

Tabelle 7. *Eutektwerte*

System	Eutekt- zusammensetzung	Eutekt- temperatur °C	$\Delta$ Smp. HgJ <sub>2</sub> -XJ <sub>3</sub>
HgJ <sub>2</sub> /AsJ <sub>3</sub>	10,5% HgJ <sub>2</sub>	129,0	+ 140,0
HgJ <sub>2</sub> /SbJ <sub>3</sub>	22,5% HgJ <sub>2</sub>	147,5	+ 82,0
HgJ <sub>2</sub> /BiJ <sub>3</sub>	85,5% HgJ <sub>2</sub>	244,0	- 152,0

Während bei den Systemen HgJ<sub>2</sub>/SbJ<sub>3</sub> und HgJ<sub>2</sub>/BiJ<sub>3</sub> die Temperatur der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung des HgJ<sub>2</sub> (130–131°) tiefer liegt als die Eutektttemperatur, das Eutekt also zwischen  $\beta$ -HgJ<sub>2</sub> und Jodid gebildet wird, weist das Diagramm HgJ<sub>2</sub>/AsJ<sub>3</sub> eine tiefere Eutektttemperatur auf. Das Eutekt wird dementsprechend zwischen  $\alpha$ -HgJ<sub>2</sub> und Jodid gebildet. Die Eutektflächen dieses Systemes enthalten daher auf der HgJ<sub>2</sub>-Seite des Eutekts noch die Umwandlungswärme des überschüssigen HgJ<sub>2</sub>. Dies muss bei der Flächenauswertung berücksichtigt werden (Schnittpunkt der E-Geraden mit der Flächennulllinie).

Dieser Schnittpunkt (in den Diagrammen mit L bezeichnet) entspricht der Löslichkeit der überschüssigen Komponente in ihrer Gegenkomponente bei der Eutektttemperatur (Eutektgrenze).

Die vorliegende Arbeit wurde uns durch Mittel der STIFTUNG UND DES ENTWICKLUNGSFONDS SELTENE METALLE, des Instituts für technische Physik an der ETH und des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ermöglicht.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. GÄUMANN, *Chimia* 18, 300 (1964); H. SCHILDKNECHT, «Zonenschmelzen», Verlag Chemie, Weinheim 1964; W. G. PFANN, «Zone melting», J. Wiley, New York 1966.  
 [2] W. S. SMOTHERS, «Handbook of DTA.», Chem. Publ. Comp., New York 1966; P. D. GARN, «Thermoanalytical Methods of Investigation», Acad. Press, New York 1965.  
 [3] A. GÄUMANN, *Chimia* 20, 82 (1966).  
 [4] A. GÄUMANN & J. OSWALD, *Chimia* 21, 421 (1967).

## 66. Darstellung von (–)-iso-Caryophyllen aus (–)-Caryophyllen durch photochemisch erzeugte Thiylradikale

von K. H. Schulte-Elte und G. Ohloff

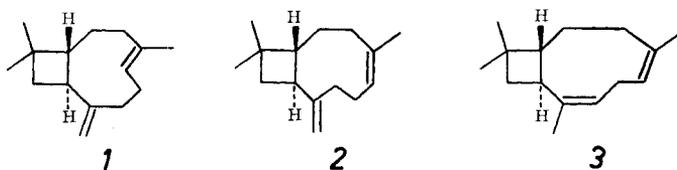
FIRMENICH & CIE, Laboratoire d'Etudes de Procédés, La Plaine-Genève

(15. III. 68)

*Summary.* A simple method for preparing (–)-iso-caryophyllene (**2**) by irradiation of (–)-caryophyllene (**1**) with a high-pressure mercury lamp in the presence of small quantities of diphenyldisulphide is described.

Das als Naturstoff unbekanntes (–)-iso-Caryophyllen (**2**) [1] war bisher in etwa 22-proz. Ausbeute aus dem in ätherischen Ölen weit verbreiteten [2] (–)-Caryophyllen (**1**) [1] zugänglich, indem man **1** direkt mit Distickstofftrioxid behandelte [1] [3], oder **2** aus dem Nitrosit von **1** in Freiheit setzte [4]. Durch thermische Isomerisierung von **1** erreichte man sogar Ausbeuten bis etwa 80% an **2** [5]. Um jedoch präparative Mengen **2** in hoher Reinheit darstellen zu können, eignen sich diese drei Methoden nur bedingt.

Wie wir nun fanden, wird (–)-Caryophyllen (**1**) leicht und praktisch vollständig in (–)-iso-Caryophyllen (**2**) durch Belichtung in benzolischer Lösung in Gegenwart von ca. 1% Diphenyldisulfid mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe übergeführt. Bei Verwendung einer PHILIPS HPK 125 Watt und einer Quarz-Apparatur beträgt die Anfangsgeschwindigkeit der Umwandlung von **1** in **2** ca. 3,5 g pro Minute. Präparativ kann man so in 2 Stunden 100 g **1** in **2** überführen. Nach Destillation entfernt man die im Reaktionsprodukt noch vorhandenen Schwefelverbindungen sehr einfach durch Adsorption an aktivem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und erhält so in 95% Ausbeute reines (> 99-proz.) (–)-iso-Caryophyllen (**2**).



Wurde dagegen **1** zusammen mit Diphenyldisulfid in benzolischer Lösung in einem geschlossenen Gefäß auf über  $200^\circ$  erhitzt, so bildeten sich nur bis zu 50% **2**. Neben polymeren Anteilen ( $\sim 10\%$ ) und anderen, noch nicht näher untersuchten Isomerisierungsprodukten des Caryophyllens ( $\sim 15\%$ ) trat hauptsächlich ( $\sim 25\%$ ) eine Verbindung auf, der wir aufgrund ihrer spektroskopischen Daten die Struktur **3** zuordnen. Bei der photochemischen Isomerisierung liess sich **3** nur bei Anwendung grösserer Konzentrationen an Diphenyldisulfid ( $\sim 10\%$ ) beobachten.

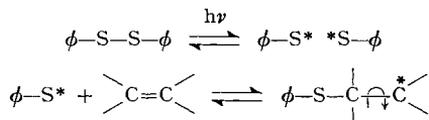
*Sensibilisierte Photoisomerisierung von (–)-Caryophyllen (1)*

Zentrisch eintauchende, wassergekühlte Hg-Hochdrucklampe PHILIPS HPK 125 Watt;  
Temp.  $17\text{--}19^\circ$ ; Schichtdicke: 1,2 cm; Schutzgas: Stickstoff

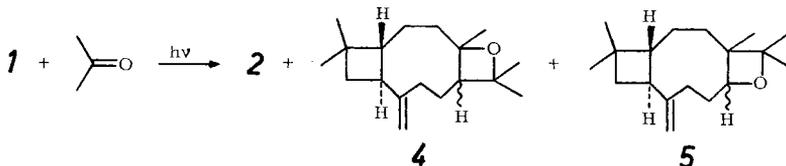
Sensibilisatoren (Sens.)	Triplet- Energie des Sens. [11] kcal./Mol	Lichtfilter	Isomerisierungs- geschwin- digkeit g/Min.	Ausbeute an <b>2</b>	Nebenprodukte
Diphenyldisulfid (Thiylradikal)	–	Quarz ( $\lambda > 200$ nm)	3,5	$\sim 95\%$	Thioverbindungen; höhermolekularer Rückstand
Diphenyldisulfid (Thiylradikal)	–	Pyrex ( $\lambda > 300$ nm)	1,1	$\sim 95\%$	Thioverbindungen; höhermolekularer Rückstand
Aceton	$\sim 80$	Quarz	$8 \times 10^{-2}$	60%	Oxetane, Polymere, Photoisomerisie- rungsprodukte aus <b>1</b> und <b>2</b>
Acetophenon	74	Quarz	$3,3 \times 10^{-2}$	60%	Oxetane, Polymere
Triphenylen	66,6	Pyrex	$< 10^{-3}$	$> 80\%$	–
Naphtalin	60,9	Pyrex	$< 10^{-3}$	$> 80\%$	–
Fluorenon	53,3	Pyrex	–	–	–

Es ist bekannt, dass photochemisch oder thermisch erzeugte Thiylradikale [6] eine Stereoisomerisierung isolierter Doppelbindungen herbeiführen, wobei ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht werden kann. *Cis*-1,4-Polybutadien hat man so weitgehend in das stabilere *trans*-Polymere überführen können [7]. Weitere Untersuchungen erfolgten u. a. am 2-Buten [8], sowie den verschiedenen Stereoisomeren symmetrischer Cycloalkadiene mit 10 bis 24 Ringgliedern [9] und denjenigen des 1,5,9-Cyclododecatriens [10].

Die Isomerisierung spielt sich in zwei *reversiblen* Teilvorgängen ab:



Es war nun von Interesse, die am (–)-Caryophyllen (**1**) durch Thiylradikale ausgelöste *trans-cis*-Isomerisierung mit bekannten, Triplett-Energie übertragenden Photosensibilisatoren [11] zu versuchen. Bei der Belichtung in Gegenwart von Aceton wurde **1** mit einer Geschwindigkeit von 0,08 g/Min. (s. Tabelle) in **2** umgewandelt. Man erhielt dabei, ausser einer beträchtlichen Menge Polymeren, 60% **2** und die beiden Oxetane **4** und **5** neben anderen nicht näher aufgeklärten Additionsprodukten von **1** bzw. **2** an Aceton.



Acetophenon, Triphenylen und Naphtalin lösten den gleichen Effekt bei **1** aus. Beim Fluorenon versagte die Sensibilisation. Daraus ergibt sich für die trisubstituierte Doppelbindung des Caryophyllens (**1**) ein Triplett-Niveau von annähernd 50–55 kcal/Mol.

Die Isomerisierung von **1** und **2** wird durch eine direkte Triplett-Triplett-Energieübertragung [12]  $n, \pi^*$ -angeregter Molekeln hervorgerufen, wobei der photostationäre Zustand bezüglich der in der Tabelle aufgeführten Photosensibilisatoren praktisch vollständig auf der Seite der *cis*-Verbindung **2** liegt. Von der Seite des iso-Caryophyllens (**2**) aus liess sich mit photoangeregtem Aceton lediglich ein Verhältnis von ungefähr 99:1 (**2**:**1**) erreichen. Demgegenüber fand man [13] bei der Bestrahlung von Caryophyllen (**1**) oder iso-Caryophyllen (**2**) in Benzol mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner und unter Verwendung eines Pyrex-Filters einen photostationären Zustand von 2,5 bis 2,7:1 (**2**:**1**).

An einer Reihe von 1,3-Dienen hatte man ähnliche Effekte beobachtet [14], ebenso an Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen wie etwa 2-Penten [9] [15], 5-Decen [9], Oleinsäuremethylester [16], den stereoisomeren Cycloalkadienen mit 12 bis 24 Ringgliedern [9] sowie denjenigen des 1,5,9-Cyclododecatriens [17].

Die Bildung der Oxetane **4** und **5** nach PATERNO-BÜCHI [18] erfolgt ebenso wie die Stereoisomerisierung der *trans*-Doppelbindung von **1** mit Aceton im  $n, \pi^*$ -angeregten Triplett-Zustand [19].

**Experimentelles.** – *Allgemeines.* Reines (–)-Caryophyllen (Sdp. 120°/12 Torr;  $\alpha_D = -13^\circ$ ;  $n_D = 1,4989$ ;  $d_{20} = 0,9024$ ) wurde aus den Nelkenölvorläufen durch fraktionierte Destillation isoliert. Die zur Aufnahme der NMR-, MS- und IR.-Spektren verwendeten Spektrometer und Aufnahmetechniken haben wir schon beschrieben [20].

Die Belichtungen erfolgten mit einem Hg-Hochdruckbrenner PHILIPS HPK 125 Watt in Apparaturen üblicher Bauart mit zentrisch eintauchendem, wassergekühlten Lampenschacht aus Quarz- oder Pyrex-Glas unter Magnetrührung. Schichtdicke der Lösung: 1,2 cm. Schutzgas: Stick-

stoff. Temp. 17–19°. Für die Gas-Chromatographien diente ein AEROGRAPH-Gas-Chromatograph, Modell 700 AUTOPREP, mit 5-m-Glaskolonne ( $\varnothing = 5$  mm), stationäre Phase: 30% Carbowachs 20 M auf Chromosorb. Die Retentionszeiten ( $R_t$  in Min.) sind an dieser Kolonne bei 200° und mit 220 ml He/Min. ermittelt worden.

1. Photoisomerisierungen von (-)-Caryophyllen (**1**) in (-)-iso-Caryophyllen (**2**) in Gegenwart von:

a) Diphenyldisulfid (DPhDS). 100 g **1** in 170 ml abs. Benzol wurden zusammen mit 1 g DPhDS (Smp. 61°) unter obigen Bedingungen in der Quarzapparatur belichtet. Die gas-chromatographisch verfolgte Isomerisierung verlief zu Beginn mit einem Umsatz von 3,5 g **1** pro Minute, der mit dem Grad der Umsetzung absank. Nach 120 Min. war **1** ( $R_t = 5,1$  Min.) vollständig in **2** ( $R_t = 4,6$  Min.) übergeführt.

Zur Entfernung der gebildeten Thioverbindungen bzw. des überschüssigen DPhDS wurde das durch Destillation erhaltene rohe **2** in 100 ml Hexan aufgenommen und mit 10 g  $Al_2O_3$  (Akt. 1) über Nacht gerührt, anschliessend wurde filtriert und mit Hexan nachgewaschen. Redestillation lieferte 94,8 g reines **2** mit Sdp. 118°/12 Torr,  $\alpha_D = -23^\circ$ ;  $n_D = 1,4980$ ;  $d_{20} = 0,9070$  (Lit. [3]:  $\alpha_D = -25,3^\circ$ ,  $n_D = 1,4917$ ;  $d_{20} = 0,8990$ ). IR-, NMR- und MS-Spektren dieser Verbindung entsprechen vollständig den Aufnahmen des (-)-iso-Caryophyllens (**2**) [5].

Bei Belichtung eines gleichen Ansatzes von **1** in einer Pyrex-Apparatur entstand **2** in gleicher Ausbeute (95%), jedoch ca. 3mal langsamer. Andererseits werden die in Quarzapparaturen verschiedentlich auftretenden Abscheidungen am Lampenschacht hierin weitgehend vermieden. Bei Anwendung grösserer Konzentrationen ( $\sim 10\%$ ) an DPhDS wurde gelegentlich in kleiner Menge ( $< 10\%$ ) die Bildung der Verbindung **3** (Beschreibung s. unten) beobachtet.

b) Aceton. 200 ml einer Lösung von 100 g **1** in Aceton wurden, wie vorstehend beschrieben, 8 Std. in der Quarz-Apparatur belichtet. Die Aufarbeitung von 100 ml Lösung lieferte neben 17 g nicht umgesetztem **1** ( $R_t = 5,1$  Min.) insgesamt 19 g (38%) **2**,  $R_t = 4,6$  Min.) und 12 g (24%) Caryophyllen-Aceton-Photoaddukte, (Sdp. 100–150°/0,1 Torr). 7 g blieben undestillierbar.

Nach 18-stdg. Belichtung ergaben dann die restlichen 100 ml Lösung 30 g (60%) **2**, 18 g Aceton-Photoaddukte und 8 g Rückstand. Aus den Additionsverbindungen wurden die 2 Hauptprodukte gas-chromatographisch (Bedingungen vorstehend) abgetrennt.

Addukt 4: (6,5% aus **1**):  $R_t = 14,6$ ;  $\alpha_D = +0,43^\circ$ ;  $n_D = 1,4904$ ;  $d_{20} = 0,9520$ . IR.-Spektrum: 1630  $cm^{-1}$  und 885  $cm^{-1}$  (semicyclische Doppelbindung), keine Absorptionen für Carbonyl- oder OH-Gruppen. – NMR.-Spektrum:  $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  (C-14 und C-15) = 0,98 ppm und 1,0 ppm (2 s); 3 Singulette bei 1,16 ppm; 1,21 ppm und 1,3 ppm für 3 weitere geminale Methyl-Gruppen;  $\text{>C=CH}_2 = 2$  verbreiterte Multiplette um 4,72 ppm und 4,81 ppm zentriert. Kein zum Sauerstoff  $\alpha$ -ständiges Carbinol-Proton erkennbar. MS.-Spektrum:  $M^+ 262$  (0,1);  $m/e$ : 247 (0,1), 234 (2), 219 (0,5), 204 (1), 189 (3), 175 (2), 161 (10), 147 (7), 137 (20), 121 (15), 109 (22), 93 (39), 83 (100), 69 (50), 55 (50), 41 (66), 29 (15).

$C_{18}H_{30}O$  (262,4) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,28 H 11,48%

Verbindung **5** (16% aus **1**):  $R_t = 21,5$  Min.;  $\alpha_D = +9,5^\circ$ ;  $n_D = 1,4970$ ;  $d_{20} = 0,9570$ . IR.-Spektrum: 1628  $cm^{-1}$  und 880  $cm^{-1}$  (semicycl. Doppelbindung), keine Banden für Carbonyl- oder Hydroxyl-Gruppen. – NMR.-Spektrum:  $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  (C-14 und C-15) = 0,95 ppm und 0,99 ppm (2 s); 3 Singuletts bei 1,04 ppm; 1,1 ppm und 1,22 ppm für die 3 anderen geminalen  $CH_3$ -Gruppen.  $\text{>C=CH}_2 = 2$  verbreiterte Multiplette bei 4,26 und 4,79 ppm. C–O–C–H = breites Multiplet um 4,28 ppm zentriert. – MS.-Spektrum:  $M^+ 262$  (1);  $m/e$ : 247 (2), 232 (1), 219 (3), 204 (20), 189 (14), 175 (8), 161 (27), 148 (17), 133 (43), 121 (35), 107 (40), 93 (90), 83 (70), 69 (91), 55 (51), 43 (100), 41 (95), 29 (18).

$C_{18}H_{30}O$  (262,4) Ber. C 82,38 H 11,52% Gef. C 82,27 H 11,40%

Bei der Belichtung von **2** zusammen mit Aceton unter vorstehenden Bedingungen bildete sich praktisch das gleiche Gemisch der isomeren Aceton-Additionsprodukte. Daneben war das Auftreten von **1** ( $\sim 1\%$ ) gas-chromatographisch zu beobachten.

c) Acetophenon. 20 g **1** mit 20 g Acetophenon in 100 ml Hexan in einer Quarzapparatur, wie oben beschrieben, belichtet. Gas-chromatographisch ermittelte Isomerisierungsgeschwindigkeit:

3,2 g **1**/Std. Nach 12 Std. lieferte die Destillation des Ansatzes 15,8 g (80%) **2**, 0,8 g (4%) **1** und 3 g Rückstand.

Bei der Belichtung des gleichen Ansatzes in einer Pyrex-Apparatur wurde eine Isomerisierungsgeschwindigkeit von 0,8 g/Std. gemessen.

d) *Triphenylen*, *Naphtalin*. 20 g **1** mit 5 g Triphenylen bzw. Naphtalin in 120 ml Hexan in der Pyrex-Apparatur unter oben erwähnten Bedingungen belichtet. Nach 24 Std. (Triphenylen) bzw. 20 Std. (Naphtalin) waren 8,8 g bzw. 4,2 g **2** gebildet worden. Nebenprodukte wurden nicht beobachtet.

e) *Fluorenon*. 24-stdg. Belichtung von 20 g **1** in 120 ml Hexan zusammen mit 5 g Fluorenon in der Pyrex-Apparatur ergab keine nachweisbare Umlagerung.

2. *Isomerisierung von 1 mit DPhDS bei 200°*. 12 g **1** wurden mit 1 g DPhDS und 10 ml Benzol im Bombenrohr unter Stickstoff 20 Std. auf 200° gehalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels destillierten vom Rückstand (11,8 g) insgesamt 10 g (Sdp. 105–125°/12 Torr). Dieses Produkt enthielt nach gas-chromatographischer Analyse neben mindestens 6 weiteren, bisher nicht identifizierten Verbindungen (15%), als Hauptreaktionsprodukt iso-Caryophyllen **2** (55%;  $R_t = 4,6$  Min.) und eine neue Verbindung (30%;  $R_t = 7$  Min.), die aufgrund der nachfolgenden analytischen Daten als (+)-(2*S*, 5*R*)-Caryophylla-8,11-dien (**3**) mit *cis*-konfigurierten Doppelbindungen<sup>1)</sup> anzusprechen ist:  $\alpha_D = +54^\circ$ ;  $n_D = 1,5003$ ;  $d_{20} = 0,921$ . IR.-Spektrum: 810  $\text{cm}^{-1}$  und 822  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1630  $\text{cm}^{-1}$  und 1650  $\text{cm}^{-1}$  (zwei trisubstituierte Doppelbindungen); keine Banden für endständige bzw. 1, 2-disubstituierte C=C-Bindungen. – NMR.-Spektrum:  $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{array} = 0,94$  ppm und 0,99 ppm (2 s);  $2 \text{>C} \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}_3 = 1,54$  ppm und 1,67 ppm (2 m);  $\text{C} \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{H}$  (C-11) = doppeltes Dublett bei 4,97 ppm ( $J = 10,5$  und 5,5 cps);  $\text{>C} \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{H}$  (C-9) = 5,32 ppm ( $t$ ;  $J = 7$  cps). – MS.-Spektrum:  $M^+ 204$  (25);  $m/e$ : 189 (12), 175 (3), 161 (36), 147 (12), 133 (43), 119 (60), 105 (55), 93 (100), 79 (37), 69 (40), 55 (41), 41 (70), 29 (18).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. AEBI, D. H. R. BARTON & A. S. LINDSEY, *J. chem. Soc.* 1953, 3124.
- [2] E. GILDEMEISTER & FR. HOFFMANN, «Die ätherischen Öle», Bd. IIIa, S. 283, Akademie-Verlag, Berlin 1960.
- [3] E. DEUSSEN & A. LEWINSOHN, *Liebigs Ann. Chem.* 356, 1 (1907).
- [4] O. SCHREIBER & K. KREMERS, *Pharmaceut. Arch.* 2, 282 (1899); E. W. WARNHOFF & V. SRINIVASAN, *Canad. J. Chemistry* 44, 2259 (1966).
- [5] G. OHLOFF, G. UHDE & K. H. SCHULTE-ELTE, *Helv.* 50, 561 (1967).
- [6] U. SCHMIDT & A. MÜLLER, *Angew. Chem.* 75, 299 (1963).
- [7] M. A. GOLUB, *J. Polymer Science* 25, 373 (1957), *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1794 (1958); 81, 54 (1959); G. R. SECLY, *ibid.* 84, 4404 (1962); M. BERGER & D. J. BUCKLEY, *Chem. Eng. News* 1962, 6. Aug., S. 42.
- [8] R. H. PALLAN & C. SIVERTZ, *Canad. J. Chemistry* 35, 723 (1957); C. WALLING & W. HELMREICH, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 1144 (1959); D. M. GRAHAM, R. L. MIEVILLE & C. SIVERTZ, *Canad. J. Chemistry* 42, 2238 (1964).
- [9] J. DALE & C. MOUSSEBOIS, *J. chem. Soc. (C)* 1966, 260, 264.
- [10] E. W. DUCK & J. M. LOCKE, *Chemistry & Ind.* 1965, 507.
- [11] W. G. HERKSTROETER, A. A. LAMOLA & G. S. HAMMOND, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 4537 (1964).
- [12] R. S. H. LIU & J. EDMAN, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 213 (1968).
- [13] A. NICKON & V. KANE, unveröffentlichte Beobachtung. Wir danken Herrn Prof. NICKON für die freundliche Mitteilung seiner Ergebnisse.
- [14] G. S. HAMMOND, J. SALTIEL, A. A. LAMOLA, N. J. TURRO, J. S. BRADSHAW, D. O. COWAN, R. C. COUNSELL, V. VOGT & CH. DALTON, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3197 (1964).
- [15] G. S. HAMMOND, N. J. TURRO & P. A. LEERMAKERS, *J. phys. Chemistry* 66, 1144 (1962).
- [16] A. C. TESTA, *J. org. Chemistry* 29, 2461 (1964).

<sup>1)</sup> Von den Cyclononadienen bildet sich unter Äquilibrierungsbedingungen das *cis, cis*-1, 5-Isomer in 94-proz. Ausbeute [21].

- [17] H. NOZAKI, Y. NISIKAWA, Y. KAMATANI & R. NOYORI, *Tetrahedron Letters* 1965, 2161; H. NOZAKI, Y. NISIKAWA, M. KAWANISI & R. NOYORI, *Tetrahedron* 23, 2173 (1967).  
 [18] E. PATERNO & F. CHIEFFIL, *Gazz. chim. ital.* 39, 341 (1909); G. BÜCHI, CH. G. INMAN & E. S. LIPINSKY, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4327 (1954).  
 [19] D. R. ARNOLD, R. L. HINMAN & A. H. GLICK, *Tetrahedron Letters* 22, 1425 (1964).  
 [20] K. H. SCHULTE-ELTE & G. OHLOFF, *Helv.* 57, 494 (1968).  
 [21] D. DEVAPRABHAKARA, C. G. CARDENAS & P. D. GARDNER, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 1553 (1963); J. DALE, *Angew. Chem.* 78, 1070 (1966).

## 67. Über siliciumaromatische Verbindungen

### II. 5-Trimethylsilyl-isophtalsäure und Trimethylsilyl-terephthalsäure

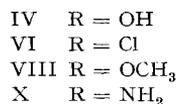
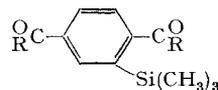
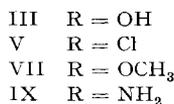
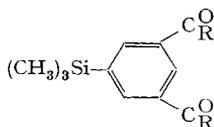
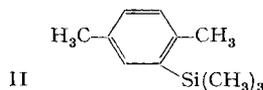
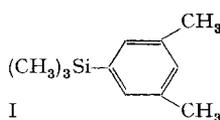
von H. Hopff und P. Gallegra

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich,  
 Technisch-chemisches Laboratorium

(16. III. 68)

*Summary.* 5-Trimethylsilyl-isophthalic acid (III) and trimethylsilyl-terephthalic acid (II) have been prepared and converted into some derivatives.

Ähnlich wie die in unserer ersten Mitteilung [1] beschriebenen Trimethylsilylphtalsäuren lassen sich die bisher unbekanntenen Derivate 5-Trimethylsilyl-isophtalsäure (III) und Trimethylsilyl-terephthalsäure (IV) durch Oxydation der entsprechenden Trimethylsilylxylole I und II herstellen. Sie erscheinen für die Herstellung von Farbstoffen und Kunststoffen interessant. Als einfachste Darstellungsmethode für Trimethylsilyl-*m*- und -*p*-xylole (I bzw. II) hat sich die Umsetzung von Trimethylchlorosilan mit 5-Brom-*m*- bzw. *o*-Chlor-*p*-xylole nach WURTZ-FITTIG [2] bewährt. Die Oxydation zu den Dicarbonsäuren kann sowohl mit Kaliumpermanganat in wässriger Pyridinlösung oder katalytisch durchgeführt werden [3]. Die Dicarbonsäuren und ihre Derivate (Chloride, Ester, Amide) schmelzen tiefer als die siliciumfreien Produkte. Die starke Erhöhung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, die wir bei den Derivaten der Trimethylsilyl-*o*-phtalsäure feststellten ist auch bei den Derivaten der Trimethylsilyl-isophtalsäure bzw. -terephthalsäure vorhanden. Sämtliche Derivate zeigen die charakteristischen Banden der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe bei 833, 1100 und 1250 cm<sup>-1</sup>.



**Experimentelles.** – Die Smp. wurden in offenen Glaskapillaren in einem Kupferblock CULATTI bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21, aufgenommen.