

Rudolf Criegee und Rudolf Rucktäschel

## Darstellung und Umsetzungen von Dioxa-bicyclo[n.2.0]alkenen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 23. Juli 1969)



Cyclobutenc mit angegliederten Acetal- und Ätherringen verschiedener Gliederzahl wurden synthetisiert. Die *cis*-Verknüpfung der Ringe konnte an Hand der kristallisierten Ozonide bewiesen werden. Von zwei stereoisomeren Tetrahydro-dicyclobuta-dioxinen ergab die *syn*-Form bei der Belichtung ein Dioxa-bishomo-cuban.

### Dioxa-bicyclo[n.2.0]alkenes: Preparation and Reactions

Cyclobutenes condensed with acetal- or etherlike rings of different size were synthesized. The *cis*-configuration of the bicyclic compounds follows from the number and the properties of their crystalline ozonides. From two stereoisomeric tetrahydro-dicyclobutadioxines the *syn*-isomer by irradiation gave a dioxa-bishomo-cubane.



Wie vor kurzem gezeigt wurde<sup>1)</sup>, ist die Leichtigkeit der Valenzisomerisierung von Cyclobutenen mit in 3.4-Stellung ankondensierten Ringen stark von der Größe dieser Ringe abhängig. Die konrotatorische Öffnung des Vierringes muß nämlich eine *trans*-Doppelbindung erzeugen, die nur ab einer Gliederzahl des entstehenden Ringes von etwa 10 an ohne wesentliche Spannung möglich ist<sup>2)</sup>.

Da die Herstellung der rein carbo-bicyclischen Verbindungen zum Teil langwierig und unergiebig war, sollte versucht werden, Cyclobutene mit angegliederten sauerstoffhaltigen Ringen verschiedener Größe zu synthetisieren, um an ihnen die Valenzisomerisierung studieren zu können. Die vorliegende Arbeit hat die Synthese solcher Systeme und ihre Ozonisierung zum Inhalt. Über die Ergebnisse der Pyrolysen soll später berichtet werden.

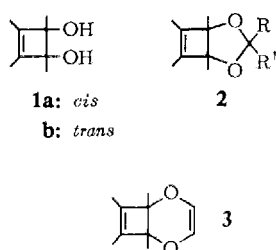
### Acetale des *cis*-Tetramethyl-cyclobutendiols

Die cyclischen Acetale **2a–g** wurden aus den entsprechenden Aldehyden mit Tetramethyl-cyclobutendiol-(3.4) (**1**) unter Säurekatalyse hergestellt. Da sich *cis*- und *trans*-**1** mit Säuren leicht epimerisieren<sup>3)</sup>, kann man von beiden Diolen oder von ihrem Gemisch ausgehen.

<sup>1)</sup> R. Criegee, G. Bolz und R. Askani, Chem. Ber. 102, 275 (1969).

<sup>2)</sup> R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen und H. A. Brune, Chem. Ber. 98, 2339 (1965).

<sup>3)</sup> R. Criegee und G. Louis, Chem. Ber. 90, 417 (1957).



<b>2</b>	R	R'	<b>2</b>	R	R'
<b>a</b>	H	H	<b>f</b>	H	CH <sub>2</sub> OH
<b>b</b>	H	CH <sub>3</sub>	<b>g</b>	H	CH=CH <sub>2</sub>
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>h</b>	H	CH(OH)-CH <sub>2</sub> OH
<b>d</b>	H	CH <sub>2</sub> Cl	<b>i</b>	H	CHO
<b>e</b>	H	CH <sub>2</sub> Br	<b>j</b>	H	CH=N-NHTs

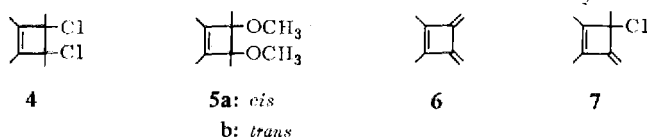
**2c** wurde schon beschrieben<sup>4)</sup>. Von **2b** und **2d**–**j** können eine *endo*- und eine *exo*-Form existieren. Nur im Falle des Chloracetals **2d** wurden solche Isomere gefunden, aber nicht in ihrer Konfiguration aufgeklärt. Eine Hydrolyse zu **2f** gelang weder bei **2d** noch bei **2e**.

Aus dem Acroleinacetal **2g** wurde mit Permanganat das Glycerinaldehydacetal **2h** und daraus mit Bleitetraacetat das Monoacetal **2i** des Glyoxals, isoliert als Tosylhydrazon **2j**, hergestellt. Die Hoffnung, daß dessen Natriumsalz bei der Pyrolyse über ein Carben das Dioxen-Derivat **3** ergeben würde<sup>5)</sup>, trog jedoch.

### 3.4-Dimethoxy-tetramethyl-cyclobutene (5)

Zum Vergleich mit den bicyclischen Äthern (s. u.) waren die monocyclischen Diäther **5a** und **5b** erwünscht. Die Umsetzung von Natriummethylat in Methanol mit *trans*-3,4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten (**4**)<sup>6)</sup> hatte zu einem Isomerengemisch geführt<sup>7)</sup>, dessen gaschromatographische Trennung nunmehr gelang.

Die Konfiguration der beiden Äther ließ sich durch Synthese aus den reinen Diolen **1a** und **1b** mit Natriumhydrid und Methyljodid nach *Diner*, *Sweet* und *Brown*<sup>8)</sup> ermitteln. Die *trans*-Verbindung entsteht auch aus dem Dichlorid **4** mit überschüssigem Natriummethylat. **5a** hat gegenüber **5b** den niedrigeren Siedepunkt, den niedrigeren Brechungsindex und die kürzere Retentionszeit auf einer Polyglykolsäule. Bei der Säulenchromatographie an Kieselgel isoliert man aber **5a** nach **5b**.



<sup>4)</sup> R. Criegee, H. Kristinsson, D. Seebach und F. Zanker, Chem. Ber. **98**, 2331 (1965).

<sup>5)</sup> Vgl. W. Kirmse und M. Buschhoff, Angew. Chem. **77**, 681 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 692 (1965).

<sup>6)</sup> Zur Konfiguration des Dichlorids siehe R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, Chem. Ber. **101**, 94 (1968).

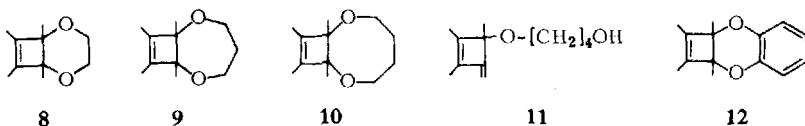
<sup>7)</sup> I. W. Smirnow-Samkow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **83**, 869 (1952), C. **1954**, 1939; G. Fischer, Dissertat., Techn. Hochschule, Karlsruhe 1962.

<sup>8)</sup> E. U. Diner, F. Sweet und R. K. Brown, Canad. J. Chem. **44**, 1591 (1966).

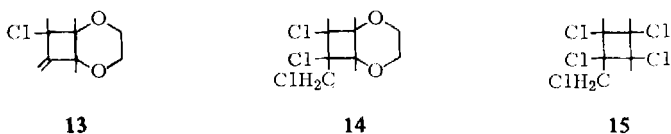
### Cyclische Äther des *cis*-Tetramethyl-cyclobutendiols-(3,4)

Die Äther **8** und **9** konnten aus Äthylenglykol bzw. Propandiol-(1,3) nach zwei Methoden gewonnen werden, entweder durch Behandlung mit Diol **1** (**1a**, **1b** oder Gemisch) in Eisessig (zugleich Lösungsmittel und Katalysator), oder durch Umsetzung mit dem Trien **6**<sup>9)</sup> bei Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure.

Beide Wege versagten bei der Herstellung von **10**. Dagegen gelang eine zweistufige Synthese über den Monoäther **11** als Zwischenprodukt. Dieser wurde aus dem Chloriden **7**<sup>9)</sup> mit dem Mono-natriumsalz des Butandiols-(1,4) gewonnen und ließ sich mit Säuren zu **10** cyclisieren. Keine Schwierigkeit bereitete die Herstellung des Brenzcatechinäthers **12** aus seinen Komponenten in Eisessig. Die methylgruppenfreie Stammverbindung wurde vor kurzem von *Schroth* und *Werner* beschrieben<sup>10)</sup>.

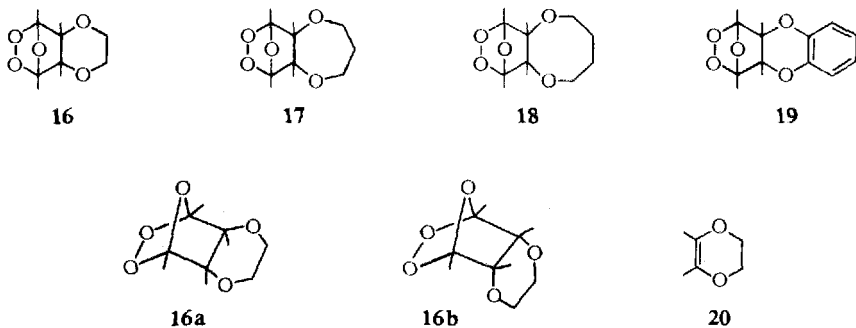


Im Dioxanderivat **8** sollten nach Absättigen der Vierring-Doppelbindung mit Chlor ein oder zwei Chloratome in den Dioxanring eingeführt werden, um dann durch Chlorwasserstoff- bzw. Chlorabspaltung zum Dioxen **3** zu kommen. Die milde Chlorierung von **8** führte jedoch zum gesättigten Trichlorid **14**, wobei vermutlich **13** Zwischenprodukt ist. Die Chlorierung von **8** erinnert an diejenige des Dichlorids **4**<sup>9)</sup>, bei der u. a. die Pentachlorverbindung **15** gewonnen worden war.



### Die Ozonide von **8**, **9**, **10** und **12**

Wie alle an der Doppelbindung disubstituierten Cyclobutene (und Cyclopentene) geben auch die Äther **8**, **9**, **10** und **12** in guten Ausbeuten die monomeren Ozonide (**16**, **17**, **18** und **19**). Durch fraktionierte Kristallisation oder durch Säulenchromato-



<sup>9)</sup> R. Criegee, J. Dekker, W. Engel, P. Ludwig und K. Noll, Chem. Ber. **96**, 2362 (1963).

<sup>10)</sup> W. Schroth und B. Werner, Angew. Chem. **79**, 684 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 697 (1967).

graphie konnten aus **8**, **9** und **12** jeweils *zwei* isomere Ozonide mit verschiedenen Schmelzpunkten und unterschiedlichen IR- und NMR-Spektren gewonnen werden. Es muß sich dabei um *endo-exo*-Isomere entsprechend z. B. den Formeln **16a** und **16b** handeln.

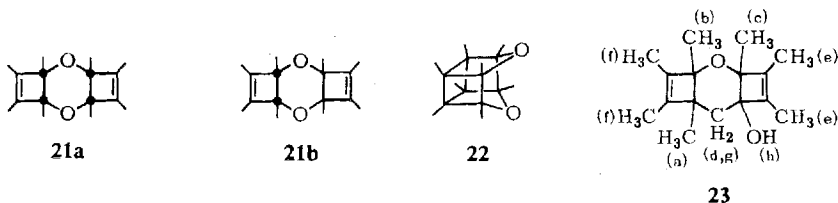
*endo-exo*-Isomere Ozonide wurden erstmals von Reinhardt, Doorakian und Freedman<sup>11)</sup> als Ozonisierungsprodukte aus *cis*-Tetraphenyl-cyclobuten beschrieben. Die Tatsache, daß in den vorliegenden Fällen je zwei Ozonide gebildet werden, beweist die *cis*-Verknüpfung der Ringe in **8**, **9** und **12**. Bei *trans*-Verknüpfung wäre nur ein Ozonid möglich. Eine Bestätigung liefern die NMR-Spektren der drei Paare von Ozoniden durch das Vorhandensein von nur je zwei Methyl-Singulets. Alle sechs Moleküle müssen daher eine nur bei *cis*-Verknüpfung mögliche Symmetrieebene enthalten. Eine Zuordnung der isomeren Ozonide zu *endo*- und *exo*-Struktur ließ sich nicht treffen.

Aus **10** entstand in 85proz. Ausbeute ein einheitliches Ozonid **18** mit zwei scharfen Methyl-Singulets. Die eingedunstete Pentanmutterlauge ergab ein Öl, das nach dem NMR-Spektrum zu 83% aus dem gleichen Ozonid, zu 17% aus einem Isomeren mit etwas nach höherem Feld verschobenen Methylgruppen-Signalen bestand. Die beiden Ozonide hatten sich also in 97proz. bzw. 3proz. Ausbeute gebildet. Eine Reindarstellung des zweiten Ozonids wurde nicht versucht. Auch **10** muß also ein *cis*-verknüpfter Bicyclus sein.

Bei einem der isomeren Ozonide **16** wurde die Pyrolyse nach Story<sup>12)</sup> untersucht. Durch Erhitzen in Diäthylenglykoldimethyläther auf 140–150° entstand außer Acetanhydrid 2.3-Dimethyl-5.6-dihydro-1.4-dioxin (**20**) in 50proz. Ausbeute.

### Tetrahydro-dicyclobuta-1.4-dioxine

Bei vielen säurekatalysierten Umsetzungen der Diole **1** fällt als Nebenprodukt das Dioxanderivat **21** an<sup>13)</sup>. Beim Erhitzen der Diole mit Säuren in inerten Lösungsmitteln wird es zum Hauptprodukt. Das Rohprodukt läßt sich säulenchromatographisch in drei Isomere (**A**, **B** und **C**) mit den Schmelzpunkten 171°, 112° und 59° trennen. **A** und **B** sind in ihren Spektren sehr ähnlich und stellen die *syn-anti*-Isomeren **21a** und **21b** dar. Die höherschmelzende Verbindung (**A** = **21a**) ist die *syn*-Form, weil sie



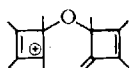
<sup>11)</sup> H. G. Reinhardt, G. A. Doorakian und H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5934 (1968).

<sup>12)</sup> P. R. Story, T. K. Hall, W. H. Morrison und J. C. Farine, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 5397.

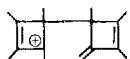
<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> J. P. Pfommer, Dissertat., Techn. Hochschule, Karlsruhe 1961; <sup>13b)</sup> G. Fischer, Dissertat., Techn. Hochschule, Karlsruhe 1962; <sup>13c)</sup> F. Förg, Dissertat., Techn. Hochschule, Karlsruhe 1964.

bei Belichtung eine intramolekulare Cycloaddition zum Dioxo-bishomo-cuban-Derivat **22** erfährt. **21b** bleibt bei der Bestrahlung unter gleichen Bedingungen unverändert<sup>14)</sup>.

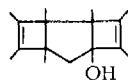
Die dritte Substanz (C) ist ein Strukturisomeres der Formel **23**. Das IR-Spektrum zeigt eine OH-Bande an, das NMR-Spektrum außer sieben Methylgruppen eine Methylengruppe. Als Zwischenprodukt hat man das Carboniumion **24** anzunehmen. Ein ähnlicher Ringschluß wie der von **24** zu **23** wurde früher<sup>15)</sup> bei dem analog gebauten Ion **25** beobachtet, das sich zu **26** cyclisierte.



24



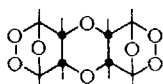
25



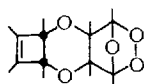
26

### Ozonide von **21a** und **21b**

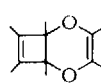
Die Ozonisierung des *syn*-Dioxanderivates **21a** ergab ein komplexes Gemisch von Ozoniden und Carbonylverbindungen. Rein konnte in geringer Ausbeute ein Diozonid (**27**) gewonnen werden. Da für die acht Methylgruppen nur zwei scharfe Singulets im NMR-Spektrum erscheinen, muß die Struktur sehr symmetrisch sein. Daher müssen die beiden Peroxygruppen entweder beide in *endo*- oder beide in *exo*-Stellung liegen.



27



28



29

Das *anti*-Isomere **21b** führte bei vorsichtiger Ozonisierung zu zwei trennbaren Mono-ozoniden **28**, die sich nur durch die räumliche Lage der Peroxid- und Ätherbrücke relativ zum benachbarten Ring unterscheiden können. Wiederum ließ sich eine Zuteilung der Peroxygruppe auf *endo*- oder *exo*-Stellung nicht treffen.

Ein photolytischer<sup>16)</sup> oder pyrolytischer<sup>12)</sup> Abbau von **28** nach *Story* sollte zu Acetanhydrid und dem Dioxenderivat **29** führen. NMR-Banden im Pyrolyseprodukt bei  $\tau$  8.74, 8.51 und 8.34, durchweg Singulets, im Verhältnis 1 : 1 : 1, deuten auf das Vorhandensein von **29** hin, doch scheiterte dessen Reindarstellung bisher an Substanzmangel.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ein Stipendium, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachmittel.

<sup>14)</sup> Ein l. c.<sup>13a)</sup> beschriebenes „Isomeres“ vom Schmp. 96° erwies sich als ein Gemisch von **21a** und **21b** im Verhältnis 3 : 7.

<sup>15)</sup> R. Criegee, J. Dekker und H. A. Brune, Chem. Ber. 96, 2368 (1963).

<sup>16)</sup> P. R. Story, W. H. Morrison, T. K. Hall, J. C. Farine und E. E. Bishop, Tetrahedron Letters [London] 1968, 3291.

## Beschreibung der Versuche

IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 8-Gitterspektrographen, NMR-Spektren mit einem Varian A 60-Gerät aufgenommen; TMS diente als innerer Standard. Für die analytischen Gaschromatogramme diente ein Perkin-Elmer Fraktometer F-6, für präparative Trennungen ein Gaschromatograph der Firma Rubarth (6 m Säulenlänge). Dünnschichtchromatogramme auf Glasplatten mit Kieselgel G wurden mit Pentan oder mit Pentan/Äther-Gemischen entwickelt und durch Besprühen mit Eisessig/Schwefelsäure/Anisaldehyd und Erhitzen auf 120° sichtbar gemacht.

### Ausgangssubstanzen

3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (4)<sup>17)</sup>.

1.2.3.4-Tetramethyl-cyclobuten-(1)-diol-(3.4) (I): *cis*-Form (1a) aus 4 durch Hydrolyse in wäßr. Dioxan<sup>4)</sup>; *trans*-Form (1b)<sup>3)</sup>.

1.2-Dimethyl-3.4-dimethylen-cyclobuten-(1) (6): Bessere Ausb. als in l. c.<sup>9)</sup> lieferte folgender Weg: 125 g 4 und 320 g Chinolin wurden an einer Destillierkolonne bei einem von 100 auf 40 Torr abnehmenden Druck langsam auf 100° erwärmt, so daß das gebildete *Trien* laufend abdestillierte. Ausb. 59–66 g (80–90%).

4-Chlor-1.2.4-trimethyl-3-methylen-cyclobuten-(1) (7)<sup>9)</sup>.

### Acetale von 1a

1.5.6.7-Tetramethyl-2.4-dioxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (2a): 10.5 g 1a und 7.5 g Paraformaldehyd in 50 ccm 0.2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Das Azcotrop aus 2a und Wasser wurde abdestilliert und mit Äther und Kaliumcarbonat aufgearbeitet. Sdp.<sub>37</sub> 72–73°, Schmp. 26.5–27.5°. Ausb. 9.0 g (79%).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 69.84 H 9.00

NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 8.82 (s), 8.47 (s), 5.44 (d, *J* = 1.1 Hz), 5.08 (d, *J* = 1.1 Hz) i. Verh. 6 : 6 : 1 : 1.

1.3.5.6.7-Pentamethyl-2.4-dioxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (2b): Man ließ eine Mischung von 8.1 g 1a, 60 ccm Paraldehyd und 6 Tropfen konz. Schwefelsäure 5 Tage bei Raumtemp. reagieren, nahm dann in Chloroform auf, entsäuerte und trocknete mit Kaliumcarbonat. Die Destillation lieferte 4.7 g (49%) 2b vom Sdp.<sub>10</sub> 44.5–45.5°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4351, Schmp. 12–13.5°.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.28 H 9.47

NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 8.85 (s), 8.74 (d, *J* = 5 Hz), 8.47 (s), 5.25 (q, *J* = 5 Hz) i. Verh. 6 : 3 : 6 : 1.

1.3.3.5.6.7-Hexamethyl-2.4-dioxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (2c): Darstellung nach l. c.<sup>4)</sup>. Schmp. 12.5–13.5°.

NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 8.82 (s), 8.63 (s), 8.46 (s) i. Verh. 1 : 1 : 1.

1.5.6.7-Tetramethyl-3-chlormethyl-2.4-dioxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (2d): 1.4 g 1a und 1.4 g Chloracetaldehyd wurden mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 10 Min. auf 100° erwärmt. Aufnehmen in Äther, Neutralisieren und Destillieren lieferte 1.35 g (67%) 2d vom Sdp.<sub>11</sub> 89–91°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4580.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>2</sub> (202.7) Ber. C 59.26 H 7.46 Cl 17.45 Gef. C 59.16 H 7.51 Cl 17.82

Das Gaschromatogramm (Polyglykol, 140°) zeigte ein 1 : 1-Gemisch zweier ähnlicher Verbindungen. Die präparative Trennung an einer LAC-Säule<sup>18)</sup> bei 120° ergab die reinen Isomeren A und B.

<sup>17)</sup> R. Criegee, Org. Syntheses 46, 34 (1966).

<sup>18)</sup> Poly-diäthylenglykol-adipat.

A: (aus Äther/Pentan) Schmp. 30°.

Gef. C 59.52 H 7.60 Cl 17.08

B: flüssig.

NMR (CCl<sub>4</sub>): A:  $\tau$  8.80 (s), 8.43 (s), 6.50 (d, *J* 4.5 Hz), 5.18 (t, *J* 4.5 Hz),

B:  $\tau$  8.75 (s), 8.43 (s), 6.64 (d, *J* 6 Hz), 4.56 (t, *J* 6 Hz);

Verhältnis jeweils 6 : 6 : 2 : 1.

1.5.6.7-Tetramethyl-3-brommethyl-2.4-dioxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (2e): 30.8 g aus dem Trimeren frisch dargestellter Bromacetaldehyd und 30.1 g **1a** in 150 ccm Wasser wurden mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure 1 Stde. auf 100° erwärmt. Abdestillieren des Wassers, Aufnehmen des Rückstands in Äther und Destillieren nach Entfernen der Säure lieferte 27.2 g (52%) **2e** vom Sdp.<sub>4</sub> 82–84°. Schmp. (Äther/Pentan) 51–52°.

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>BrO<sub>2</sub> (247.2) Ber. C 48.60 H 6.12 Br 32.35 Gef. C 48.40 H 6.13 Br 32.46

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.80 (s), 8.43 (s), 6.68 (d, *J* 4.2 Hz), 5.23 (t, *J* 4.2 Hz) i. Verh. 6 : 6 : 2 : 1.

1.5.6.7-Tetramethyl-3-hydroxymethyl-2.4-dioxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (2f): Zu einer 70° warmen Lösung von 5.0 g Glykolaldehyd<sup>19)</sup> in 50 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ließ man in 30 Min. eine 50° warme Lösung von 11.8 g **1a** in 75 ccm Wasser tropfen und rührte noch 10 Min. bei 90°. Aufnehmen in Äther, Entsäuern und Befreien vom Lösungsmittel ergab 7.6 g eines gelben Öls, das durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Äther/Petroläther) gereinigt wurde. Schmp. (Äther/Pentan) 53–54°. Ausb. 2.4 g (37%).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (184.3) Ber. C 65.19 H 8.75 Gef. C 65.05 H 8.71

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.80 (s), 8.44 (s), 6.95 (verbreitertes Singulett für das OH-Proton), 6.43 (d, *J* 3.8 Hz), 5.30 (t, *J* 3.8 Hz) i. Verh. 6 : 6 : 1 : 2 : 1.

1.5.6.7-Tetramethyl-3-vinyl-2.4-dioxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (2g): 100 g **1a** und 51 g frisch dest. Acrolein in 1 l Chloroform wurden bei 50° mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 1 Stde. wurde die grüne Lösung mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, dann getrocknet. Die Destillation lieferte 100 g (79%) **2g** vom Sdp.<sub>16</sub> 72–74°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4503. Die Substanz erwies sich im Gaschromatogramm (Polyglykolsäule und Siliconsäule, beides bei 130°) als einheitlich.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180.2) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.20 H 8.76

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.83 (s), 8.47 (s), 5.15–3.80 (breites Multiplett der Vinylprotonen und des Protons an der Acetal-Gruppierung) i. Verh. 6 : 6 : 4.

1.5.6.7-Tetramethyl-3-[1.2-dihydroxy-äthyl]-2.4-dioxa-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (2h): In Analogie zur Vorschrift von Faas und Hilgert<sup>20)</sup> ließ man zu einer Suspension von 49.5 g **2g** in 400 ccm Wasser unter Kühlung mit Eis/Natriumchlorid und unter starkem Turbinieren eine Lösung von 50 g KMnO<sub>4</sub> in 950 ccm Wasser so zufließen, daß die Temp. zwischen –2° und +5° blieb. Niederschlag und Lösung wurden erschöpfend mit Äther extrahiert. Das aus dem Äther erhaltene Rohprodukt (34 g) wurde i. Vak. fraktioniert und lieferte 18.2 g **2h** vom Sdp.<sub>0.6</sub> 93–98°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4750. Zur Analyse wurden 3.0 g an 100 g Kieselgel chromatographiert; als Laufmittel diente Chloroform, dem steigende Mengen (2–10%) Methanol zugesetzt wurden. Erneute Destillation ergab eine farblose viskose Flüssigkeit mit *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4734.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (214.3) Ber. C 61.66 H 8.47 Gef. C 61.53 H 8.52

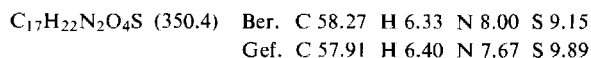
IR (CCl<sub>4</sub>): starke OH-Bande bei 3420/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.75 (s), 8.40 (s), 6.33 (m), 5.83 (s der OH-Gruppen), 5.25 (d, *J* 3.5 Hz), i. Verh. 6 : 6 : 3 : 2 : 1.

<sup>19)</sup> N. A. Milas, S. Sussman und H. S. Mason, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1845 (1939).

<sup>20)</sup> U. Faas und H. Hilgert, Chem. Ber. **87**, 1343 (1954).

*p*-Toluolsulfonylhydrazon **2j** des 1.5.6.7-Tetramethyl-3-formyl-2.4-dioxa-bicyclo[3.2.0]heptens-(6) (**2i**): Man oxydierte 21,4 g des rohen *Acetals* **2h** in 250 ccm absol. Benzol in 1 Stde. bei 15° mit 44,3 g *Bleitetraacetat*. Am andern Tag versetzte man mit 250 ccm Äther, filtrierte vom Blei(II)-acetat, wusch das Filtrat mit Wasser und Kaliumcarbonatlösung und destillierte i. Vak. Das erhaltene, leicht gelbgrüne Öl (15,5 g) gab auf Zusatz einer Lösung von 16 g *p*-Toluolsulfonylhydrazin in 160 ccm Methanol, 25 ccm Wasser, 25 ccm Eisessig und 17 Tropfen konz. Salzsäure bei -30° 11,5 g (33%) **2j** vom Schmp. 164–166° (aus Methanol).



Die Substanz scheint nach dem NMR-Spektrum aus ungleichen Mengen zweier Stereoisomere zu bestehen<sup>21)</sup>:

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 8,76 und 8,43 (je unsymmetrisch aufgespalten), 7,58 (s für aromat. Methyl), 4,90 (d, *J* 6,5 Hz), 2,98 (d, *J* 6,5 Hz), 2,70 und 2,15 (m, m für die aromat. Protonen) i. Verh. 6 : 6 : 3 : 1 : 1 : 4.

Aus dem Pyrolysat des Na-Salzes von **2j** konnten keine reinen Substanzen gewonnen werden.

3.4-Dimethoxy-1.2.3.4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (**5**): Das aus **4** nach l. c.<sup>7)</sup> hergestellte Isomerengemisch ließ sich an einer Polyglykolsäule präparativ trennen, wenn die Temp. nicht über 80° lag. Auch durch Säulenchromatographie an Kieselgel war die Trennung zu erreichen. Als Elutionsmittel bewährte sich Pentan mit steigenden Mengen Äther. Die Identifizierung als reine *cis*- bzw. *trans*-Form geschah durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren.

*cis*-Form (**5a**): Nach l. c.<sup>8)</sup> wurde eine Lösung von 14,2 g reinem *cis*-Diol **1a** und 31,2 g Methyljodid in 280 ccm Dimethoxy-äthan bei 0–5° unter Rühren portionsweise mit 5,5 g Natriumhydrid versetzt. Nach weiteren 15 Min. wurden nochmals 3,0 g Methyljodid zugefügt. Nach einer weiteren Stde. löste man in Äther und wusch mit Wasser. Die Destillation ergab 11,4 g (67%) **5a** vom Sdp.<sub>2</sub> 35,5–36,5°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4426.

NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 8,85 (s), 8,44 (s), 6,70 (s) i. Verh. 1 : 1 : 1.

*trans*-Form (**5b**)

a) Aus 11,5 g *trans*-Diol **1b** erhielt man analog 4,9 g (36%) **5b** vom Sdp.<sub>2</sub> 42,5–43,5°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4472.

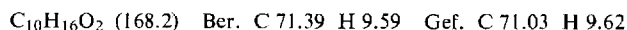
NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 8,74 (s), 8,47 (s), 6,77 (s) i. Verh. 1 : 1 : 1.

b) 71,6 g Dichlorid **4** in 300 ccm absol. Äther ließ man in 2 Stdn. zu einer aus 27,6 g Natrium und 400 ccm Methanol hergestellten Na-Methylat-Lösung tropfen. Nach Ausschütteln mit Wasser, Trocknen und Destillieren erhielt man 41,5 g (61%) reines **5b**, identisch mit dem nach a) hergestellten Produkt.

### Cyclische Äther des *cis*-Tetramethyl-cyclobutendiols-(3.4)

#### 1.6.7.8-Tetramethyl-2.5-dioxa-bicyclo[4.2.0]octen-(7) (**8**)

a) Zu 54 g **1a** (oder **1b** oder einem Gemisch) in 400 ccm Eisessig ließ man bei 75° unter Rühren 31 g Äthylenglykol in 100 ccm Eisessig tropfen und beließ noch 1 Stde. bei dieser Temp. Nach Verdünnen mit Eiswasser wurde mit 30proz. Natronlauge neutralisiert. Die Aufarbeitung ergab 44,2 g (69%) **8** vom Sdp.<sub>8</sub> 62–63°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4587.



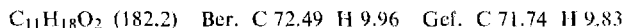
<sup>21)</sup> Acroleinacetal **2g** und Glycerinaldehydacetal **2h** scheinen sterisch einheitlich zu sein. Jedoch ist auf der Stufe des Glyoxal-monoacetals **2i** eine Epimerisierung *exo/endo* möglich.



b) Zu einer Lösung von 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure in 18.6 g Äthylenglykol ließ man bei 70° in 5 Stdn. 26.5 g **Trien 6** tropfen. Am andern Tag gab man Äther zu und entsäuerte. Die Aufarbeitung der Ätherlösung ergab 29.4 g (70%) **8**, identisch mit dem nach a) gewonnenen Präparat.

*1.7.8.9-Tetramethyl-2.6-dioxa-bicyclo[5.2.0]nonen-(8) (9)*

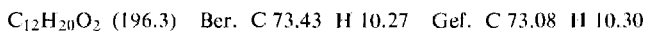
a) Analog zur Darstellung von **8** aus 21.3 g **1a** oder **1b** in Eisessig und 19.0 g *Propandiol-(1.3)* bei 80°. Sdp.<sub>1.5</sub> 58–59°, Schmp. 31°, Ausb. 13.1 g (48%).



NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 8.90 (s), 8.6–8.3 (breites Multiplett, überlagert von einem Singulett bei 8.46), 6.8–6.1 (breites Multiplett für die Methylenprotonen neben Sauerstoff) i. Verh. 3 : 4 : 2.

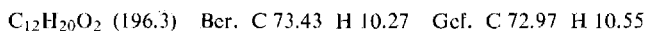
b) Aus 32 g **Trien 6**, 23 g *Propandiol-(1.3)* und 0.2 g *p*-Toluolsulfonsäure, wie bei **8** beschrieben. Ausb. 53%.

*4-4-Hydroxy-butyloxy-1.2.4-trimethyl-3-methylen-cyclobuten-(1) (11)*: Zu einer Auflösung von 11.5 g Natrium in 200 ccm *Butandiol-(1.4)* gab man bei 100° unter Stickstoff und Rühren in 30 Min. tropfenweise 47.0 g *Chlor-dien 7*. Nach weiteren 90 Min. arbeitete man wie üblich auf. Sdp.<sub>1.5</sub> 67.5–68.5°,  $n_D^{20}$  1.4818. Ausb. 37.8 g (58%).



NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 8.70 (s, CH<sub>3</sub>), 8.6–8.1 (überlagerte Multipletts für 2 CH<sub>3</sub> an Doppelbindung und 2 CH<sub>2</sub>-Gruppen), 7.0–6.3 (breites Multiplett für 2 CH<sub>2</sub> neben Sauerstoff), 6.17 (s, OH), 5.58 (s, s für =CH<sub>2</sub>) i. Verh. 3 : 10 : 4 : 1 : 2.

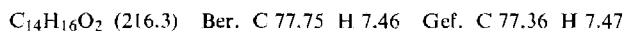
*1.8.9.10-Tetramethyl-2.7-dioxa-bicyclo[6.2.0]decen-(9) (10)*: In einem 50-ccm-Kölbchen mit 5-cm-Vigreux-Kolonnen und Destillierkopf wurden bei 0.5 Torr 13.3 g **11** mit 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure langsam erhitzt. Bei 110–120° Badtemp. destillierten 8.9 g einer blaßgelben Flüssigkeit, die laut Gaschromatogramm zu 95% aus **10** bestand. In der Kühlfalle fand sich etwas **Trien 6**. Das Rohprodukt wurde nochmals destilliert und auf –30° abgekühlt. Dabei kristallisierte eine kleine Menge als Verunreinigung vorhandenes *Butandiol-(1.4)* aus, von dem abgessaugt wurde. Ausb. an reinem **10** 7.1 g (53–54%). Sdp.<sub>0.3</sub> 42–44°, Sdp.<sub>12</sub> 92–93°,  $n_D^{20}$  1.4693.



IR (CCl<sub>4</sub>): Keine OH-Bande.

NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 8.87 (s), 8.53 (s), 8.42 (m, mittlere CH<sub>2</sub>-Gruppen), 6.23 (m, CH<sub>2</sub>-Gruppen neben Sauerstoff) i. Verh. 6 : 6 : 4 : 4.

*5a.6.7.7a-Tetramethyl-5a.7a-dihydro-cyclobuta[b][1.4]benzodioxin (12)*: Zu 60.5 g *Brenzcatechin* in 200 ccm Eisessig ließ man unter Rühren bei 100° in 1 Stde. 71.1 g **1a** in 200 ccm Eisessig tropfen und beließ noch 3 Stdn. bei dieser Temp. Am andern Tag wurden die abgeschiedenen Kristalle (81 g) in Äther gelöst und durch Schütteln mit verd. Lauge von *Brenzcatechin* befreit. Man erhielt nach Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°) oder Methanol 54 g (50%) reines **12** vom Schmp. 118–119°.



NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 8.60 (s), 8.52 (s), 3.21 (s) i. Verh. 3 : 3 : 2.

*7.8-Dichlor-1.6.7-trimethyl-8-chlormethyl-2.5-dioxa-bicyclo[4.2.0]octan (14)*: In eine Lösung von 10.1 g **8** in 50 ccm CCl<sub>4</sub> wurde bei –15° bis zur bleibenden Grüngelbfärbung *Chlor* eingeleitet (ca. 20 Min.). Man rührte noch 1 Stde. bei Raumtemp. und schüttelte mit Kaliumcarbonatlösung aus. Aus der CCl<sub>4</sub>-Schicht erhielt man nach Abdampfen und Destillieren eine

in der Vorlage erstarrende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0,3</sub> 109–112°. Mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol, Pentan und verd. Äthanol ergab farblose Kristalle vom Schmp. 75–76°. Ausb. 6.9 g (42%).

$C_{10}H_{15}Cl_3O_2$  (273.6) Ber. C 43.90 H 5.53 Cl 38.88 Gef. C 43.69 H 5.48 Cl 38.13

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.60 (s), 8.58 (s), 8.10 (s), 6.25 (m, CH<sub>2</sub>-Gruppen des Dioxanringes), 6.00 (s, CH<sub>2</sub>Cl) i. Verh. 3 : 3 : 3 : 4 : 2.

### Ozonide von 8, 9, 10 und 12

*Ozonide von 8 (16a und 16b)*: 12.6 g **8** in 250 ccm Pentan wurden bei –70° bis zur bleibenden Blaufärbung ozonisiert. Man löste den entstandenen Niederschlag durch Erwärmen und erhielt beim Abkühlen auf –30° 9.2 g einer Kristallfraktion, die nach dem NMR-Spektrum aus 2 Substanzen im Verh. 9 : 1 bestand. Einengen der Mutterlauge auf ein Viertel ergab eine zweite Fraktion, die dieselben Substanzen im Verh. 2 : 8 enthielt. Durch Umkristallisieren aus Methanol und Chromatographie an Kieselgel (Pentan/Äther) wurden beide Substanzen rein erhalten.

**A**: 8.0 g (49%), Schmp. 93°.

**B**: 4.1 g (25%), Schmp. 89°.

$C_{10}H_{16}O_5$  (216.2) Ber. C 55.54 H 7.46

**A**: Gef. C 55.52 H 7.42

**B**: Gef. C 55.52 H 7.52

NMR (CCl<sub>4</sub>): **A**:  $\tau$  8.89 (s), 8.60 (s), 6.5–6.0 (m) i. Verh. 3 : 3 : 2.

**B**:  $\tau$  8.79 (s), 8.55 (s), 6.5–6.3 (m) i. Verh. 3 : 3 : 2.

*Ozonide von 9 (17a und 17b)*: Die Ozonisierung von 18.2 g **9** in der gleichen Art wie bei **8** lieferte 15.4 g (67%) Ozonidgemisch in Form von groben Würfeln und feinen Nadeln. Ein Teil wurde mechanisch ausgelesen und durch Umkristallisieren aus wenig Methanol bzw. Petroläther gereinigt.

**A**: Nadeln, Schmp. 119–120°.

**B**: Würfel, Schmp. 82°.

$C_{11}H_{18}O_5$  (230.3) Ber. C 57.38 H 7.88

**A**: Gef. C 57.73 H 7.95

**B**: Gef. C 57.25 H 7.73

NMR (CCl<sub>4</sub>): **A**:  $\tau$  8.72 (s), 8.53 (s), 8.0 (breites Multiplett), 6.2 (breites Multiplett) i. Verh. 3 : 3 : 1 : 2.

**B**:  $\tau$  8.67 (s), 8.49 (s), 8.2 und 6.2 (breite Multipletts) i. Verh. 3 : 3 : 1 : 2.

*Ozonide von 10 (18)*: Die Ozonisierung von 0.98 g **10** in 12.5 ccm Pentan bei –78° ergab 1.04 g (85%) Kristalle vom Schmp. 57–60°. Umkristallisieren aus Pentan (Abkühlen auf –30°) oder aus verd. Methanol steigerte den Schmp. auf 63°, ohne daß sich IR- und NMR-Spektren änderten.

$C_{12}H_{20}O_5$  (244.3) Ber. C 59.00 H 8.25 Gef. C 58.85 H 8.23

IR (CCl<sub>4</sub>): Starke Banden bei 1380, 1140, 1125, 1100 und 1025/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.78 (s), 8.57 (s), 8.40 (m), 6.12 (m) i. Verh. 6 : (6 + 4) : 4.

Die eingedunstete Mutterlauge kristallisierte nicht. Das NMR-Spektrum in CCl<sub>4</sub> glich weitgehend dem der kristallisierten Substanz. Zusätzlich traten nur 2 schwache Singulets bei  $\tau$  8.86 und 8.63 auf, deren Intensität, bez. auf die beiden Hauptsingulets, auf 17% geschätzt wurde. Sie dürften einem stereoisomeren Ozonid zuzuordnen sein.

**Ozonide von 12 (19):** 5.4 g **12** in 420 ccm Essigester wurden bei  $-60^{\circ}$  solange mit *Ozon* behandelt, bis sich dünn-schichtchromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr nachweisen ließ (bei Ozonüberschuß wird auch der Benzolring angegriffen). Das nach Abziehen des Essigesters zurückbleibende Öl wurde aus Petroläther an Kieselgel chromatographiert und lieferte (in der Reihenfolge **B, A**) 1.72 g (26%) **A**, Nadeln (aus Äther/Pentan), Schmp.  $83^{\circ}$ , und 0.72 g (11%) **B**, Kuben (aus Pentan), Schmp.  $70^{\circ}$ .

$C_{14}H_{16}O_5$  (264.5) Ber. C 63.62 H 6.10

**A:** Gef. C 63.38 H 6.06

**B:** Gef. C 63.85 H 6.10

NMR ( $CDCl_3$ ): **A:**  $\tau$  8.58 (s), 8.46 (s), 3.13 (s),

**B:**  $\tau$  8.53 (s), 8.34 (s), 3.11 (s); je i. Verh. 3 : 3 : 2.

**2,3-Dimethyl-5,6-dihydro-1,4-dioxin (20):** 12.2 g des *Ozonids 16* vom Schmp.  $93^{\circ}$  wurden in 60 ccm Diäthylenglykoldimethyläther 20 Min. auf  $140-150^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 150 ccm Wasser und extrahierte dreimal mit je 100 ccm Pentan. Aus der entsäuerten Pentanschicht erhielt man 3.2 g (50%) **20** vom Sdp.<sub>50</sub>  $56-57^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.4484.

$C_6H_{10}O_2$  (114.1) Ber. C 63.13 H 8.83 Gef. C 63.01 H 8.73

NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  8.34 (s), 6.12 (s), i. Verh. 3 : 2.

IR ( $CCl_4$ ):  $\nu_{C-C}$  1700/cm.

#### Tetrahydro-dicyclobuta-1,4-dioxine

**1,3,4,5,6,8,9,10-Octamethyl-2,7-dioxa-tricyclo[6,2,0,0<sup>3,6</sup>]decadien-(4,9) (21a und 21b)** und **6-Hydroxy-1,3,4,5,8,9,10-heptamethyl-2-oxa-tricyclo[6,2,0,0<sup>3,6</sup>]decadien-(4,9) (23):** 56.8 g *Diol I* und 4.0 g *p-Toluolsulfonsäure* in 570 ccm Petroläther ( $40-60^{\circ}$ ) wurden 2.5 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt. Das Lösungsmittel hinterließ nach dem Entfernen der Säure 45.0 g eines gelben Kristallbreies. Durch Umkristallisieren aus Pentan unter Abkühlen auf  $-30^{\circ}$  erhielt man zwei Fraktionen, die jede an Kieselgel chromatographiert wurde, wobei zum Eluieren Pentan mit steigenden Mengen Äther verwendet wurde.

**21a:** 10.8 g (22%), Schmp.  $171^{\circ}$  (aus Pentan).

**21b:** 8.9 g (18%), Schmp.  $112^{\circ}$  (aus Pentan).

**23:** 1.9 g (4%), Schmp.  $59^{\circ}$  (Sublimation bei 12 Torr, Bad  $70^{\circ}$ ).

$C_{16}H_{24}O_2$  (248.4) Ber. C 77.37 H 9.74 O 12.89

**21a:** Gef. C 77.45 H 9.84 O 12.9

**21b:** Gef. C 77.25 H 9.71 O 13.1

**23:** Gef. C 77.43 H 9.78 Mol.-Gew. 246 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

NMR ( $CCl_4$ ) **21a:**  $\tau$  8.96 (s), 8.54 (s),

**21b:**  $\tau$  8.94 (s), 8.46 (s), beide im Verh. 1 : 1.

**23:**  $\tau$  (a) 9.02 (s), (b) 8.97 (s), (c) 8.83 (s), (d) 8.66 (unsymm. d, nur teilweise zu sehen), (e) 8.53 (m), (f) 8.47 (s), (g) 8.09 (unsymm. d), (h) 7.70 (s) i. Verh. a : b : c : (d + e + f) : g : h = 3 : 3 : 3 : 13 : 1 : 1.

IR ( $CCl_4$ ): **23** zeigte starke OH-Bande bei 3525/cm.

**1,2,3,4,5,6,8,9-Octamethyl-7,10-dioxa-pentacyclo[4,4,0,0<sup>2,5</sup>,0<sup>3,9</sup>,0<sup>4,8</sup>]decan (22):** 5.0 g **21a** in 75 ccm absol. Benzol wurden unter Stickstoff in einem Quarzrohr mit einer Niederdruck-UV-Lampe bei Raumtemp. 60 Stdn. bestrahlt. Dabei schieden sich 1.1 g **22** ab. Die Aufarbeitung der Mutterlauge ergab weitere 2.6 g reine Substanz. Die letzte Fraktion von 1.0 g erwies

sich nach dem NMR-Spektrum als ein 1:1-Gemisch von **21a** und **22**. Schmp. (aus Methanol) 202°, Ausb. 3.7 g (74%).

$C_{16}H_{24}O_2$  (248.6) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.25 H 9.74  
Mol.-Gew. 246 (osmometr. in  $CHCl_3$ )

NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  9.20 (s), 8.91 (s) i. Verh. 1:1.

*Diozonid von 21a (27)*: 6.0 g **21a** in 250 ccm Pentan bei  $-25^\circ$  bis zur leichten Blaufärbung ozonisiert, ergaben 6.0 g eines blaßgelben Produktes, das nach Dünnschichtchromatographie aus mindestens 7 Komponenten bestand, unter denen sich nach dem IR-Spektrum auch Carbonylverbindungen befanden. Durch zweimalige Kristallisation aus Methanol wurden 0.33 g (4%) eines *Diozonids* vom Schmp.  $140^\circ$  erhalten. Die Trennung der übrigen Komponenten wurde nicht versucht.

$C_{16}H_{24}O_8$  (344.4) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.79 H 7.01

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  8.63 (s), 8.48 (s) i. Verh. 1:1.

*Monoozonide von 21b (28)*: Die Ozonisierung einer Lösung von 5.0 g **21b** in 200 ccm Pentan bei  $-30^\circ$  bis zur eben auftretenden Blaufärbung ergab ein Kristallisat von 4.5 g, das zusammen mit weiteren, aus der Mutterlauge gewonnenen 0.7 g aus Pentan an 150 g Kieselgel adsorbiert wurde. Eluieren mit Pentan/Äther (95:5 bis 75:25) führte zu zwei isomeren *Monoozoniden* in der Reihenfolge **B**, **A**.

**A**: Schmp.  $159-160^\circ$  (aus Methanol), Ausb. 1.55 g (26%).

**B**: Schmp.  $140^\circ$  (aus Methanol), 2.68 g (45%).

$C_{16}H_{24}O_5$  (296.4) Ber. C 64.84 H 8.16

**A**: Gef. C 64.70 H 8.03

**B**: Gef. C 64.57 H 8.14

NMR ( $CDCl_3$ ): **A**:  $\tau$  8.84 (s), 8.80 (s), 8.50 (s), 8.40 (s),

**B**:  $\tau$  8.88 (s), 8.76 (s), 8.46 (s), 8.40 (s); je im Verh. 1:1:1:1.

Die sehr ähnlichen IR-Spektren ( $CCl_4$ ) zeigten deutliche Unterschiede nur im Bereich von 1100–1200/cm.

Erhitzen der Substanz **B** in Diglyme für 3 Min. auf  $160^\circ$  ergab bei 50proz. Umsatz ein Gemisch, aus dem durch Destillation i. Vak. einige Tropfen erhalten wurden, deren NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ) drei Singulets gleicher Intensität bei  $\tau$  8.74, 8.51 und 8.34 aufwies, was mit der Konstitution **29** vereinbar wäre. Die Photolyse von **B** in Benzol mit einer Niederdrucklampe ergab eine Lösung, die außer einem starken Signal für Acetanhydrid ( $\tau$  8.41) drei neue Singulets bei  $\tau$  9.05, 8.99 und 8.70 zeigte. Die Lage der Signale bei höherem Feld kann durch das geänderte Lösungsmittel bedingt sein.

[282/69]