

dem Reaktionsgemisch wurde nach Abziehen des Lösungsmittels das freigesetzte Phosphan bei Raumtemperatur im Hochvakuum durch Kurzwegdestillation entfernt (Dauer ca. 48 h). Zweimaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Pentan lieferte (2) mit 50 bis 55% Ausbeute bezogen auf eingesetztes (1).

Zur Überführung von (2) in (3) wurden 2.3 mmol (2) und 3 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 50 ml Äther bei -40°C bis zur Entwicklung von 1 mol CO/mol (2) bestrahlt. Nach Abziehen des Äthers kann man (3) durch Zugabe von 10 ml Pentan fast quantitativ ausfällen.

Eingegangen am 4. September 1972 [Z 715]

- [1] E. Koerner von Gustorf u. F.-W. Grevels, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 366 (1969).
 [2] E. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfaffner u. F.-W. Grevels, Angew. Chem. 83, 249 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 260 (1971); E. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels, C. Krüger, G. Olbrich, F. Mark, D. Schulz u. R. Wagner, Z. Naturforsch. 27b, 392 (1972).
 [3] M. Aresta, P. Giannoccaro, M. Rossi u. A. Sacco, Inorg. Chim. Acta 5, 115, 203 (1971). Wir danken Prof. Sacco für die Mitteilung einer Arbeitsvorschrift vor ihrer Publikation.
 [4] A. Sacco u. M. Aresta, Chem. Commun. 1968, 1223.
 [5] W. Strohmeier, Fortschr. Chem. Forsch. 25, 71 (1972). Anmerkung bei der Korrektur (20. Okt. 1972): V. D. Bianco, S. Doronzo u. M. Aresta, J. Organometal. Chem. 42, C 63 (1972), haben zwischenzeitlich die Hydrierung von Äthylen mit (1) zu Äthan mitgeteilt und nehmen ebenfalls eine Substitution von N_2 durch Äthylen in (1) an.
 [6] Aufgenommen mit Varian HA 100 in C_6D_6 ; Zuordnung der Resonanzen mit ^1H - und ^{31}P -Doppelresonanzexperimenten.
 [7] τ 2.51 ppm (H^a), 2.88 (H^b), 8.11 (H^c), 9.01 (H^d); $J_{a,p} = 7.6$ Hz; $J_{b,p} \approx 0$; $J_{c,p} = 17$ Hz.
 [8] $J_{a,b} = J_{b,c} = J_{c,d} = J_{d,e} = J_{e,p} = 5.8$ Hz; $J_{a,p} = 3.8$ Hz; $J_{b,p} = J_{d,p} = 0$; $J_{c,p} = 2.2$ Hz; $J_{a,e} = J_{a,c} = J_{e,c} = 1.1$ Hz; $J_{d,b} = 0.9$ Hz.
 [9] E. O. Fischer u. J. Müller, Z. Naturforsch. 17b, 776 (1962).
 [10] D. L. Williams-Smith, L. R. Wolf u. P. S. Skell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4042 (1972).
 [11] Relativ zu 85-proz. H_3PO_4 , Genauigkeit ± 0.3 ppm.
 [12] J. F. Nixon u. A. Pidcock, Ann. Rep. NMR Spectr. 2, 346 (1969).
 [13] R. Colton u. C. J. Rix, Aust. J. Chem. 24, 2461 (1971); J. A. Bowden u. R. Colton, ibid. 24, 2471 (1971).

Aliphatische 1,2,3-Triketone durch Ozonolyse von Dialkyl-1,4-benzochinonen^[**]

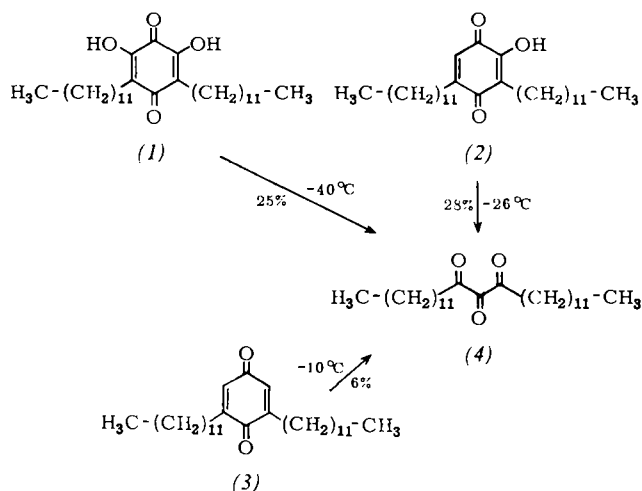
Von Gottfried Schill, Enno Logemann und Clemens Zürcher^[*]

Die Ozonolyse von 1,4-Benzochinon und seinen Derivaten verläuft wenig einheitlich^[1-4]. 1,2,3-Tricarbonyl-Verbindungen, die durch ozonolytische Spaltung beider Doppelbindungen des chinoiden Kerns entstehen sollten, wurden nur in einem Fall isoliert: Bernatek^[3] erhielt bei der Ozonolyse von unsubstituiertem 1,4-Benzochinon mit geringer Ausbeute Mesoxaldialdehyd.

Wir fanden, daß die Ozonolyse von 3,5-Didodecyl-2,6-dihydroxy-1,4-benzochinon (1), 3,5-Didodecyl-2-hydroxy-1,4-benzochinon (2) und 2,6-Didodecyl-1,4-benzochinon (3) in Äthylacetat/Methanol (10:1) unterhalb 0°C und anschließende Reduktion des Ozonids mit Dimethylsulfid^[5] zu Heptacosan-13,14,15-trion (4) führt. Aus dem

[*] Prof. Dr. G. Schill, Dipl.-Chem. E. Logemann, Dipl.-Chem. C. Zürcher, Chemisches Laboratorium der Universität 78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. W. Vetter, Physikalische Abteilung der Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, danken wir für die Aufnahme von Massenspektren.



Rohprodukt wurde (4) durch mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther (60 bis 70°C) oder CCl_4 oder nach Chromatographieren an Kieselgel mit Benzol/Eisessig (8:2) in Form gelber Kristalle ($\text{Fp} = 71.5$ bis 73°C) gewonnen. Die Struktur von (4) wurde durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren gesichert. Das Molekülion erscheint bei $m/e = 422$. Die Basismassenlinie bei $m/e = 197$ ist dem Fragment $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{CO}^+$ zuzuordnen. Durch Lösen in Aceton und Zugabe von Wasser^[6] ließ sich (4) in das farblose Hydrat umwandeln.

Das Triketon (4) konnte mit Natriumborhydrid zum Triol reduziert und über die Bromide in den Kohlenwasserstoff n-Heptacosan übergeführt werden; $\text{Fp} = 58.5$ bis 60.0°C (Lit.^[8]: 59.5°C).

Aliphatische 1,2,3-Triketone wurden bisher vor allem aus 1,3-Diketonen dargestellt^[6, 7].

Eingegangen am 8. September 1972 [Z 716 a]

- [1] F. Fichter, M. Jetzer u. R. Leepin, Liebigs Ann. Chem. 395, 1 (1913).
 [2] E. Bernatek, Acta Chem. Scand. 8, 1943 (1954).
 [3] E. Bernatek u. K. A. Straumsgard, Acta Chem. Scand. 13, 178 (1959).
 [4] E. Bernatek u. K. Valen, Acta Chem. Scand. 14, 224 (1960).
 [5] J. J. Pappas, W. P. Keaveney, E. Gancher u. M. Berger, Tetrahedron Lett. 1966, 4273; Brit. Pat. 1 092 615 (29. Nov. 1967) Interchemical Corp.: Chem. Abstr. 69, 2516 (1968).
 [6] L. Horner u. F. Maurer, Liebigs Ann. Chem. 736, 145 (1970); dort weitere Lit.
 [7] E. H. Rodd: Chemistry of Carbon Compounds. 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1952, Bd. 1B, S. 1045.
 [8] A. Müller u. W. B. Saville, J. Chem. Soc. 127, 599 (1925).

Ozonolytischer Abbau eines Catenans^[**]

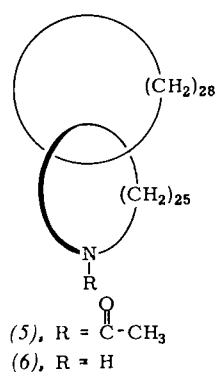
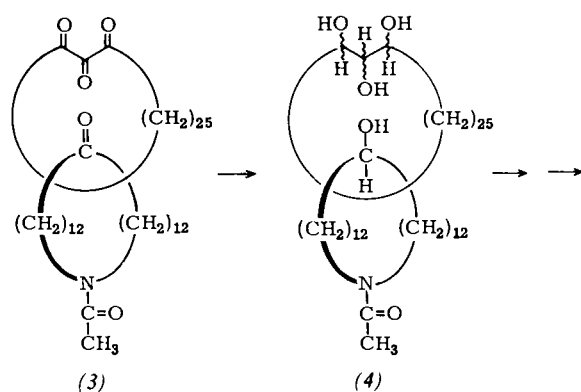
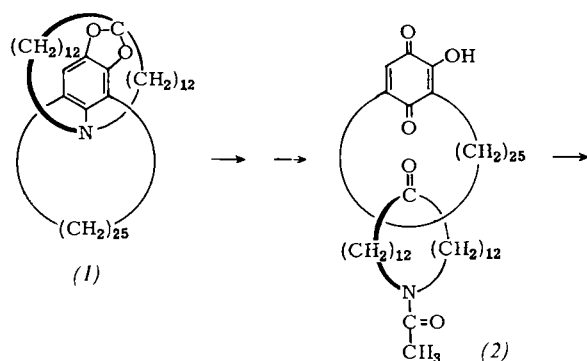
Von Gottfried Schill, Enno Logemann und Walter Vetter^[*]

Das aus der Triansa-Verbindung (1) zugängliche Catenan (2)^[1] konnten wir unter Erhaltung der Catenan-Struktur zu den Verbindungen (5) und (6) abbauen.

[*] Prof. Dr. G. Schill und Dipl.-Chem. E. Logemann, Chemisches Laboratorium der Universität 78 Freiburg, Albertstraße 21

Dr. W. Vetter, Physikalische Abteilung der Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel (Schweiz)

[**] G. S. und E. L. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Der Badische Anilin- und Sodafabrik AG, der Farbenfabriken Bayer AG und der Chemische Werke Hüls AG danken sie für die großzügige Überlassung von Chemikalien.



3,5-Dialkyl-2-hydroxy-1,4-benzochinone lassen sich ozonolytisch in 1,2,3-Triketone überführen^[2]. Analog haben wir das Catenan (2) in Äthylacetat bei -40°C in Gegenwart von Tetracyanäthylen^[3] ozonisiert. Ohne die Zwischenprodukte zu isolieren, wurde das Tetraketon (3) mit Natriumborhydrid zum Tetraol (4) reduziert. Das Rohprodukt (4) wurde bei Raumtemperatur mit Bromwasserstoff in Eisessig behandelt, wobei sich ein Gemisch der Bromide und Acetate bildete. Nach Hydrierung über Raney-Nickel wurden die *O*-Acetylgruppen abgespalten. Um den vollständigen Ersatz der Hydroxygruppen durch Wasserstoff zu erreichen, wurden die Reaktion mit Bromwasserstoff, die katalytische Reduktion und die Verseifung insgesamt viermal durchgeführt. Durch chromatographische Trennung des Reaktionsgemisches an einer Kieselgelsäule mit *n*-Butylacetat wurde das Catenan (5) in reiner Form mit 24% Ausbeute [bezogen auf (1)] isoliert und durch Elementaranalyse, NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert; $\text{Fp} = 149.5$ bis 150.5°C (nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Methanol).

Die Abspaltung der *N*-Acetylgruppe mit Salzsäure in Dioxan oder mit Schwefelsäure in Essigsäure führte zum Catenan (6). Geringe Mengen an nicht umgesetztem (5) wurden durch präparative Dünnschichtchromato-

graphie auf Kieselgel mit *n*-Butylacetat abgetrennt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol oder *n*-Butylacetat wurden farblose Plättchen vom $\text{Fp} = 191$ bis 194°C (nach vorherigem Sintern) erhalten.

Die Verbindungen (5) und (6) sind die ersten, aus Lösungen in kristalliner Form erhaltenen Catenane.

Das Massenspektrum von (6) zeigt bei $m/e = 757$ die Massenlinie des Molekülions (Intensität 53%). Der Bereich von $m/e = 755$ bis $m/e = 395$ ist praktisch frei (kein Signal über 0.2% der Basismassenlinie). Bei $m/e = 392.4372$ (ber. 392.4382; Intensität 1.6%) tritt eine Massenlinie auf, die dem 28-gliedrigen Polymethylenring des Catenans zukommt. Die Basismassenlinie bei $m/e = 366.4085$ (ber. 366.4100) entspricht dem $(M+1)$ -Ion vom Aza-Makrocyclus des Catenans (6). Wir erklären seine Entstehung durch Wasserstoffübertragung innerhalb des Catenans^[4].

Eingegangen am 8. September 1972 [Z 716 b]

[1] G. Schill u. A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* 76, 567 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 546 (1964); G. Schill, *Chem. Ber.* 100, 2021 (1967).

[2] G. Schill, E. Logemann u. C. Zürcher, *Angew. Chem.* 84, 1144 (1972). *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Nr. 12 (1972).

[3] R. Criegee u. P. Günther, *Chem. Ber.* 96, 1564 (1963).

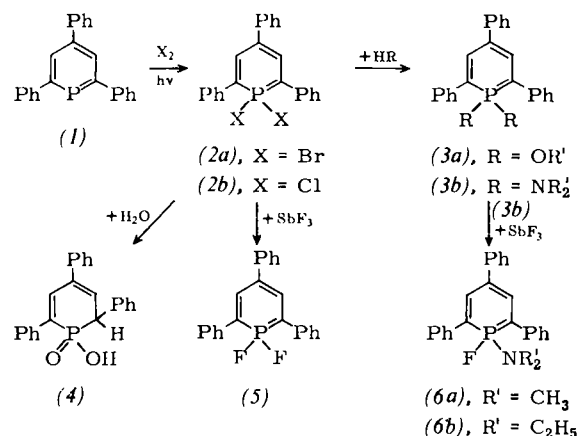
[4] W. Vetter u. G. Schill, *Tetrahedron* 23, 3079 (1967).

1,1-Dihalogen- λ^5 -phosphorine^[**]

Von Hartmut Kanter und Karl Dimroth^[*]

λ^3 -Phosphorine mit Substituenten in 2,4,6-Stellung werden leicht zum Radikalkation oxidiert^[1]. Nucleophile und Radikale addieren sich an das Phosphoratom zu 1,1-disubstituierten λ^5 -Phosphorinen (3)^[2]. Läßt man auf 2,4,6-Tri-tert.-butyl- λ^3 -phosphorin überschüssiges Brom oder Chlor einwirken, so entstehen nach Mach höhere Oxidationsprodukte^[3].

Wir fanden jetzt, daß auch die Dibromide und Dichloride (2a) bzw. (2b) synthetisiert werden können, wenn man 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin am Licht mit 1 mol Brom bzw. Chlor umsetzt. Während das Dibromid (2a), das in allen gängigen inerten Lösungsmitteln sehr gut löslich ist,



[*] Dipl.-Chem. H. Kanter und Prof. Dr. K. Dimroth
Organische Chemie im Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Anmerkung bei der Korrektur (17. Okt. 1972): (2b) reagiert auch mit Organolithium- oder -magnesium-Verbindungen zu 1-Alkyl- oder 1-Aryl-substituierten λ^5 -Phosphorinen.