

ein Sulfonat vom Schmp. 93°. L. N. OWEN und S. N. SMITH¹⁾ geben für *cis-Cyclopentandiol*-(1,3) folgende Daten an:

Sdp._{0,8} 92°, Schmp. 30°, n_D^{21} 1.4835, Bisphenylurethan Schmp. 172°, Bis-tosylat Schmp. 92–93°. Die Fraktion 2 muß danach das *Diacetat* dieses Diols (IV) sein.

Thermische Isomerisierung: 2 ccm III wurden in einer Quarzbirne unter Stickstoff auf 230° erhitzt. Die nach 36 Stdn. vorgenommene Aufarbeitung ergab ein Produkt vom gleichen Sdp. und gleichen IR-Spektrum der Ausgangsverbindung. Dagegen führte die gleiche Behandlung bei 330° zu einer Substanz vom Sdp. 44°, deren IR-Spektrum mit dem von *Cyclopenten* identisch war.

RUDOLF CRIEGEE und GERD LOUIS

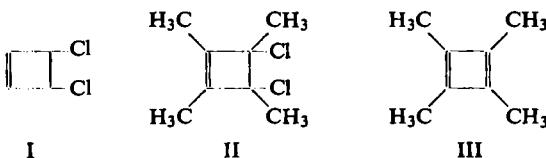
ÜBER EIN DIMERES DES TETRAMETHYL-CYCLOBUTADIENS

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 31. Dezember 1956)

Beim Versuch zur Herstellung von Tetramethylcyclobutadien wird ein hochschmelzender Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{24}$ gewonnen, für den eine Struktur mit drei kondensierten Vierringen abgeleitet wird.

Für Versuche zur Darstellung von Cyclobutadien wäre 3,4-Dichlor-cyclobuten-(I) ein geeigneter Ausgangsstoff. Eine Verbindung der vermeintlichen Konstitution I war von REPPE¹⁾ beschrieben, später jedoch als 1,4-Dichlor-butadien erkannt worden²⁾. I. W. SMIRNOW-SAMKOW³⁾ stellte nun kürzlich aus Dimethyl-acetylen und Sulfurylchlorid das Tetramethyllderivat II von I dar. Es schien uns nicht unmöglich, hieraus durch Enthalogenierung zum Tetramethyl-cyclobutadien (III) zu gelangen, das aus verschiedenen Gründen stabiler als der unsubstituierte Kohlenwasserstoff sein sollte.



Das kristallisierte Dichlorid II ließ sich nach der russischen Vorschrift ohne Schwierigkeit, wenn auch nur in bescheidener Ausbeute gewinnen. Die tertiären, allylständigen Chloratome werden außerordentlich leicht hydrolysiert. Eine Acetonlösung von II spaltet auf Zusatz einiger Tropfen Wasser selbst bei 0° fast augenblicklich 2 Moleküle Chlorwasserstoff ab. Führt man diese Reaktion bei Gegenwart von Hydrogen-carbonat aus, so gewinnt man in guter Ausbeute das ungesättigte *cis*-Diol IVa vom Schmp. 92°. Die *cis*-Lage der Hydroxylgruppen folgt aus der schnellen Reaktion dieses Diols mit Kalium-triacetyl-osmat⁴⁾.

1)¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 4035.

1)²⁾ W. REPPE, O. SCHILCHTING, K. KLAGER und T. TOEPFL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 [1948].

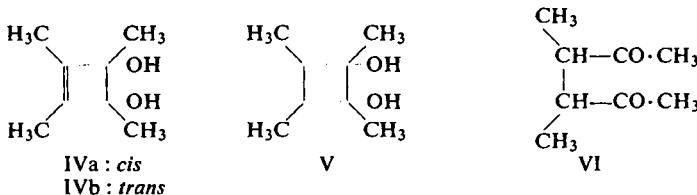
2)³⁾ R. CRIEGEE, W. HÖRAUF und W. D. SCHELLENBERG, Chem. Ber. 86, 126 [1953].

3)⁴⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 83, 869 [1952]; C. 1954, 1939.

4)⁴⁾ R. CRIEGEE, B. MARCHAND und H. WANNOWIUS, Liebigs Ann. Chem. 550, 99 [1942].

Das *cis*-Diol (IVa) geht schon in der Kälte mit verd. Säuren in das isomere ungesättigte *trans*-Diol (IVb) vom Schmp. 133° über. Diese ungewöhnlich leicht eintretende sterische Isomerisierung eines Diols kann mit einer Allylverschiebung verknüpft sein, die aber in diesem Fall an der Konstitution nichts ändert und nur mit markierten C-Atomen nachweisbar wäre.

Während das ungesättigte *trans*-Diol (IVb) allen Hydrierungsversuchen widersteht, wird das *cis*-Diol (IVa) glatt zum gesättigten *cis*-Diol V vom Schmp. 60–61° hydriert. Dieses lässt sich mit Bleitetraacetat in der gleichen Weise zu 3,4-Dimethyl-hexandion-(2,5) (VI) aufspalten, wie ein flüssiges Isomerengemisch, das der russische Autor ebenso behandelt hatte.



Schwieriger als die Solvolyse verläuft die Dehalogenierung von II, zumal keine Lösungsmittel mit reaktionsfähigen H-Atomen verwendet werden können. Mit vielen üblichen Reagenzien (z. B. Natriumjodid in Aceton, Natrium in Dioxan, Magnesium in Äther, Magnesium + Magnesiumjodid in Äther) trat entweder keine Reaktion ein oder die Reaktionsprodukte waren zersetzbare, wenig definierte Öle, die nur manchmal geringe Mengen eines kristallisierten Kohlenwasserstoffs enthielten. Als 34. Versuch dieser Serie wurde die Reaktion von II in ätherischer Lösung mit Lithiumamalgam⁵⁾ durchgeführt. Bei der Aufarbeitung wurde in über 90-proz. Ausbeute ein schön kristallisierter Kohlenwasserstoff vom Schmp. 198° (Zers.) erhalten⁶⁾. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung führten zu der Formel C₁₆H₂₄. Es lag also ein *Dimeres* des erwarteten Tetramethyl-cyclobutadiens (III) vor. Bemerkenswerterweise entsteht der Kohlenwasserstoff auch dann, wenn unter sonst gleichen Bedingungen als Lösungsmittel Furan⁵⁾ verwendet wurde.

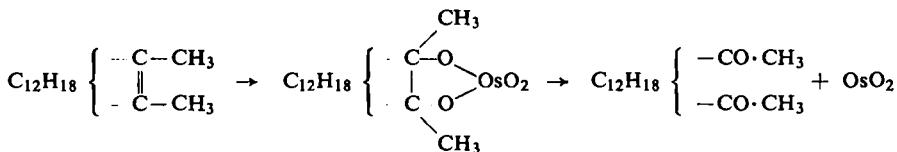
Die Konstitutionsermittlung des neuen Kohlenwasserstoffs stieß auf Schwierigkeiten, da manche klassischen Reaktionen anomal verliefen oder ganz ausblieben. Sicher ist die Verbindung ungesättigt, da sie mit Tetranitromethan eine gelborange Faroreaktion gibt und in der Kälte mit Osmiumtetroxyd reagiert.

Eine katalytische Hydrierung zwecks Feststellung der Zahl der Doppelbindungen erwies sich jedoch trotz zahlreicher Variationen der Methoden als unmöglich. Offenbar verhindert eine Häufung von Methylgruppen die Annäherung der Doppelbindungen an die Katalysatoroberfläche. Mit Perbenzoësäure wurden insgesamt zwischen 1 und 2 Atome Sauerstoff aufgenommen. Mit 1 Mol. kann in mäßiger Ausbeute eine Verbindung der Zusammensetzung eines Monoepoxyds gewonnen werden, doch entsteht bei deren Hydrolyse anscheinend kein α -Glykol. Auch die Reaktion mit Ozon führt zu unübersichtlichen Ergebnissen.

5) G. WITTIG und L. POHMER, Angew. Chem. 67, 348 [1955]; Chem. Ber. 89, 1334 [1956].

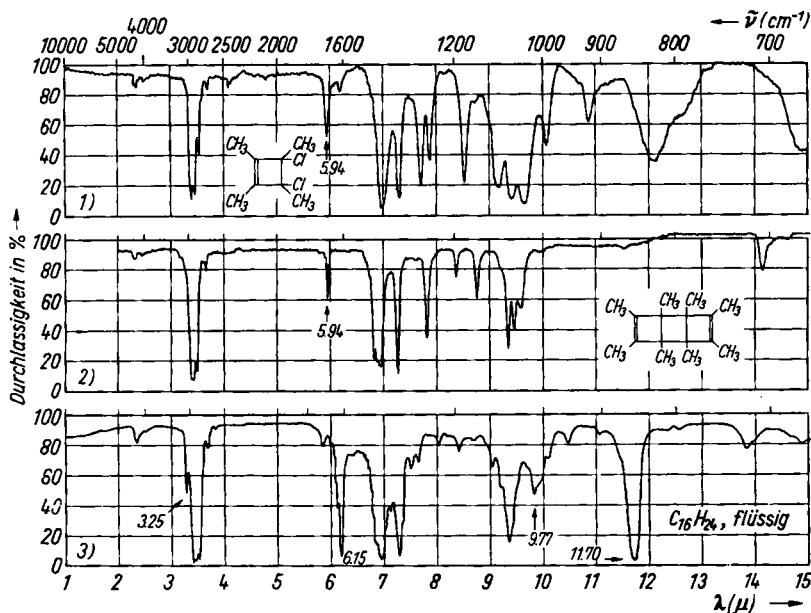
6) Mit wesentlich geringerer Ausbeute entstand die gleiche Verbindung bei der Reaktion mit verkupfertem Zinkstaub in verschiedenen Lösungsmitteln.

Mit 1 Mol. Osmiumtetroxyd wurde ein 1:1-Addukt gefaßt; beim Verkochen mit Natriumsulfit⁷⁾ entstand aber nicht wie üblich ein α -Glykol, sondern statt dessen eine um 2 H-Atome ärmere Verbindung vom Schmp. 54°, die nach dem IR-Spektrum nur das zugehörige, durch Spaltung der C—C-Bindung entstandene Diketon sein konnte. Die Reaktion war also offenbar folgendermaßen verlaufen:



wobei OsO₂ anschließend in den auch sonst entstehenden Sulfitkomplex mit 2-werti- gem Osmium übergegangen war⁷⁾.

Das Diketon erwies sich auf Grund seines chemischen Verhaltens und seines IR-Spektrums als ungesättigt. Daher muß der Kohlenwasserstoff, durch dessen Abbau das Diketon entstanden war, mindestens 2 Doppelbindungen enthalten. Beide Doppelbindungen liegen in einem gespannten Ring, wahrscheinlich je in einem Vierring. Die



Abbild. 1. IR-Spektren

1) Tetramethyl-dichlor-cyclobuten (II) in CCl₄
2) Oktamethyl-tricyclo-octadien (VII) in CCl₄

3) Isomerer Kohlenwasserstoff C₁₆H₂₄ flüssig
Aufgenommen mit dem Leitz-Infrarot-Spektrographen

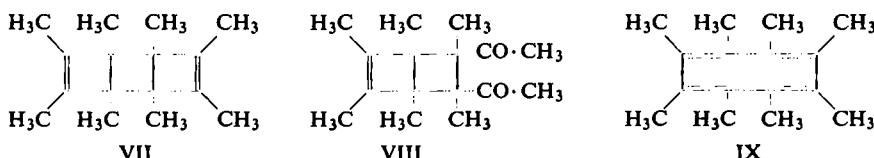
C=C-Valenzschwingung des Kohlenwasserstoffs (Abbild. 1) und des Diketons liegen bei 5.94 μ (1684 cm⁻¹), genau an der Stelle, wo auch das Dichlorid II absorbiert, das

⁷⁾ R. CRIEGEE, Liebigs Ann. Chem. 522, 75 [1936].

sicher ein Cyclobutenderivat ist. An der Stelle, wo ungespannte C=C-Doppelbindungen absorbieren ($\sim 6.1 \mu$, 1640cm^{-1}), zeigt der Kohlenwasserstoff keine Bande. Auch die leichte Aufspaltung der einen C=C-Bindung bei der OsO₄-Reaktion läßt sich am besten mit ihrer Lage in einem gespannten Ringsystem verstehen.

Die beiden Doppelbindungen sind sicher nicht konjugiert, da im UV keine Absorption oberhalb von $210\text{m}\mu$ gefunden wurde. Einen entscheidenden Beitrag zur Konstitutionsermittlung lieferte das *magnetische Kernresonanzspektrum*, das liebenswürdigerweise von Dr. J. L. FRANKLIN im Untersuchungslaboratorium der Humble Oil Co. in Baytown, Texas, aufgenommen und gedeutet wurde⁸⁾. Bekanntlich⁹⁾ kann man aus solchen Spektren entnehmen, wieviel Sorten von H-Atomen in einer Verbindung vorhanden sind und mit welcher Anzahl jede Sorte vertreten ist. Zum Vergleich wurde auch das Spektrum des Dichlorids II aufgenommen (Abbild. 2). Es besteht aus 2 Banden gleicher Fläche. Das steht mit seiner Konstitution in Einklang, die 6 allylständige und 6 paraffinische (durch die Nachbarschaft der Chloratome beeinflußte) H-Atome aufweist. Der Kohlenwasserstoff C₁₆H₂₄ hat ebenfalls im Spektrum nur 2 Banden, beide liegen in der Nähe der Banden von II, beide Banden haben gleiche Fläche. Danach hat der Kohlenwasserstoff 12 allylständige und 12 paraffinische H-Atome gleicher Art, was nur mit einem hochsymmetrischen Bau vereinbar ist¹⁰⁾.

Die einfachste, aber auch wohl die einzige Konstitution, die mit allen Befunden im Einklang steht, ist die eines Tricyclo-octadienderivates VII, das durch eine 1.2-1.2-Dimerisierung von Tetramethyl-cyclobutadien (III) entstanden sein kann. Dem durch Abbau erhaltenen Diketon muß dann die Struktur VIII eines Bicyclohexenderivats zukommen.



Cyclobutenderivate sind stark gespannt und daher thermisch leicht in Butadienderivate überzuführen. Allerdings hat E. VOGEL¹¹⁾ an mehreren Beispielen gezeigt, daß die Leichtigkeit einer solchen Isomerisierung stark von der Art der vorhandenen Substituenten abhängt. Elektronenanziehende Substituenten wirken labilisierend, elektronenspendende stabilisierend auf Cyclobuten ein. Das Vorhandensein der zahlreichen Methylgruppen, besonders derjenigen an den 4 Brückenköpfen von VII mag also für die Stabilität des Kohlenwasserstoffs selbst bei mittleren Temperaturen verantwortlich sein.

Erhitzt man jedoch VII auf 210° , also wenig über seinen Schmp., so tritt eine stark exotherme Reaktion ein, durch die der Kohlenwasserstoff ins Sieden gerät. Die Aufarbeitung liefert in fast quantitativer Ausbeute einen flüssigen, isomeren Kohlen-

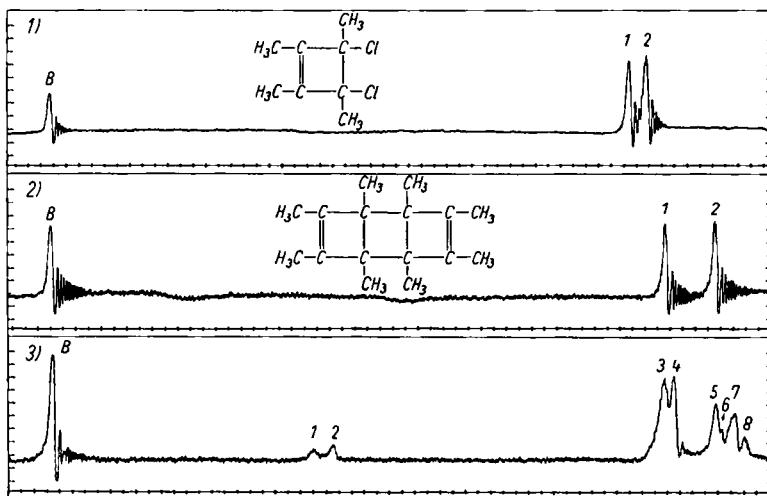
⁸⁾ Wir danken dem amerikanischen Kollegen auch an dieser Stelle herzlich für seine wertvolle Hilfe.

⁹⁾ K. H. HAUSER, Angew. Chem. 68, 729 [1956].

¹⁰⁾ Auch der ungewöhnlich hohe Schmp. weist auf einen sehr symmetrischen Bau hin.

¹¹⁾ Angew. Chem. 66, 640 [1954].

wasserstoff $C_{16}H_{24}$. Dieselbe Isomerisierung erfolgt bereits bei 0° mit konz. Schwefelsäure oder bei Raumtemperatur durch Behandlung mit Ameisensäure.



Abbild. 2. Kernresonanzspektren

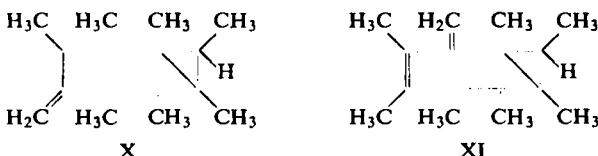
- 1) Tetramethyl-dichlor-cyclobuten (II)
- 2) Oktamethyl-tricyclo-octadien (VII)
- 3) Isomerer Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{24}$

Frequenz 30 Megahertz. Magnetische Feldstärke 7047 Gauß. Benzol als innerer Standard

Substanz	Horizont. Skala i. Milligauß pro mm	Registrier-Geschwind. i. Milligauß pro Sek.	Bande Nr.	Bandenverschiebung gegen Benzol i. Milligauß	Relative Fläche der Banden	Art der H-Atome
1)	0.4974	0.829	B	—	—	—
			1	37.80	48.56	arom.
2)	0.4965	0.827	B	—	—	—
			1	40.27	50.42	arom.
3)	0.4827	0.804	B	—	—	—
			1	16.60	9.1	olef.
			2	17.81		
			3	39.00	51.9	allyl
			4	39.60		
			5	42.27		
			6	42.67		
			7	43.44	39.0	paraff.
			8	44.12		

Der flüssige Kohlenwasserstoff ist aber nicht das erwartete Oktamethyl-cyclooctatetraen (IX), wie schon aus der Tatsache seiner Farblosigkeit hervorgeht. Er enthält insgesamt 3 Doppelbindungen, die nach dem UV-Spektrum teilweise konjugiert liegen müssen. Das IR-Spektrum (Abbild. 1) zeigt die Abwesenheit einer Doppelbindung in

oder an einem gespannten Ringsystem (keine Bande bei 5.94μ , 1684cm^{-1}), dafür die Anwesenheit einer $\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppe (Banden bei 3.25 und 11.70μ , 3077 und 855cm^{-1}) und wahrscheinlich das Vorhandensein eines Dreiringes (Bande bei 9.77μ , 1024cm^{-1}) an. Die $\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppe kann auch chemisch durch das Entstehen von Formaldehyd beim Ozonabbau nachgewiesen werden. Das Kernresonanzspektrum (Abbild. 2) ist viel komplizierter als das des festen Kohlenwasserstoffs und deutet auf das Vorhandensein von 2 olefinischen, $12-13$ allylständigen und $9-10$ paraffinischen H-Atomen



hin⁸⁾. Als vorläufige Struktur schlagen wir auf Grund der bisherigen Befunde X oder XI vor, in denen ein Bicyclus, bestehend aus einem Drei- und einem Siebenring, vorliegt. Die säurekatalysierte Umlagerung von VII in eine dieser beiden Verbindungen ließe sich ohne große Schwierigkeiten verstehen.

Unabhängig von der Konstitution des Isomerisierungsproduktes steht die Tatsache der leichten Isomerisierbarkeit des kristallisierten Kohlenwasserstoffs mit der Strukturformel VII in vollem Einklang. VII kann theoretisch in 2 verschiedenen Raumformen vorkommen, in denen die beiden äußersten Vierringe zueinander *cis*- oder *trans*-ständig angeordnet sind. Die zahlreichen ungewöhnlich verlaufenden Reaktionen deuten auf eine *cis*-Verknüpfung hin, da nur in diesem Fall die beiden Doppelbindungen räumlich benachbart liegen und sich gegenseitig beeinflussen können.

Die Untersuchung muß in vieler Hinsicht ergänzt werden, sie lädt aber auch zu weiterem Ausbau nach verschiedenen Richtungen ein; beides ist in Angriff genommen.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, der KARLSRUHER HOCHSCHULVEREINIGUNG sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK in Ludwigshafen herzlich für ihre wertvolle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

cis-Tetramethyl-cyclobuten-(1)-diol-(3,4) (IVa): 3.25 g des Dichlorids II³⁾ in 40 ccm Aceton wurden mit 4 ccm Wasser versetzt und die entstehende Salzsäure sofort durch spatelweise Zugabe von Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde noch einmal mit 1 ccm gesättigter Hydrogencarbonatlösung verrührt; das ausgeschiedene Natriumchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat unter Zusatz einer Spur Hydrogencarbonat zur Trockne gedampft, zuletzt unter verminderter Druck. Der Trockenrückstand wurde mit absol. Aceton ausgezogen und die Auszüge abermals eingedampft. Die Kristallmasse wurde durch Absaugen von etwas anhaftendem, campherartig riechendem Öl befreit. Ausb. 1.9 g = 73.5% d. Th. Farblose Nadeln, Schmp. (aus Cyclohexan) 91.5–92°.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.93 O 22.49 Gef. C 68.06 H 10.07 O 22.2

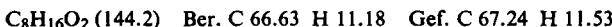
trans-Tetramethyl-cyclobuten-(1)-diol-(3,4) (IVb): 1 g des *cis*-Diols (IVa) wurden in 20 ccm Aceton gelöst und mit einer Mischung von 0.5 ccm konz. Salzsäure und 60 ccm

Wasser versetzt. Nach 24 Stdn. wurde die Mischung mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und dann wie oben aufgearbeitet. Das dabei erhaltene gelbliche Öl erstarre beim Reiben. Ausb. 920 mg = 92 % d. Th. Aus Benzol grobe, plattenförmige Kristalle vom Schmp. 132–133°. Das Diol ist in Cyclohexan schwerer löslich als die *cis*-Form.



Das Diol konnte auch direkt aus dem Dichlorid II gewonnen werden, wenn dessen Hydrolyse mit einem großen Wasserüberschuß vorgenommen und das Neutralisieren mit Hydrogen-carbonat erst nach längerer Zeit durchgeführt wurde. Ausb. 50–70 %. Ein evtl. entstandenes Gemisch von *cis*- und *trans*-Diol konnte durch Kristallisation aus Cyclohexan getrennt werden.

cis-1,2,3,4-Tetramethyl-cyclobutandiol-(1,2) (V): 1.9 g des ungesättigten *cis*-Diols (IVa) in 50 ccm Methanol wurden in Gegenwart von Raney-Nickel mit Wasserstoff geschüttelt. Aufnahme 290 ccm (35°, 751 Torr), entspr. einer Doppelbindung pro Molekül. Das Abdampfen der filtrierten Lösung lieferte 1.45 g (75 % d. Th.) des gesättigten *cis*-Diols. Aus Petroläther Nadeln vom Schmp. 60–61°.



Glykolspaltung des gesättigten cis-Diols: 1.2 g des *Diols V*, in wenig absol. Benzol gelöst, wurden mit einer Benzollösung der äquivalenten Mengen Bleitetraacetat bei Zimmertemperatur oxydiert. Die Benzollösung wurde nun vom Blei(II)-acetat abgesaugt, durch Schütteln mit Wasser entsäuert, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende *Diketon VI* (ca. 1 g) siedete bei 16 Torr von 88–89°. Durch Erwärmen mit der äquivalenten Menge *p-Phenylenediamin* in Äthanol wurde es in das entsprechende *Pyrrol-derivat* übergeführt, das zunächst in roten Nadeln anfiel. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 172–173° erhalten (Lit.³⁾: 174–175°).

Oktamethyl-tricyclo-[0.0.2.2]-octadien-(2,6) (VII): 2.0 g *Lithium* wurden mit 400 g *Quecksilber* in einem 50 ccm fassenden, dicht verschraubbaren, zylindrischen Eisengefäß von 15 mm Wandstärke 30 Min. mit einer Bunsenflamme auf 200–300° erhitzt¹²⁾. Nach dem Abkühlen wurde das zum größten Teil kristalline Amalgam in eine Glasstöpselflasche gegeben, mit der Lösung von 15 g des *Dichlorids II* in 200–250 ccm absol. Äther überschichtet und 70 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die vom Quecksilber abgetrennte und filtrierte Lösung ergab nach dem Abdestillieren des Äthers 9.1 g (nahezu 100%) einer rein weißen Kristallmasse. Aus Aceton oder Methanol wurden derbe Balken erhalten, die bei 198–199° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz lässt sich auch bei Wasserstrahlvakuum bei 80–100° sublimieren.

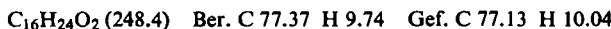


Mol.-Gew. 208 (kryoskopisch in Benzol)

Hexamethyl-5,6-diacyl-bicyclo-[0.2.2]-hexen-(2) (VIII): 1.75 g VII und 2.055 g *OsO₄* in je 45 ccm absol. Äther wurden zusammengegeben. Nach 24 Stdn. hatten sich 3.60 g (95 % d. Th.) Addukt in nicht ganz einheitlichen dunklen Kristallen abgeschieden. Die Gesamtmenge wurde mit 10 g wasserfreiem Natriumsulfit in 180 ccm 50-proz. Äthanol 4 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die abgeschiedene, zum größten Teil aus Anorganischen bestehende weiße Kristallmasse wurde abgesaugt und nach dem Trocknen sublimiert. Bei 12 Torr und 160° ließen sich 120 mg eines am Kühlfinger langsam erstarrenden Öls gewinnen, das nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol bei 52–54° schmolz. Aus dem Filtrat schied sich nach dem Abdampfen des Alkohols ebenfalls ein Öl ab, das durch Aus-

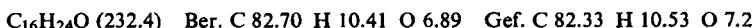
¹²⁾ G. ZUKOWSKY, Z. anorg. Chem. 71, 403 [1911].

äthern isoliert wurde. Es hatte den Sdp._{1.5} 95° und erstarrte beim Reiben. Schmp. (nach mehrmaligem Sublimieren) 53.5—54.5°. Gesamtausb. 575 mg (29% d. Th.).



Die Substanz zeigt im IR-Spektrum eine starke Carbonylbande bei 5.85μ (1709 cm^{-1}) sowie eine schwächere Doppelbindungsbande bei 5.94μ (1684 cm^{-1}). Das Diketon nimmt noch ein Mol. Osmiumtetroxyd auf. 175 mg des Diketons in absolutem Äther wurden mit 150 mg Pyridin und einer Lösung von 180 mg OsO₄ in Äther versetzt. Nach 24 Std. hatten sich 359 mg (77% d. Th.) Addukt als dunkelbraune Kristallmasse abgeschieden.

Monoepoxyd des Kohlenwasserstoffs VII: 670 mg *Perbenzoësäure* in 20 ccm Chloroform wurden bei 0° mit einer Lösung von 1.0 g des *Kohlenwasserstoffs VII* in 60 ccm Chloroform vermischt. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und schüttelte nach dem Verschwinden des aktiven Sauerstoffs mit 1 n NaOH aus. Die getrocknete Chloroformlösung hinterließ 1.2 g eines halbfesten Rückstandes, aus dem durch Absaugen 365 mg feuchter, prismatischer Kristalle isoliert wurden. Reinigung durch Umkristallisieren aus Petroläther und Vakuumsublimation. Schmp. (unscharf) 181°.



Isomerisierung des Kohlenwasserstoffs VII

a) *Thermisch:* 6 g des *Kohlenwasserstoffs VII* wurden in ein kleines Rundkölbchen aus Jenaer Glas eingeschmolzen und im Ölbad auf 210° erhitzt. Kurz oberhalb des Schmelzpunkts siedete die Schmelze kräftig auf und erstarrte beim Abkühlen nicht mehr. Das schwach gelbe Öl wurde i. Vak. destilliert, wobei nach einem geringen gelben Vorlauf fast die gesamte Menge beim Sdp.₁ 85° überging. Ausb. 4.9 g = 81.5% d. Th., n_D^{20} 1.5205, d_4^{19} 0.9195.



b) *Mit konz. Schwefelsäure:* 3 g *VII* wurden unter Eiskühlung und unter dauerndem Umschütteln in 75 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Die tiefrote Lösung wurde vorsichtig auf etwa 800 g einer Eis-Wasser-Mischung gegossen und die milchige Flüssigkeit zweimal mit je 250 ccm Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt wurde mit Natriumcarbonatlösung entsäuert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Vertreiben des Äthers blieben 2.9 g (96%) eines Öles vom Sdp.₁ 83—85° zurück, dessen IR-Spektrum mit dem des nach a) gewonnenen Produktes übereinstimmte.

Ozonisierung des flüssigen Kohlenwasserstoffs: 2.35 g des flüssigen Kohlenwasserstoffs in 120 ccm Essigester wurden bei —78° bis zur Blaufärbung mit 2-proz. *Ozon* behandelt. Die Lösung wurde unter verminderter Druck eingeengt und in einem Meßkölbchen auf 20 ccm aufgefüllt. Hiervon wurden 2 ccm mit 35 ccm 1 n HCl und 0.75 g Zinkstaub versetzt und 15 Min. geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurden 5 ccm einer heiß gesättigten wäßr. Dimedonlösung zugefügt und mit Natriumacetat auf einen *pH*-Wert von 3 eingestellt. Es schieden sich 125 mg (37% d. Th.) der Dimedonverbindung des *Formaldehyds* in feinen Nadeln vom Schmp. 188—189° ab.