



## Die Reaktionsgleichung



zeigt, daß von den 3 O-Atomen des Ozons zwei zur Bildung der beiden Moleküle Keton, das dritte zur Bildung von IIa verwendet werden. Formal betrachtet, ist Tetracyanäthylen also ein (gegen Ozon beständiges) Reduktionsmittel, das das zuviel vorhandene O-Atom des Ozons aufnimmt<sup>5)</sup>. Di- oder polymere Acetonperoxyde, Produkte der „normalen“ Ozonisierung von Tetramethyläthylen in inerten Solventien, konnten auch nicht in Spuren gefunden werden.

Genau wie Tetramethyläthylen verhält sich Bis-cyclohexylen: Einziges Ozonolyseprodukt ist Cyclohexanon. Aber nicht nur offenkettige, tetrasubstituierte Olefine, die gemeinhin keine Ozonide liefern<sup>2)</sup>, sondern auch disubstituierte wie Stilben, Iso-stilben und Cyclohexen geben bei Anwesenheit von Tetracyanäthylen nur Benzaldehyd bzw. Adipin-dialdehyd; mono- oder polymere Ozonide treten nicht auf. Selbst dann, wenn die Ozonidbildung wie bei 1.2-Dimethyl-cyclopenten intramolekular (und daher besonders glatt und schnell) verläuft<sup>6)</sup>, wird der Reaktionsablauf durch Tetracyanäthylen völlig geändert: Einziges Reaktionsprodukt ist Heptandion-(2.6).

Ein Beispiel dafür, daß Tetracyanäthylen die anomale Ozonisierung unterdrücken kann, bildet die Ozonolyse von *Camphen*. Wie PH. S. BAILEY<sup>7)</sup> zeigte, entsteht dabei in inerten Lösungsmitteln ohne weiteren Zusatz ein kompliziertes Gemisch von Lacton, Hydroxysäure und ungesättigter Säure. Unter unseren Bedingungen dagegen läßt sich nur das „normale“ Produkt, Camphenilon, isolieren. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt, wenn auf die gleichzeitige Isolierung des Tetracyanäthylenepoxyds verzichtet wird, selbst bei kleineren Ansätzen 80%.

Allerdings findet auch die neu aufgefundene Variante ihre Grenzen: Feistsäureester<sup>8)</sup> und 1-Phenyl-1-mesityl-äthylen<sup>9)</sup> scheinen nach Vorversuchen dieselben anomalen Reaktionsprodukte zu liefern, wie bei der üblichen Ozonolyse.

Über den Mechanismus, nach dem Tetracyanäthylen in das Reaktionsgeschehen eingreift, kann noch nichts Endgültiges gesagt werden. Sicher ist, daß weder normale Ozonide (1.2.4-Trioxolane) noch dimere Ketoperoxyde (z. B. dimeres Acetonperoxyd) die zugesetzte Cyanverbindung oxydieren. Ob die sogen. „Primärozonide“ (1.2.3-Trioxolane) oder die durch deren Zerfall entstehenden peroxydischen Zwitterionen eines ihrer O-Atome an Tetracyanäthylen abgeben, ist ebenso ungewiß, wie die Frage, ob instabile Addukte der Formel I auftreten, jedoch schnell in Keton und Tetracyanäthylenoxyd zerfallen. Darüber können erst weitere Versuche entscheiden.

Der DUPONT COMPANY, Wilmington, sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Der eine von uns (P. G.) dankt der FRITZ THYSSEN-STIFTUNG herzlich für ein Stipendium.

<sup>5)</sup> Die Reaktion erinnert an Ozonolysen bei Gegenwart von Pyridin, über die J. M. CONIA und P. LERIVEREND, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **250**, 1078 [1960], berichteten.

<sup>6)</sup> R. CRIEGEE und G. LOHAUS, Chem. Ber. **86**, 1 [1953].

<sup>7)</sup> Chem. Ber. **88**, 795 [1955].

<sup>8)</sup> vgl. A. T. BOTTINI und J. D. ROBERTS, J. org. Chemistry **21**, 1169 [1956]; die Konstitution des Ozonisierungsproduktes wurde allerdings noch nie streng bewiesen.

<sup>9)</sup> R. C. FUSON und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **66**, 1274 [1944]; R. CRIEGEE, Advances in Chemistry Series **21**, 133 [1959].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tetracyanäthylen (TCNE) wurde durch zweimalige Sublimation bei 0.2 Torr und 60–65° Badtemperatur gereinigt. Als Lösungsmittel wurde säure- und wasserfreier Essigester verwendet. Die Versuche wurden nicht stets unter optimalen Bedingungen durchgeführt. Die Ausbeuten lassen sich zweifellos verbessern.

1.70 g *Tetramethyläthylen* und 2.56 g *TCNE* ergaben in 60 ccm Essigester eine goldgelbe Lösung. Bei –70° schlug nach Einleiten der äquiv. Menge *Ozon* die Farbe nach Hellblau und nach Austreiben des geringen Ozonüberschusses durch Stickstoff nach Farblos um. Bei 20° wurden Lösungsmittel und Aceton i. Vak. in 2 Kühlfallen übergeführt und aus diesen (nach Verdünnen mit Methanol) das *Aceton* als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 125°) isoliert. Ausb. 8.25 g (86% d. Th.).

Als Rückstand verblieben 2.83 g (98% d. Th.) farbloses *TCNE-Epoxyd*. Schmp. (unter leichter Zers.) nach zweimaliger Sublimation (0.001 Torr, 60–70° Badtemp.) 177–178° (Block, abgek. Therm.).

$C_6N_4O$  (144.1) Ber. C 50.01 N 38.88 O 11.10

Gef. C 50.5 N 38.5 O 11.2 Mol.-Gew. 121, 132 (Rast)

Im IR-Spektrum (Nujol) liegen die Hauptbanden bei folgenden Wellenzahlen (in Klammern: geschätzte Intensitäten): 2270 (6), 1310 (6), 1187 (6), 1160 (10), 1120 (3), 1045 (2), 950 (7), 893/cm (9).

Im UV-Spektrum findet sich kein Maximum oberhalb 210 m $\mu$ .

0.82 g *Bis-cyclohexyliden*<sup>10)</sup> und 0.64 g *TCNE* in 60 ccm Essigester ergaben mit *Ozon* bei –70° 0.71 g (98%) rohes *TCNE-Epoxyd* und 2.00 g (71%) *Cyclohexanon-2.4-dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. 161°.

Die Ozonisierung von 0.65 g *Cyclohexen* bei Gegenwart von 1.00 g *TCNE* bei –70° verlief ohne Abscheidung polymerer Ozonide. Das *TCNE-Epoxyd* fiel bräunlich an und schmolz nach dem Auswaschen mit Methylenchlorid bei 165°, nach einmaliger Sublimation bei 173°. Ausb. 89%. Aus der  $CH_2Cl_2$ -Lösung wurde mit Phenylhydrazin in 51-proz. Ausb. *Adipinaldehyd-bisphenylhydrazon* vom Schmp. 138° gewonnen.

*Isostilben* lieferte ebenso 81% *TCNE-Epoxyd* und 87% *Benzaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. 231°. Die gleichen Produkte wurden in 84-proz. bzw. 90-proz. Ausb. bei der Ozonisierung von *Stilben* gewonnen; jedoch mußte die Reaktion wegen der Schwerlöslichkeit von *Stilben* bei 0° durchgeführt werden.

Bei der Ozonisierung von 3.0 g *1.2-Dimethyl-cyclopenten* und 4.0 g *TCNE* in 100 ccm Essigester entstand ein Gemisch von *TCNE-Epoxyd* und *Heptandion-(2.6)*, das nach Abziehen des Essigesters aus  $CCl_4$  umkristallisiert wurde. Dabei schied sich die Hauptmenge des Epoxyds ab. Aus der Mutterlauge wurden durch Destillation 2.4 g (61% d. Th.) *Heptandion-(2.6)* gewonnen und durch sein IR-Spektrum und als Disemicarbazon vom Schmp. 211° (Lit.<sup>11)</sup>: 219° identifiziert. Der Destillationsrückstand ergab durch Vak.-Sublimation weiteres *TCNE-Epoxyd*, insgesamt wurden davon 86% d. Th. erhalten.

In gleicher Weise liefert 2.0 g *Camphen* und 1.88 g *TCNE* 1.70 g (81%) *TCNE-Epoxyd* und 1.45 g (72%) *Camphenilon*, identifiziert durch sein IR-Spektrum und den Schmp. 224 bis 225° des Semicarbazons (Zers., Block, abgek. Thermometer, Lit.<sup>12)</sup>: 226–227°).

<sup>10)</sup> R. CRIEGEE, E. VOGEL und H. HÖGER, Chem. Ber. 85, 144 [1952].

<sup>11)</sup> M. VAN RYSELBERGE, Bull. Soc. chim. Belgique 35, 311 [1926].

<sup>12)</sup> P. LIPP und C. PADBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 1324 [1921].

Unter Verzicht auf die Gewinnung von TCNE-Epoxyd kann man auch nach folgender Vorschrift verfahren:

In die leuchtend gelbe Lösung von 6.60 g *Camphen* und 6.20 g *TCNE* in 100 ccm Essigester leitet man bei  $-70^{\circ}$  *Ozon* bis zur schwachen Blaufärbung ein. Nach dem Vertreiben des überschüss. Ozons mit Stickstoff wird die blaßgelbe Lösung mit 400 ccm Pentan verdünnt und mit 200 g Silicagel verrührt. Man gibt die dunkel gewordene Masse mit der nun farblosen Lösung in eine Chromatographiersäule, die mit weiteren 300 g Silicagel gefüllt ist und eluiert das adsorbierte Camphenilon mit 4 l einer Pentan/Äther-Mischung (4:1). Im Eluat wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur über eine 50-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Der Rückstand liefert bei der Destillation im Säbelkolben 5.30 g (80% d. Th.) fast reines *Camphenilon* vom Sdp.<sub>15</sub>  $78-81^{\circ}$  und dem Schmp.  $32-34^{\circ}$ .

---