Die Aufarbeitung der Mutterlauge ergibt neben wasserlöslichem Diäthylammoniumbromid VIII (Ausb. 260 mg). Dieses wird bei Raumtemperatur in Äthanol gelöst und bei -70° ausgefroren. Zers.-P. 133–134°.

$C_{12}H_{10}O$ (180.2) Ber. C 85.53 H 5.59 O 8.88 Gef. C 85.86 H 5.56 O 8.61

IR-Spektrum: CH-Banden bei 2940, 2680, 1030 und 1465/cm, CO-Bande bei 1730/cm (KBr-Preßling).

Decarbonylierung von VIII zu Biphenyl: 200 mg VIII werden langsam auf 200° erhitzt. Dabei entweicht Kohlenoxyd und das entstehende Biphenyl sublimiert an die kälteren Wandungen des Reaktionsgefäßes. Die weißen Kristalle werden aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 69–70°; Ausb. 12 mg (7% d. Th.).

$C_{12}H_{10}$ (154.2) Ber. C 93.47 H 6.53 Gef. C 93.05 H 6.71

Umsetzung von I mit Tetracyan-äthylen (Darst. von Tricyanvinyl-diäthylamin): 640 mg Tetracyan-äthylen in 200 ccm Äther und 800 mg *I* in 100 ccm Äther läßt man gleichzeitig einer Lösung von 320 mg Diäthylamin in 200 ccm Äther zutropfen. Die Lösung färbt sich von Gelb über Rot nach Tiefgelb. Vom ausgefallenen Salz wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und die Kristalle aus Hexan/Äthanol (4:1) umkristallisiert. Schmp. 72°. Die Analyse zeigt, daß nicht das Addukt IX, sondern Tricyanvinyl-diäthylamin entsteht¹⁸.

$C_9H_{10}N_4$ (174.2) Ber. C 62.05 H 5.78 N 32.16 Gef. C 62.11 H 6.01 N 31.92

1-Keto- (X) und 8-Keto-dicyclopentadien (XI): Man läßt 16.1 g *I* in 150 ccm Cyclopentadien bei -70° einer Lösung von 7.5 g Diäthylamin in 400 ccm Cyclopentadien innerhalb von 2 Stdn. zutropfen, rührt 1 Stde. nach, filtriert vom ausgefallenen Diäthylammoniumbromid ab und entfernt das Cyclopentadien i. Vak. Der zurückbleibende schmierige Kristallbrei wird mit

¹⁸) Analog der Umsetzung von Tetracyan-äthylen mit Dimethylamin zum Tricyanvinyl-dimethylamin. B. C. MCKUSICK, R. E. HECKERT, L. T. CAIRNS, D. D. COFFMAN und H. F. MOWER, J. Amer. chem. Soc. 80, 2806 [1958].

einigen ccm Äther gewaschen und auf Ton abgepreßt. Rohausb. 2.2 g. Die Kristalle (Schmp. 59–64°) werden mehrmals mit Äther gewaschen, die vereinigten Ätherauszüge vom Lösungsmittel befreit und die anfallenden Kristalle aus n-Hexan umkristallisiert. Schmp. 82–84°.

$C_{10}H_{10}O$ (146.2) Ber. C 82.15 H 6.89 Gef. C 82.22 H 6.69

IR-Spektrum: CO-Frequenzen bei 1790 und 1692/cm (KBr-Preßling). 2.4-Dinitrophenylhydrazon: Zers.-P. 188–189° unter Dunkelfärbung (Lit. von X: Schmp. 59.0–59.5°¹⁹⁾, 65.3–65.6°²⁰⁾, 80°²¹⁾, 76.8–77.8°¹¹⁾ und Sdp._{0.5} 85° (nicht kristallin)²²⁾. Für XI: Schmp. 63–64°¹¹⁾ und 63.3–65.6°²⁰⁾.

Verhalten von V gegenüber Schwefelsäure: 4.8 g V werden in 25 ccm 20-proz. Schwefelsäure 4¹/₂ Stdn. zum Sieden erhitzt, dann mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden getrocknet, dann der Äther abdestilliert und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Schmp. 103–104°; Ausb. 3.1 g (64.7%) der eingesetzten Substanz.

Pyrolyse von V zum Indanon-(1) (XIII): 4 g V werden langsam auf ca. 240° erhitzt. Es tritt Braunfärbung und Gasentwicklung ein. Bei 238° beginnt die Destillation einer bräunlichen Flüssigkeit. Rohausb. 1.8 g (55.4% d. Th.). Nach nochmaliger Destillation (Sdp. 234°) erhält man reines Indanon-(1). Schmp. 39–40°. Der Misch-Schmp. mit Indanon-(1) zeigt keine Depression: 40–41°.

2.4-Dinitrophenylhydrazon (aus Äthanol) Zers.-P. 257–258°.

$C_{15}H_{12}N_4O_4$ (312.2) Ber. N 16.87 Gef. N 16.65

Oxim des Crackproduktes: Schmp. 145–146° (Lit.²³⁾: 143–145°. Misch-Schmp. mit Indanon-(1)-oxim: 144–145°.

C_9H_9NO (147.1) Ber. N 9.52 Gef. N 9.26

IR-Spektrum des Crackproduktes: CO-Frequenz bei 1722/cm in Übereinstimmung mit Indanon-(1). Auch die UV-Spektren sind identisch: λ_{\max} 236 μ ($\log \epsilon = 4.22$), 243 μ ($\log \epsilon = 4.15$).

Indanon-(1) aus 5-Brom-cyclopenten-(2)-on-(1): 10 g I werden bei einer Badtemperatur von 65–78° und 0.8 Torr über einen Al_2O_3 -Kontakt von 190° destilliert. Die Pyrolyseapparat²⁴⁾ ist durch einen elektrischen Ofen beheizt. In den gekühlten Vorlagen ist nur eine geringe Menge Ausgangsprodukt zu finden. Aus dem Al_2O_3 werden nach der Ätherextraktion 5 g Substanz isoliert. Diese werden destilliert. Sdp.₂ 84–88°; Ausb. 2.6 g (34.8% d. Th.). Oxim: Schmp. 141–143°.

Indanon-(1) aus 5-Acetoxy-cyclopenten-(2)-on-(1) (II): Wie im vorhergehenden Versuch werden 2 g II über einen Kontakt aus basischem Al_2O_3 destilliert und wie oben aufgearbeitet. Ausb. 500 mg Indanon-(1) (53.4% d. Th.). Indanon-(1)-oxim: Schmp. 142–144°.

Addukt XIV aus Maleinsäure-anhydrid und 8.9-Dihydro-inden-(2)-on-(1): 1.6 g dimeres Cyclopentadienon und 1 g Maleinsäure-anhydrid werden zusammengeschmolzen und erhitzt, bis deutliche Gasentwicklung eintritt. Nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze zu Kristallen, die aus Äthanol/Äther (1:1) umkristallisiert werden. Schmp. 240° (Lit.¹⁵⁾: 241°.

$C_{13}H_{10}O_4$ (230.0) Ber. C 67.82 H 4.38 Gef. C 67.61 H 4.42

¹⁹⁾ M. ROSENBLUM, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3179 [1957].

²⁰⁾ R. B. WOODWARD und T. H. KATZ, Tetrahedron [London] **5**, 70 [1959].

²¹⁾ K. ALDER und F. H. FLOCK, Chem. Ber. **87**, 1916 [1954].

²²⁾ H. HOCK und F. DEPKE, Chem. Ber. **84**, 336 [1951].

²³⁾ R. A. PACAUD und C. F. H. ALLEN, Org. Syntheses Coll. Vol. II, 336 [1950].

²⁴⁾ W. FLAIG, Liebigs Ann. Chem. **568**, 19 [1950].

Umsetzung des Adduktes XIV mit Diazomethan zu XV: 300 mg *XIV* werden in 200 ccm Äther gelöst und mit einer äther. Lösung von *Diazomethan* im Überschuß versetzt. Nach 24 Stdn. werden die ausgefallenen weißen Kristalle von *XV* abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 169–170°. Die Analyse zeigt, daß *Diazomethan*-Addition und Veresterung stattgefunden hat.

$C_{16}H_{18}N_2O_5$ (318.3) Ber. C 60.26 H 5.69 O 25.15 Gef. C 59.82 H 5.67 O 25.27

IR-Spektrum: CO-Frequenz bei 1736/cm.

Umsetzung von V mit Phenylazid: 500 mg *V* werden in 4 g *Phenylazid* gelöst und auf -5° gekühlt. Nach 24 Stdn. werden 10 ccm Äther zugegeben und der sich bildende Kristallbrei von *XVI* abgesaugt. Rohausb. 60 mg. Diese werden bei 0° in Methanol gelöst und bei -70° ausgefroren. Zers.-P. 238–240°, ab 210° Dunkelfärbung.

$C_{16}H_{13}N_3O_2$ (278.3) Ber. C 69.05 H 4.34 N 15.10 Gef. C 69.19 H 4.62 N 15.25

1.8-Diketo-4.7-methano-5.6-phenylimino-3 a.4.7.7 a-tetrahydro-inden (XVII): 1.2 g *V* werden unter Schütteln in 5 g *Phenylazid* gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur einen Monat stehengelassen. Die gebildeten Kristalle werden aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 191° ; Ausb. 650 mg farblose Kristalle (40.5% d. Th.).

$C_{16}H_{13}NO_2$ (251.3) Ber. C 76.48 H 5.21 N 5.57 Gef. C 76.67 H 5.02 N 5.72

IR-Spektrum von XVII: CO-Frequenzen bei 1765 und 1700/cm. C–N-Frequenz bei 1356/cm, CH-Frequenz bei 693/cm.

Addukt XVIII aus XVII mit Diazomethan: Die Lösung von 300 mg *XVII* in 700 ccm Äther wird mit äther. *Diazomethan*-Lösung im Überschuß (50 ccm) versetzt. Nach 2 Tagen wird der Äther i. Vak. entfernt und die gebildeten Kristalle aus Äthanol/Äther (1:1) umkristallisiert. Zers.-P. 110° ; Ausb. 120 mg farblose Spieße.

$C_{17}H_{15}N_3O_2$ (293.3) Ber. C 69.61 H 5.15 N 14.32 Gef. C 68.36 H 5.12 N 13.51

Additionsprodukte XIX aus Diazomethan und V: 1.0 g *V* wird in 150 ccm Äther gelöst und mit äther. *Diazomethan*-Lösung im Überschuß versetzt. Es tritt keine Stickstoffentwicklung ein. Nach 12 Stdn. werden die ausgefallenen blaßgelben Kristalle abgesaugt und aus möglichst wenig Methanol umkristallisiert. Zers.-P. 195–197°, bei schnellem Erhitzen Zers.-P. 202 bis 205° unter Schwarzfärbung; Ausb. 230 mg weiße Kristalle.

$C_{12}H_{12}N_4O_2$ (244.3) Ber. C 59.50 H 4.99 O 13.23 Gef. C 59.68 H 5.39 O 13.46

Das Filtrat wird eingeeengt und die ausfallenden Kristalle aus Methanol umkristallisiert. Zers.-P. 153–155° unter Schwarzfärbung; Ausb. 64 mg weiße Kristalle. Die Analyse zeigt, daß ein Isomeres vorliegt.

$C_{12}H_{12}N_4O_2$ (244.3) Ber. N 22.32 Gef. N 22.60

Die IR-Spektren der Isomeren XIX sind identisch: CO-Frequenz bei 1723/cm, –C–N=N–C-Frequenz bei 970/cm (KBr-Preßling).

1.8-Diketo-4.7-methano-5-chlor-3 a.4.7.7 a-tetrahydro-inden (XX): 3.2 g *V* in 150 ccm CCl_4 werden mit einer Lösung von 1.4 g *Chlor* in 30 ccm CCl_4 bei 0° vermischt. Es tritt spontane Erwärmung ein. Die Reaktionslösung wird 12 Stdn. auf 0° gehalten, dann ein Teil des CCl_4 i. Vak. entfernt. Die zurückbleibende Substanz ist schmierig und kristallisiert langsam unter Chlorwasserstoffentwicklung. Rohausb. 1.3 g. Schmp. 106–108°. Aus n-Hexan umkristallisiert: Schmp. 119–120°.

$C_{10}H_7ClO_2$ (194.6) Ber. C 61.71 H 3.62 O 16.44 Gef. C 61.55 H 3.71 O 16.26

IR-Spektrum: CO-Frequenzen bei 1725/cm und 1785/cm (KBr-Preßling).

5-Chlor-indanon-(1) (XXI): 3 g *XX* werden langsam auf 220° erhitzt. Die nach starker Gasentwicklung entstehende Flüssigkeit wird destilliert. Sdp.₁₁ 153–155°; Ausb. 1.8 g (69% d. Th.). Das Destillat erstarrt und wird aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 96–97° (Lit.: 95°²⁵, 96–97°²⁶).

C_9H_7ClO (166.6) Ber. C 64.88 H 4.23 Cl 21.29 Gef. C 64.87 H 4.43 Cl 21.35

IR-Spektrum von XXI: CO-Frequenz bei 1716/cm Aromatenbanden bei 1602, 1332, 852 und 815/cm (KBr-Preßling).

5-Chlor-indanon-(1)-2.4-dinitrophenylhydrazon: Zers.-P. 282–282.5°.

$C_{15}H_{12}ClN_4O_4$ (347.7) Ber. N 16.22 Gef. N 16.31

Bromhydrine XXII: Eine Lösung von 1.6 g *V* in 200 ccm CCl_4 wird bei 0° mit 1.6 g wasserhaltigem *Brom* versetzt. Nach Entfärbung der Reaktionslösung wird CCl_4 i. Vak. entfernt. Dabei tritt starke Bromwasserstoffentwicklung ein, und die Substanz kristallisiert langsam durch. Ausb. 420 mg (16.4% d. Th.), aus *n*-Hexan Zers.-P. 124–125° unter Braunfärbung.

$C_{10}H_9BrO_3$ (257.1) Ber. C 46.72 H 3.52 Br 31.08 Gef. C 46.82 H 3.49 Br 31.30

IR-Spektrum: CO-Frequenzen bei 1700 und 1772/cm, Br-Frequenzen bei 688 und 722/cm, OH-Frequenz bei 3400/cm.

5- und 6-Brom-indanon-(1) (XXIII): 2 g *XXII* werden auf 200° erhitzt und die sich dabei bildende Flüssigkeit i. Vak. destilliert. Sdp.₁₀ 156°. Ausb. 940 mg (56.3% d. Th.). Die Substanz wird durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Schmp. 94–95° (aus *n*-Hexan). Misch-Schmp. mit 6-Brom-indanon-(1) (Schmp. 112°): 97–98°.

C_9H_7BrO (211.1) Ber. C 50.19 H 3.32 O 7.58 Gef. C 49.96 H 3.34 O 7.53

IR-Spektrum: CO-Frequenzen bei 1722/cm, Aromatenbanden bei 1600 und 1332/cm (KBr-Preßling).

1-Hydroxy-4.7-endohydroxymethylen-octahydro-inden (XXV): 10 g *V*, gelöst in 200 ccm absol. Methanol, werden bei 19° und 40 atü *Wasserstoff* unter Verwendung von Raney-Nickel hydriert. Wenn keine Wasserstoffaufnahme mehr festzustellen ist (ca. 4 Stdn.), wird das Methanol i. Vak. abdestilliert. *XXV* erstarrt dabei. Ausb. 10.1 g (96% d. Th.), Schmp. 155–156° (aus Äther).

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.1) Ber. C 71.39 H 9.59 O 19.03 Gef. C 71.99 H 9.58 O 19.28

IR-Spektrum: OH-Frequenzen bei 3300, 1360 und 1085/cm. CH-Frequenz bei 2950 und CH-Deformationsschwingung bei 1335/cm (KBr-Preßling). IR-Spektrum des Zwischenproduktes XXIV: CO-Frequenz bei 1728/cm. OH-Frequenz bei 3300/cm. CH-Frequenz bei 2950/cm (als Film).

1.8-Dihydroxy-dicyclopentadien (XXVI): 5 g *V* in 70 ccm Methanol werden mit einer Aufschlammung von 5 g $NaBH_4$ in 50 ccm Methanol versetzt. Nachdem die exotherme Reaktion beendet ist, wird die Reaktionsmischung noch 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit 2*n* H_2SO_4 angesäuert und 12 Stdn. mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der äther. Phase wird der Äther abdestilliert und die verbleibende wachsartige Substanz aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 123–126°; Ausb. 1.2 g (23% d. Th.).

$C_{10}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.12 H 7.36 O 19.48 Gef. C 73.16 H 7.26 O 18.90

²⁵) W. v. MILLER und W. MIERSCH, Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 2115 [1892].

²⁶) J. KENNER und E. WITHAM, J. chem. Soc. [London] **119**, 1490 [1921].

IR-Spektrum: OH-Frequenzen bei 3380 und 1072/cm (KBr-Preßling).

1.8-Dihydroxy-1.8-di-n-butyl-dicyclopentadien (XXVII): Einer Lösung von 4.4 g *V* in 40 ccm absol. Benzol läßt man 50 ccm einer 1.2 *m* *n*-Butyl-lithium-Lösung zutropfen. Dabei trübt sich die Reaktionslösung und wird gelb. Es wird 2 Stdn. nachgerührt, dann tropfenweise mit Methanol versetzt, um überschüss. Butyl-lithium zu zersetzen, mit $n/_{10}$ H₂SO₄ neutralisiert und dann mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherauszüge wird der Äther entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält so eine wachsartige Substanz vom Sdp._{0,1} 115–120°. Ausb. 1.2 g (16% d. Th.).

C₁₈H₂₈O₂ (276.4) Ber. C 78.14 H 10.21 O 11.57 Gef. C 79.13 H 8.96 O 11.65

UV-Spektrum von XXVII: λ_{\max} 245 m μ (log ϵ = 3.91) (in *n*-Hexan).

ERNST SCHMITZ, ALFRED RIECHE und ELFRIEDE BEYER

Perorthosäuren, III¹⁾

Peroxyde aus Ketenacetalen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften
zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 27. April 1961)

Orthoester von Diacylperoxyden entstehen aus Ketenacetalen und Wasserstoffperoxyd, Perorthoester aus Ketenacetalen und Alkylhydroperoxyden.

Vor einigen Jahren haben wir ältere Untersuchungen²⁾ über die Alkylierung des Wasserstoffperoxyds wieder aufgenommen. Während zu diesem Zeitpunkt die Anlagerung des Wasserstoffperoxyds an Aldehyde und Ketone gut untersucht war, war das Tatsachenmaterial über die Alkylierung des Wasserstoffperoxyds noch sehr lückenhaft. Das für die Äthylierung³⁾ und die Methylierung⁴⁾ des Wasserstoffperoxyds entwickelte Verfahren der Umsetzung mit Dialkylsulfaten versagte bereits bei Alkylresten mit mehr als drei C-Atomen. Alkylhydroperoxyde mit größeren primären oder sekundären Alkylresten konnten überhaupt nicht hergestellt werden. Dagegen waren Hydroperoxyde und Dialkylperoxyde mit tertiären Alkylresten durch eine allgemein anwendbare Reaktion zugänglich geworden: Die Reaktion von tertiären Alkoholen mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure⁴⁾. Schließlich waren noch Triphenylchlormethan⁵⁾ und einige ähnliche Verbindungen mit Wasserstoffperoxyd in Peroxyde übergeführt worden.

¹⁾ Zugleich XXVII. Mitteil. über Alkylperoxyde. Perorthosäuren, II.: A. RIECHE, E. SCHMITZ und E. BEYER, Chem. Ber. **91**, 1942 [1958]; XXVI. Mitteil. über Alkylperoxyde: A. RIECHE und CH. BISCHOFF, Chem. Ber. **94**, 2722 [1961].

²⁾ A. RIECHE und W. BRUMSHAGEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 951 [1928].

³⁾ A. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3387 [1900].

⁴⁾ N. A. MILAS und D. SURGENOR, J. Amer. chem. Soc. **68**, 205 [1946]; R. CRIEGEE und H. DIETRICH, Liebigs Ann. Chem. **560**, 135 [1948].

⁵⁾ H. WIELAND und J. MAIER, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1205 [1931].