

RICHARD KUHN und BERNHARD SCHULZ

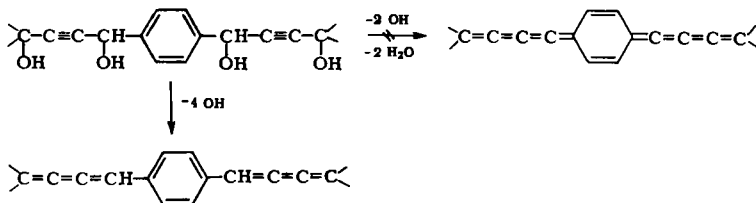
Über Kumulene, XVI¹⁾Ausweichreaktionen bei Versuchen zur Darstellung
von Pentatetraenen

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

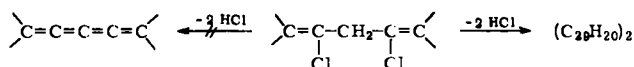
(Eingegangen am 22. Juni 1963)

Das in der Literatur beschriebene „Tetraphenyl-pentatetraen C₂₉H₂₀“ hat die Summenformel C₅₈H₄₄ und die Struktur V. In dem als „1.5-Di-tert.-butyl-1.5-diphenyl-pentatetraen“ bezeichneten Kohlenwasserstoff C₂₅H₂₈ liegt das isomere Inden-Derivat der Formel VII vor.

Das aus Terephthaldialdehyd mit 2 Mol der Dilithiumverbindung von Äthynylbenzhydrol erhaltene Tetraol ergab nicht das erwartete Bis-pentatetraen C₃₈H₂₄²⁾, sondern ein um 2 H-Atome reicheres Bis-butatrien³⁾:



Aus 2.4-Dichlor-1.1.5.5-tetraphenyl-pentadien-(1.4) erhielt man anstelle von Tetraphenylpentatetraen einen farblosen *dimeren* Kohlenwasserstoff⁴⁾.



In dieser Arbeit wird gezeigt, daß der bei weiteren Versuchen zur Darstellung von Tetraphenyl-pentatetraen erhaltene gelbe Kohlenwasserstoff^{5,6)} *dimer* und um 4 H-Atome reicher ist; er entsteht möglicherweise auf folgendem Wege:

1) XV. Mitteil.: R. KUHN und B. SCHULZ, *Angew. Chem.* **75**, 452 [1963].

2) R. KUHN und H. FISCHER, *Angew. Chem.* **70**, 705 [1958].

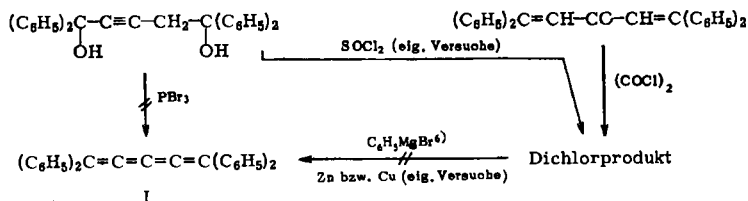
3) R. KUHN und H. FISCHER, *Chem. Ber.* **92**, 1849 [1959].

4) R. KUHN, HERBERT FISCHER, F. A. NEUGEBAUER und HANS FISCHER, *Liebigs Ann. Chem.* **654**, 64 [1962].

5) F. BOHLMANN und K. KIESLICH, *Abh. braunschweig. wiss. Ges.* **1957**, IX, 147.

6) G. MARIN, Thèse Ingénieur Docteur, Paris 1960. S. auch P. CADIOT, W. CHODKIEWICZ und J. RAUSS-GODINEAU, *Bull. Soc. chim. France* **1961**, 2176.

Das sog. „Tetraphenyl-pentatetraen“ wurde von BOHLMANN und KIESLICH⁵⁾ durch Umsetzung des 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentin-diols-(1.5) mit Phosphortribromid in kochendem Benzol und von MARIN⁶⁾ durch Umsetzung eines nicht isolierten Dichlorproduktes aus 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentadien-on-(3) mit Phenylmagnesiumbromid gewonnen:



Die nach beiden Methoden von uns erhaltenen Produkte zeigen übereinstimmende UV- und IR-Spektren und denselben Schmelzpunkt (Mischprobe). Er liegt bei 290°, während BOHLMANN und KIESLICH⁵⁾ 276° und MARIN⁶⁾ 329° angaben. Die Differenzen sind wohl auf verschieden schnelles Anheizen und auf starke Zersetzung zurückzuführen.

Das NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffes zeigt, daß ein nicht koppelndes (isoliertes) Vinylproton auf zehn aromatische Protonen vorhanden ist. Danach scheidet Struktur I aus. Bei der Hydrierung nahm der Kohlenwasserstoff zwischen 4 und 5 Mol-äquiv. Wasserstoff auf (ber. für das Mol.-Gew. 741.0). Das Hydrierungsprodukt zeigte Schmelzpunkte, die sich von 130–176° erstreckten. Die zugehörigen IR-Spektren waren nahezu übereinstimmend, bis auf kleine Unterschiede in der aliphatischen CH-Intensität. Es gelang uns, drei Hydrierungsprodukte zu isolieren und, aufgrund der NMR-Spektren und der gefundenen Molekulargewichte, zwei von ihnen die Strukturen II und III eindeutig zuzuordnen.



Das dritte Hydrierungsprodukt bestand aus Mischkristallen von II und III im Verhältnis von etwa 1.6–1.8:1 (aus dem Integral des NMR-Spektrums errechnet).

Das Tetrakis- $[\beta,\beta$ -diphenyl-äthyl]-äthan (III) wurde auch durch katalytische Hydrierung des von G. WITTIG und B. OBERMANN¹¹⁾ erstmals dargestellten Tetrakis- $[\beta,\beta$ -diphenyl-vinyl]-äthans (IV) erhalten (Mischprobe, IR- und NMR-Spektren). Die Konstitution von IV und des daraus erhaltenen III wurde durch die NMR-Spektren sichergestellt.



Aus IV ließ sich durch Umsetzung mit *N*-Brom-succinimid oder Dibrom-dimethylhydantoin und anschließende Behandlung mit Pyridin das Tetrakis- $[\beta,\beta$ -diphenylvinyl]-äthylen (V) gewinnen. Es erwies sich als identisch mit dem von den anderen Autoren^{5,6)} dargestellten sog. „Pentatetraen“ (UV- und IR-Spektren übereinstimmend, Mischprobe ohne Depression).

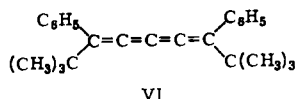
¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2214 [1935].

Reduktion von V mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Eisessig führte — unter Spaltung des Moleküls — im wesentlichen zum 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentan, genau wie die gleiche Reduktion von IV zum Tetraphenylpentan führte¹¹⁾. Sind dagegen die Doppelbindungen der Vinylgruppen hydriert, wie in II und III, so erfolgt keine Spaltung des Moleküls mehr. III wird unter diesen Bedingungen unverändert wiedergewonnen und II zum Äthan III reduziert.

Diese Ergebnisse zeigen, daß der gelbe Kohlenwasserstoff nicht die ihm bisher zugeschriebene Struktur I, sondern Struktur V hat. Damit in Einklang steht auch die Isolierung von 60% d. Th. Benzophenon beim Ozonabbau⁵⁾, die bisher als Stütze für Formel I galt.

DIE KONSTITUTION DES SOG. „1,5-DI-tert.-BUTYL-1,5-DIPHENYL-PENTATETRAENS“⁸⁾

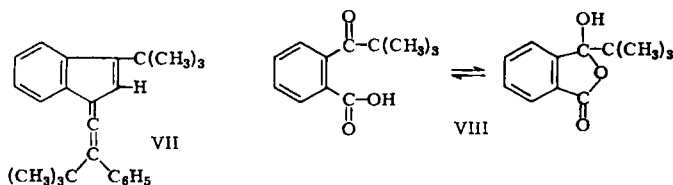
Kürzlich wurden weitere „Pentatetraene“ beschrieben, wie z. B. das „1,5-Di-tert.-butyl-1,5-diphenyl-pentatetraen“, die alle durch Abspaltung von Wasser aus den entsprechenden Pentin-diol-(1.5) mit *p*-Toluolsulfonsäure dargestellt und z. T. sogar in die optischen Antipoden gespalten worden sind⁷⁾. Diese erwiesen sich als enorm stabil; so racemisierte sich das linksdrehende 1,5-Di-tert.-butyl-1,5-bis-[*p*-chlor-phenyl]-pentatetraen in kochendem Brombenzol (156°) erst in 700 Min. zu 50%⁷⁾. Alle diese „Pentatetraene“ zeigten im IR-Spektrum eine starke Allenbande bei 1940/cm und nahmen bei der Hydrierung statt 4 nur 3 Moläquiv. Wasserstoff auf.



Der Kohlenwasserstoff der angeblichen Formel VI wurde von uns neu dargestellt und sein NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigte, daß ein Vinylproton im Molekül vorhanden ist. Formulierung VI konnte danach nicht zutreffen. Durch Abbau mit Ozon wurde, neben tert.-Butyl-phenyl-keton, *o*-Trimethylacetyl-benzoesäure (VIII) gefaßt, die sich auch aus Phthalsäureanhydrid und tert.-Butylmagnesiumchlorid darstellen ließ. Damit war bewiesen, daß dem sog. „Pentatetraen“ die Struktur VII des 3-tert.-Butyl-1-[3,3-dimethyl-2-phenyl-buten-(1)-yliden]-indens zukam.

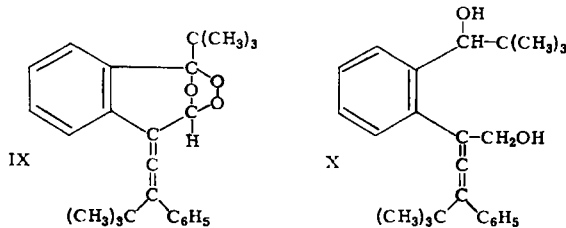
Zum Vergleich sei angeführt, daß als Nebenprodukt bei der Synthese des Tetraphenylbutatriens das orangefarbige 3-Diphenylmethylen-1-phenyl-inden erhalten wurde, das mit Chromsäure *o*-Benzoyl-benzoesäure und Benzophenon lieferte¹²⁾.

Formel VII erklärt die Aufnahme von nur 3 Moll. Wasserstoff und die starke Allenbande bei 1940/cm, da ein unsymmetrisches Allen vorliegt. Mit Platin in Eisessig nahm VII erwartungsgemäß 9 Moll. H₂ auf.



¹²⁾ K. BRAND, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1987 [1921]; K. BRAND und L. W. BERLIN, ebenda **57**, 846 [1924].

Aus VII erhielten wir Derivate, die wegen der auffallenden Stabilität der Allengruppierung gegenüber der olefinischen Doppelbindung im Ring interessant sind. In Pentan bei -85° reagiert nur die Doppelbindung im Indenring mit Ozon zum gut kristallisierenden Ozonid IX, ohne daß die Allenbindung angegriffen wird. IX kann mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol X hydriert werden, wobei die Allengruppierung im Molekül (Bande bei $1940/\text{cm}$) erhalten bleibt. Das IR-Spektrum von IX zeigt keine Carbonyl- oder OH-Banden, sondern nur Äthergruppierungen; daher kommt nur Formulierung IX für das Ozonid in Frage.



Die Existenz optischer Antipoden⁷⁾ von Kumulenen des Typs VII, deren Stabilität für Pentatetraene so überraschend war, entspricht den Verhältnissen bei bekannten Allenen. Es ist somit die Voraussage von J. H. VAN'T HOFF noch nicht verwirklicht, wonach geeignet substituierte Pentatetraene in einer D- und L-Form existieren sollten.

Herrn Prof. Dr. H. A. STAAB und Herrn Dr. A. MANNSCHECK haben wir für zahlreiche NMR-Spektren, Herrn Dr. W. OTTING für die IR-Spektren und Herrn Dr. J. C. JOCHIMS sowie Herrn Dr. HERBERT FISCHER für vielfältige Beratung zu danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden im Berl-Block bestimmt und sind unkorrigiert. UV-Spektren wurden mit einem Cary 14 Recording Spektrophotometer, IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer Modell 21 und NMR-Spektren mit einem Varian A 60-Gerät gemessen.

Tetrakis-[\beta,\beta-diphenyl-vinyl]-äthylen (V): V wurde aus *1.1.5.5-Tetraphenyl-pentin-diol-(1.5)* und *PBr₃* in Benzol⁵⁾ und aus *1.1.5.5-Tetraphenyl-pentadien-on-(3)* durch Umsetzung mit *Oxalylchlorid* und anschließende Behandlung mit *Phenylmagnesiumbromid*⁶⁾ dargestellt. Auch auf folgendem Weg ist V erhältlich: Man versetzt unter Eiskühlung 4 g fein gepulvertes *1.1.5.5-Tetraphenyl-pentin-diol-(1.5)* mit 2.2 ccm *SOCl₂*, rührt ca. 1 Stde., läßt auf Raumtemperatur kommen und zieht überschüss. *SOCl₂* i. Vak. ab. Der Rückstand, ein dunkles Öl, wird in Benzin aufgenommen und die Lösung auf -65° abgekühlt, wobei sich ein Teil der gelösten Substanz in fester Form ausscheidet. Man saugt rasch ab (der Festkörper wird bei Raumtemperatur wieder flüssig) und dampft die Mutterlauge i. Vak. ein. Der Rückstand (2–3 g) wird in ca. 100 ccm Benzol gelöst und entweder mit *Zn*-Staub oder mit *Cu*-Pulver unter Rühren 3 Stdn. rückfließend gekocht. Man rührt noch 8 Stdn. bei Raumtemperatur, filtriert, wäscht mit Wasser und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und mit Methanol versetzt, bis V auskristallisiert. Es wird zweimal aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert. — Die so dargestellten Kohlenwasserstoffe erwiesen sich als identisch. Schmp. 290° .

$\text{C}_{58}\text{H}_{44}$ (741.0) Ber. C 94.02 H 5.98 Gef. C 94.04 H 5.89
Mol.-Gew. 727 (in Benzol, Osmometer Mechrolab)

λ_{\max} 257, 326, 405 $m\mu$ (ϵ 40000, 20000, 37800) in Äther (Lit.⁵⁾: λ_{\max} 257, 326, 407 $m\mu$ (ϵ 18800, 9100, 18200) in Äther; Lit.⁶⁾: λ_{\max} 253.8, 327.5, 407 $m\mu$ (ϵ 18500, 9100, 18000) in Chlf.).

NMR-Spektrum	Zahl der Protonen		
	Ber.	Gef.	
Singulett bei $\delta = 6.25$ (ppm)	4	3.5	3.7*)
Multipllett bei $\delta = 6.58$ (ppm)		7.3	
	40	40*)	
Multipllett bei $\delta = 7.25$ (ppm)		32.0	

*) Werte für eine gemeinsame Integration der weit aufgespaltenen aromatischen Signale.

Hydrierung des Tetrakis- $[\beta\text{-}\beta\text{-diphenyl-vinyl}]\text{-äthylens}$ (V): 1.70 g V wurden in ca. 70 ccm absol. Dioxan bei 81° mit 8 g Pd/BaSO₄¹³⁾ hydriert. Die *Wasserstoff*-Aufnahme (in 60 Min.) betrug zwischen 4 und 5 Moläquivv. Es wurde abfiltriert, i. Vak. eingedampft und in Eisessig aufgenommen, woraus 1.20 g verfilzte Nadeln, Schmp. 130–142°, kristallisierten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig 0.88 g einer Mischung aus II und III. Schmp. 139 bis 143°. Mischprobe mit III 155°.

NMR-Spektrum	Zu III gehörige Resonanzen	
Dublett bei $\delta = 2.39$ (ppm)	Multipllett bei $\delta = 1.49$ (ppm)	
Tripllett bei $\delta = 3.79$ (ppm)	Tripllett bei $\delta = 2.00$ (ppm)	
—	Tripllett bei $\delta = 3.47$ (ppm)	
Multipllett bei $\delta = 7.1$ (ppm)	Multipllett bei $\delta = 7.1$ (ppm)	

Octahydroverbindung II: 554 mg V wurden in absol. Dioxan mit 1.3 g Pd/BaSO₄ bei 71° hydriert. Es wurden zwischen 4 und 5 Moläquivv. *Wasserstoff* in 160 Min. aufgenommen. Dann wurde filtriert, i. Vak. eingedampft und in warmem Benzin (50–60°) aufgenommen. Es kristallisierten lange Nadeln. Schmp. 130–132°. (Aus der Mutterlauge wenig Prismen, Schmp. 168 bis 171°).

C₅₈H₅₂ (749.1) Ber. C 93.01 H 6.99 Gef. C 93.34 H 6.98
Mol.-Gew. 718 (in Benzol, Osmometer Mechrolab)

NMR-Spektrum	Zahl der Protonen	
	Ber.	Gef.
Dublett bei $\delta = 2.33$ (ppm)	8	8.4
Tripllett bei $\delta = 3.73$ (ppm)	4	4.0
Multipllett bei $\delta = 7.07$ (ppm)	40	40

Decahydroverbindung III: 1.06 g V wurden in absol. Dioxan mit 10 g Pd/BaSO₄ bei 81° hydriert. Es wurden zwischen 4 und 5 Moläquivv. *Wasserstoff* in 100 Min. aufgenommen. Man schüttelte 15 Stdn. weiter bei 81°. Nach Abfiltrieren und Eindampfen wurde in warmem Benzin (60–70°) gelöst, aus dem sich verfilzte Prismen ausschieden. Schmp. 174°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhielt man 178 mg III, Schmp. 176°. Mischprobe 177° (authent. III Schmp. 181°).

C₅₈H₅₄ (751.1) Ber. C 92.75 H 7.25 Gef. C 92.42 H 7.21
Mol.-Gew. 729 (in Benzol, Osmometer Mechrolab)

NMR-Spektrum	Zahl der Protonen	
	Ber.	Gef.
Multipllett bei $\delta = 1.52$ (ppm)	2	2.7
Tripllett bei $\delta = 2.00$ (ppm)	8	9.1
Tripllett bei $\delta = 3.47$ (ppm)	4	3.9
Multipllett bei $\delta = 7.1$ (ppm)	40	40.0

¹³⁾ R. KUHN und H. J. HAAS, Angew. Chem. 67, 785 [1955].

Tetrakis-[\beta,\beta-diphenyl-vinyl]-äthan (IV): Dargestellt nach G. WITTIG und B. OBERMANN¹¹⁾. λ_{\max} 268 m μ ($\epsilon = 50\,500$).

NMR-Spektrum	Zahl der Protonen	
	Ber.	Gef.
Triplet (Quintett) bei $\delta = 3.59$ (ppm)	2	1.7
Dublett bei $\delta = 6.15$ (ppm)	4	4.0
Multipllett bei $\delta = 7.13$ (ppm)	40	40.0

Hydrierung des Tetrakis-[\beta,\beta-diphenyl-vinyl]-äthans (IV) zu III: 4 g IV wurden mit 4 g Pd/BaSO₄ in Dioxan bei Raumtemperatur zu III hydriert, wobei 4 Moläquivv. H₂ aufgenommen wurden. Aus Eisessig Schmp. 181°.

C₅₈H₅₄ (751.1) Ber. C 92.75 H 7.25 Gef. C 92.83 H 7.01
Mol.-Gew. 740 (in Benzol, Osmometer Mechrolab)

NMR-Spektrum	Zahl der Protonen	
	Ber.	Gef.
Multipllett bei $\delta = 1.52$ (ppm)	2	2.1
Triplet bei $\delta = 2.00$ (ppm)	8	8.8
Triplet bei $\delta = 3.47$ (ppm)	4	3.8
Multipllett bei $\delta = 7.08$ (ppm)	40	40.0

Reduktion der Octahydroverbindung II zu III: 401 mg II wurden in 60 ccm Eisessig gelöst, 1 g roter Phosphor sowie 4 ccm Jodwasserstoffsäure (d 2.0) zugegeben und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren und Erkalten wurde mit Wasser unter Zusatz von NaHSO₃-Lösung ausgefällt und aus Eisessig mehrmals umkristallisiert. Ausb. ca. 200 mg III. Schmp. 170–171°, Mischprobe 171° (authent. III: 181°).

Reduktion des Tetrakis-[\beta,\beta-diphenyl-vinyl]-äthylens (V): 320 mg V wurden in 400 ccm Eisessig gelöst, 5 g roter Phosphor und 20 ccm Jodwasserstoffsäure (d 2.0) zugegeben und 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren und Erkalten wurde mit Wasser unter Zusatz von NaHSO₃ ausgefällt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 200 mg. Schmp. 82–84°. Mischprobe mit 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentan¹⁴⁾ 65°. Reines Tetraphenylpentan Schmp. 76°.

Synthese des Tetrakis-[\beta,\beta-diphenyl-vinyl]-äthylens (V) aus IV: 500 mg (0.677 mMol) IV wurden in der Wärme in 10 ccm absol. CCl₄ gelöst. Nach Erkalten versetzte man mit 500 mg fein gepulvertem Calciumcarbonat und 97 mg (0.339 mMol) Dibrom-dimethyl-hydantoin, welches vorher mit ca. 3 mg Benzoylperoxid vermischt worden war, und erhitzte unter Rühren langsam zum Sieden. Alle Reagentien waren über P₄O₁₀ und KOH getrocknet worden. Es wurde 20 Min. unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Rückfluß gekocht. Danach setzte man 10 ccm absol. Pyridin hinzu und erhitzte weitere 20 Min. Nach Filtration wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Pyridin aufgenommen und ca. 20 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Eindampfen i. Vak. wurde in Benzol aufgenommen, von ungelöstem Dimethylhydantoin abfiltriert und durch eine Säule mit Aluminiumoxid (WOELM, sauer) filtriert. Die fluoreszierende Kopffraktion lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform/Äthanol 80 mg V. Ausb. 15%. Schmp. 290°, Mischprobe 290°. λ_{\max} 257, 326, 405 m μ ($\epsilon = 40\,200, 17\,300, 31\,500$).

C₅₈H₄₄ (741.0) Ber. C 94.02 H 5.98 Gef. C 93.83 H 6.04

1.5-Di-tert.-butyl-1.5-diphenyl-pentin-diol-(1.5): Aus 1.8 g Mg und 5.05 ccm Propargylbromid wurde in Äther die Grignard-Verbindung hergestellt, 46 ccm ätherische 1.65 n Äthylmagnesiumbromid-Lösung zugegeben und 3 Stdn. unter Rühren gekocht. Dabei entwich Äthan. Die Di-Grignard-Verbindung schied sich als Öl aus; der überstehende Äther wurde abdekantiert und

¹⁴⁾ G. WITTIG und B. OBERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 2053 [1934].

durch neuen absol. Äther ersetzt. Unter Rühren wurden 21 g *tert.*-Butyl-phenyl-keton in 200 ccm Äther zuge tropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde kurz zum Sieden erhitzt und 8 Stdn. gerührt, darauf mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde i. Hochvak. destilliert (10^{-3} Torr). Nach wenig Vorlauf ging das Hauptprodukt bei 135–145° Luftbadtemperatur über. Es wurde nochmals bei 115–120° (Luftbad) destilliert. Hellgelbes Öl. Ausb. 5 g (21 %).

$C_{25}H_{32}O_2$ (364.9) Ber. C 82.37 H 8.85 Gef. C 82.53 H 9.44

3-tert.-Butyl-1-[3.3-dimethyl-2-phenyl-buten-(1)-yliden]-inden (VII): 5.8 g 1.5-Di-*tert.*-butyl-1.5-diphenyl-pentin-diol-(1.5) wurden in ca. 100 ccm Benzol gelöst und unter Rühren langsam zu einer siedenden Lösung von 250 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 500 ccm Benzol gegeben, wobei die Lösung sich rot färbte. 5 Stdn. wurde laufend Benzol als Schlepfmittel für das gespaltene Wasser abdestilliert und durch absol. Benzol ersetzt. Nach Erkalten wurde die Lösung 3 mal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand, ein dunkelbraunes Öl, wurde in Cyclohexan aufgenommen und über eine Aluminiumoxidsäule (Merck, neutral, standardisiert nach BROCKMANN) filtriert. Die Kopffraktion hinterließ nach Eindampfen ein farbloses Öl, das aus Pentan bei -80° kristallisierte. Aus Methanol Ausb. 2.8 g (54 %). Schmp. 100–101°.

$C_{25}H_{28}$ (328.5) Ber. C 91.41 H 8.59 Gef. C 91.72 H 8.58

UV-Absorption in Äthanol: λ_{max} 340, 312, 304, 261, 229 m μ ($\epsilon = 3710, 10500, 11200, 40000, 16600$). Lit. 7): λ_{max} 340, 312, 304, 261, 229 m μ ($\epsilon = 3400, 9500, 10200, 36600, 14700$).

NMR-Spektrum	Zahl der Protonen	
	Ber.	Gef.
Singulett bei $\delta = 1.28$ (ppm)	9	9
Singulett bei $\delta = 1.41$ (ppm)	9	9
Singulett bei $\delta = 6.30$ (ppm)	1	1
Multipllett bei $\delta = 7.30$ (ppm)	9	9

Abbau von VII zu *o*-Trimethylacetyl-benzoessäure: 640 mg VII in 100 ccm Essigester (über K_2CO_3 getrocknet) wurden bei -85° solange ozonisiert, bis O_3 in einer nachgeschalteten Kaliumjodidlösung nachweisbar war. Danach wurde in 2*n* Na_2CO_3 gegossen, etwas 30-proz. H_2O_2 zugefügt und ca. 30 Min. auf dem Dampfbad behandelt. Nach Abtrennen wurde die Essigesterschicht mehrmals mit 2*n* Na_2CO_3 ausgeschüttelt. Die Natriumcarbonatauszüge wurden vereinigt, mit Äther extrahiert, die Ätherauszüge zum Essigester gegeben und, wie unten angegeben, verarbeitet. Die Natriumcarbonatlösungen wurden mit ca. 50-proz. Schwefelsäure angesäuert, wobei ein kristalliner Niederschlag ausfiel. Mehrmals wurde ausgeäthert, die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand über Blaugel i. Vak. getrocknet: 287 mg (71.5 % d. Th.) noch unreiner *o*-Trimethylacetyl-benzoessäure. Es wurde 2 mal i. Vak. sublimiert. 1. Sublimat: Schmp. 114°, 232 mg (58 %). 2. Sublimat: Schmp. 119°, 146 mg (36 %), Mischprobe mit synthet. Säure 119°.

$C_{12}H_{14}O_3$ (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 Gef. C 69.99 H 6.55
Äquiv.-Gew. Ber. 206.2 Gef. 209

Nach Eindampfen der vereinigten Essigester- und Ätherlösungen wurde der Rückstand in Äthanol aufgenommen, mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin gefällt, das Hydrazone aus absol. Äthanol umkristallisiert und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 327 mg (49 %), Schmp. 192°. Die IR-Spektren der Hydrazone des durch Abbau gewonnenen *tert.*-Butyl-phenyl-ketons und von authent. Keton stimmten überein. Zur Analyse wurde noch zweimal umkristallisiert.

$C_{17}H_{18}N_4O_4$ (342.4) Ber. C 59.64 H 5.30 N 16.37 Gef. C 59.90 H 5.24 N 16.48

Synthese der o-Trimethylacetyl-benzoessäure: 50 g *Phthalsäureanhydrid* wurden in ca. 1.5 l absol. Äther unter Zusatz von absol. Benzol und absol. Tetrahydrofuran gelöst und 300 ccm 1.33 *n tert.-Butylmagnesiumchlorid*-Lösung (Äther) unter Rühren zugetropft, wobei die Mischung ins Sieden geriet. Nach beendeter Zugabe wurde noch 8 Stdn. gerührt und mit Eis und 2 *n* H₂SO₄ zersetzt. Die Ätherlösung wurde 2 mal mit Wasser gewaschen, mehrmals mit 2 *n* Na₂CO₃ ausgeschüttelt, die Natriumcarbonatlösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformauszug wurde getrocknet und i. Vak. eingedampft, der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. ca. 50 g (ca. 72%). Schmp. 119°.

C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 Gef. C 69.96 H 6.75
Äquiv.-Gew. Ber. 206.2 Gef. 198

Ozonid IX: 1 g VII wurde in ca. 100 ccm Pentan gelöst und bei -85° Ozon eingeleitet. Sobald in der nachgeschalteten KJ-Lösung O₃ nachweisbar war, wurde bei -85° Luft durchgesaugt, um gelöstes Ozon auszublasen. Die Lösung wurde dann auf dem Dampfbad mit 2 *n* Na₂CO₃ und einigen Tropfen 30-proz. H₂O₂ behandelt. In der Natriumcarbonatlösung konnten nur ca. 40 mg *o-Trimethylacetyl-benzoessäure*, identifiziert durch Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Säure, nachgewiesen werden. Die Pentanlösung wurde über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Durch Animpfen mit VII (!) wurde der Rückstand zur Kristallisation gebracht. Aus Äthanol Ausb. 905 mg *Ozonid IX* (79%), Schmp. 140°.

C₂₅H₂₈O₃ (376.5) Ber. C 79.76 H 7.50 Gef. C 79.76 H 7.38

Die Intensität der Allenbande bei 1940/cm änderte sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol nicht.

Reduktion zum Diol X: 300 mg des *Ozonids IX* haben wir in 50 ccm absol. Äther gelöst, bei 0° *Lithiumaluminiumhydrid* im Überschuß zugegeben, 10 Min. gerührt und weitere 10 Min. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Zersetzt wurde bei 0° zuerst mit Essigester, dann mit 2 *n* HCl. Die Ätherschicht wurde neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Schmp. 116 bis 117° (aus Äthanol/Wasser).

C₂₅H₃₂O₂ (364.5) Ber. C 82.37 H 8.85 Gef. C 82.30 H 8.25