

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 (^1H), 2.88 (^1H), 8.11 (^1H), 9.01 (^1H); $J_{\text{O,P}} = 7.6$ Hz; $J_{\text{C,P}} \approx 0$; $J_{\text{P,P}} = 17$ Hz.
 [8] $J_{\text{A,B}} = J_{\text{B,C}} = J_{\text{C,D}} = J_{\text{D,E}} = J_{\text{E,P}} = 5.8$ Hz; $J_{\text{A,P}} = 3.8$ Hz; $J_{\text{B,P}} = J_{\text{D,P}} = 0$; $J_{\text{C,P}} = 2.2$ Hz; $J_{\text{A,E}} = J_{\text{A,C}} = J_{\text{E,C}} = 1.1$ Hz; $J_{\text{D,B}} = 0.9$ 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^[**]

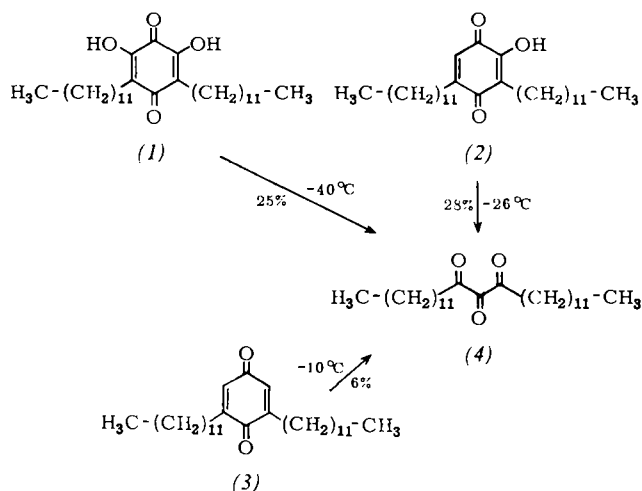
Von Gottfried Schill, Enno Logemann und Clemens Zürcher^[*]

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.