

sich auf das aus Pyridin/Wasser isolierte Rohprodukt auf der Basis des eingesetzten Imid-chlorids. Die Verbindungen der Nrr. 6 und 16 sowie VI wurden von Herrn H. J. STURM¹²⁾ bereitet.

3-[4-(2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolyl-(5))-phenyl]-4.5-diphenyl-1.2.4-triazol (VI): 2.5 mMol 2-Phenyl-5-[4-(tetrazolyl-(5))-phenyl]-1.3.4-oxdiazol (V)²⁾ wurden mit 3.5 mMol Benzoessäure-phenylimid-chlorid in 20 ccm wasserfreiem, siedendem Pyridin zur Reaktion gebracht. Die übliche Aufarbeitung gab 1.20 g gelbes Rohprodukt. Die Kristallisation aus viel Äthanol führte zu 0.97 g (80% d. Th.) mit Schmp. 257–265°. Aus Dimethylformamid kamen farbl. bei 266° schmelzende Blättchen.

$C_{28}H_{19}N_5O$ (441.5) Ber. N 15.86 Gef. N 15.32

1.4-Bis-[3.4-diphenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-benzol (VIII): 0.64 g 1.4-Di-[tetrazolyl-(5)]-benzol²⁾ (VII) (3.0 mMol) wurden mit 2.6 g Benzoessäure-phenylimid-chlorid (12 mMol) wie oben umgesetzt. Das mit Wasser gefällte braune Rohprodukt ließ beim Auskochen mit 70 ccm Äthanol 1.30 g des gelben, schwerlöslichen VIII mit Schmp. 414.5–415.5° zurück (84% d. Th.). Zur Analyse wurde eine Probe aus siedendem Nitrobenzol umgelöst.

$C_{34}H_{24}N_6$ (516.6) Ber. C 79.05 H 4.68 N 16.27 Gef. C 78.61 H 4.89 N 16.28

¹²⁾ Diplomarb. H. J. STURM, Univ. München 1958.

RUDOLF CRIEGEE, SHEAFFERS S. BATH und BERND VON BORNHAUPT

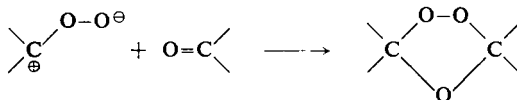
Darstellung einiger aliphatischer Ketozone¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 1. August 1960)

Richard Kuhn zum 60. Geburtstag

Während aliphatische tetrasubstituierte Äthylene normalerweise keine Ozonide bilden, entstehen solche in z.T. guten Ausbeuten, wenn wenigstens einer der Substituenten eine elektronenanziehende Gruppe enthält. Trimethylacrolein und Mesityloxyd geben das gleiche Ozonid.

Monomere Ozonide bilden sich bei der Ozonspaltung von Olefinen nach einer 1953 zum ersten Mal begründeten Hypothese²⁾ durch Anlagerung eines peroxydischen Zwitterions an eine Carbonylgruppe:



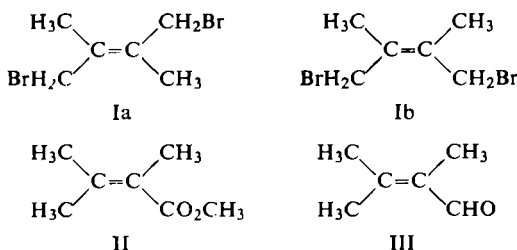
¹⁾ XII. Mitteil. über den Verlauf der Ozonspaltung; XI. Mitteil.: R. CRIEGEE und G. SCHRÖDER, Chem. Ber. 93, 689 [1960].

²⁾ R. CRIEGEE und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 583, 1 [1953].

Diese „1.3-Dipolare Addition“³⁾ tritt, wenn man von einem aliphatischen Olefin ausgeht, im allgemeinen nur mit den Carbonylgruppen von Aldehyden ein. Die Carbonylgruppe in einem Keton ist dagegen so reaktionsträge, daß die Di- und Polymerisation des Zwitterions zur alleinigen Reaktion wird. So lieferten Tetramethyläthylen, Biscyclohexylen, Biscyclopentyliden und Bis-biphenylen-äthylen mit Ozon nur Ketone und polymere Peroxyde, dagegen keine Ozonide²⁾.

Nun sollte es durch Einführung aktivierender (d. h. elektronenabziehender) Gruppen neben der Ketogruppe möglich sein, deren Reaktionsfähigkeit so zu steigern, daß sie ähnlich wie eine Aldehydgruppe ein Zwitterion addieren kann. Die entsprechend substituierten Olefine sollten also entgegen der früher aufgestellten Regel monomere Ketozone bilden.

Wir untersuchten daher die Ozonolyse folgender vierfach substituierter Äthylene:



Als Spaltprodukte sollten neben den peroxydischen Bruchstücken Bromaceton, Brenztraubensäureester und Methylglyoxal gebildet werden, die alle eine aktivierte Ketogruppe besitzen. Es waren also überall monomere Ozonide zu erwarten.

trans-1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-buten-(2) (Ia) gab bei der Ozonisierung in Pentan bei -70° in 58-proz. Ausbeute ein stabiles Ozonid vom Schmp. $41-42^\circ$, dem auf Grund von Analyse, Mol.-Gew.-Bestimmung und IR-Spektrum (Fehlen einer Carbonylbande) die Konstitution IV zukommen muß. Die katalytische Hydrierung ergab unter Verbrauch von 3 Moll. Wasserstoff Aceton.

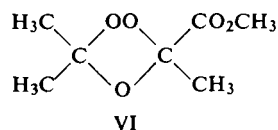
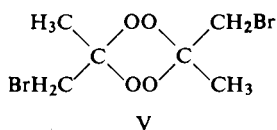
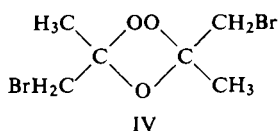
Aus der Pentanmutterlauge ließ sich durch Destillation etwas eines flüssigen Ozonids von gleichen Analysendaten und sehr ähnlichem (wenn auch nicht identischem) IR-Spektrum gewinnen. Es dürfte sich bei dem festen und dem flüssigen Ozonid um *cis*-*trans*-Isomere handeln. Das etwas höhere Dipolmoment (2.45 D gegenüber 2.25 D beim festen Ozonid) spricht für die *cis*-Konfiguration der flüssigen Verbindung.

Das *cis*-Isomere Ib ergab bei der Ozonbehandlung unter gleichen Bedingungen ebenfalls ein Gemisch des festen und des flüssigen Ozonids. Die Gesamtausbeute ist etwas geringer, das Verhältnis der Isomeren ist zu Gunsten des flüssigen Ozonids verschoben.

Im Einklang mit früheren, gelegentlichen Beobachtungen ist der Verlauf der Ozonisierung auch bei I stark von der Art des Lösungsmittels abhängig, selbst dann, wenn man im Bereich der sogenannten inerten Lösungsmittel bleibt. So entstand aus Ia und Ozon bei -70° in *Methylenchlorid* in 90-proz. Ausbeute Bromaceton. Aus

³⁾ R. HUISGEN, Vortrag am 7. 4. 1960 bei der Zehnjahresfeier des Fonds der Chemie in München.

dem nicht flüchtigen peroxydischen Destillationsrückstand ließen sich mit Methanol etwa 10% eines Peroxydes vom Schmp. 115–117° isolieren, das nach Analyse, IR-Spektrum und aus Analogiegründen als dimeres Peroxyd des Bromacetons (V) anzusprechen ist.

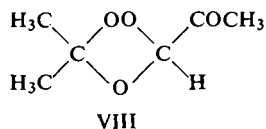
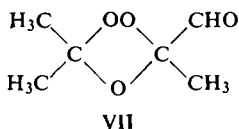


Für die Herstellung eines monomeren Ozonids scheint also ein unpolares Lösungsmittel besonders günstig zu sein. Das zeigte sich auch bei der Ozonisierung des *1,4-Dibrom-butens-(2)*, das in Pentan mit 70-proz. Ausb. ein Ozonid ergab, während in Methylenchlorid nach Abziehen des Lösungsmittels nur ein viskoser, nicht destillierbarer Rückstand verblieb.

Trimethylacrylsäure-methylester (II) wurde in Pentan bei -70° ozonisiert und lieferte mit 60% Ausb. ein Destillat vom Sdp._{0.7} 29–30°, das in der Kälte erstarrte und dann bei $+5^\circ$ schmolz. Die Konstitution entsprechend Formel VI wurde wieder durch Analyse sowie durch Reduktion zu Aceton und Brenztraubensäure-methylester bewiesen. Als Nebenprodukte der Ozonisierung wurden der gleiche Ester sowie dimeres Acetonperoxyd gefunden. Bei Ozonisierung bei 0° ist die Ausbeute an Ozonid etwas geringer. In Methylenchlorid bei -60° war das Hauptprodukt Brenztraubensäure-ester, daneben fanden sich dimeres Acetonperoxyd und etwa 7% des Ozonids VI.

Um zu sehen, ob VI wirklich aus dem Zwitterion $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{OO}^-$ und Brenztraubensäureester entstehen kann, wurde in Analogie zu früheren Versuchen⁴⁾ Tetramethyläthylen (als Quelle für das Zwitterion) bei Gegenwart eines Überschusses von Brenztraubensäureester ozonisiert. Wegen dessen Unlöslichkeit in Pentan mußte Methylenchlorid als Lösungsmittel dienen. Obwohl hierin die Aussichten für die Gewinnung eines Ozonids nach dem oben Gesagten klein waren, ergab der Versuch doch in geringer Ausbeute eine Fraktion, deren IR-Spektrum mit demjenigen von VI völlig übereinstimmte.

Die Ozonisierung von *Trimethylacrolein* (III) (das, wie im Versuchsteil beschrieben, aus Trimethylacrylsäure nach der Methode von REISSERT gewonnen wurde) muß unter größter Vorsicht mit kleinen Mengen durchgeführt werden, da das während des Ozoneinleitens aus dem Pentan sich abscheidende Öl manchmal bei Raumtemperatur



explodiert. Als Reaktionsprodukte wurden Ameisensäure, Aceton, Methylglyoxal, Spuren von Acetonperoxyd und wenig einer stark peroxydischen Flüssigkeit vom Sdp._{0.1} 27–28° gefunden. Diese konnte aber nicht das Ozonid des Trimethylacroleins (VII) sein, da im IR-Spektrum die für Aldehyde charakteristische C–H-De-

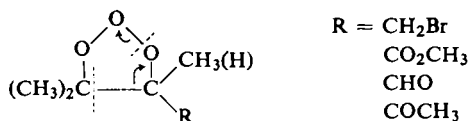
⁴⁾ R. CRIGEE, G. BLUST und H. ZINKE, Chem. Ber. 87, 766 [1954].

formationsschwingung bei 2870/cm fehlte. Vielmehr war die Substanz nach ihrem Spektrum *identisch mit dem Ozonid VIII des Mesityloxyds*.

Auch die Ozonisierung von *Mesityloxyd* erforderte Vorsicht und Ausdauer, da sich in den meisten Fällen das Reaktionsprodukt schon vor der Aufarbeitung explosionsartig zersetzte. In wenigen Fällen gelang aber die Isolierung der Reaktionsprodukte. Es waren Aceton, Methylglyoxal, Ameisensäureessigsäureanhydrid und eine Flüssigkeit vom Sdp.₁ 37–39°, deren Analysendaten mit den für das Ozonid VIII berechneten annähernd übereinstimmten. Die Reduktion ergab Aceton und Methylglyoxal. Das IR-Spektrum ist wie schon gesagt mit dem des Ozonisierungsproduktes aus Trimethylacrolein identisch.

Die Bildung des gleichen Ozonids aus III und aus *Mesityloxyd* ist nur so zu verstehen, daß Methylglyoxal als Zwischenprodukt auftritt und sich stets mit seiner gegenüber der Ketogruppe reaktionsfähigeren *Aldehydgruppe* an das Zwitterion $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\oplus}-\text{OO}^{\ominus}$ anlagert.

In allen Fällen scheint also das Primärozonid (hier willkürlich mit Fünfring formuliert) überwiegend in dem Sinn zu zerfallen, daß das zweite Elektronenpaar der ehemaligen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung (im Einklang mit Anschauungen von P. S. BAILEY⁵⁾) auf die Seite des elektronenanziehenden Substituenten geht;



nur so ist die Bildung der Ozonide zu verstehen. In gewissem Umfang muß daneben auch die „andere“ Spaltung eintreten, denn das als Nebenprodukt gefundene Essigsäureameisensäureanhydrid kann wohl nur durch Umlagerung des Zwitterions $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}^{\oplus}-\text{OO}^{\ominus}$ entstanden sein. Dieses Zwitterion kann aber mit Aceton (wegen dessen relativ inaktiver CO-Gruppe) nicht zu einem Ozonid zusammentreten.

Der eine von uns (S. S. B.) dankt der ALEXANDER VON HUMBOLDT-STIFTUNG für die Gewährung eines Stipendiums.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ozonid des trans-1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-butens-(2) (IV): 10.0 g *trans-1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-buten-(2)*⁶⁾ (Ia, Schmp. 47–47.5°) in 170 ccm Pentan wurden bei –70° bis zur Blaufärbung ozonisiert. Der entstandene Niederschlag (7 g = 58% d. Th.) wurde noch kalt abgesaugt und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 41–42°. Das Ozonid kann auch durch Vakuumsublimation oder durch Destillation (Sdp._{0.2} 60°) gereinigt werden.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$ (290.0) Ber. C 24.85 H 3.48 O 16.55

Gef. C 25.19 H 3.90 O 16.5 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 278

Die Substanz setzt aus einer Lösung von NaJ in Eisessig Jod in Freiheit; eine quantitative Bestimmung ist aber nicht möglich, weil auch das zuerst entstehende Bromaceton Jod in Freiheit setzt.

⁵⁾ Chem. Reviews **58**, 925 [1958]; dort besonders S. 942 ff.

⁶⁾ O. J. SWEATING und J. R. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1059 [1946].

Bei der Hydrierung in Äthanol über Pd/CaCO₃ wurden 3 Moll. Wasserstoff aufgenommen. Das entstandene *Aceton* wurde durch Schmp. und Misch-Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons identifiziert.

Die Pentanmutterlauge der Ozonisierung wurde über eine Vigreux-Kolonne vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand lieferte durch Destillation 1.0 g eines flüssigen Ozonids vom Sdp.₁ 73–74°.

C₆H₁₀Br₂O₃ (290.0) Ber. C 24.85 H 3.48 O 16.55 Gef. C 25.27 H 3.54 O 16.4

Das IR-Spektrum ist dem des kristallisierten Ozonids sehr ähnlich, zeigt aber bei einigen Banden Intensitätsunterschiede. Im Bereich der Carbonylabsorption sind in beiden Fällen keine Banden vorhanden.

Ozonisierung in Methylenchlorid: 10 g *Ia* in 170 ccm Methylenchlorid wurden bei –70° bis zur Blaufärbung der Lösung mit Ozon behandelt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Unter 30 Torr gingen bei 48° 5.3 g (90% d. Th.) *Bromaceton* über, das durch sein IR-Spektrum und durch sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert wurde. Aus dem nichtflüchtigen Rückstand schied sich auf Zugabe von Methanol 0.6 g eines kristallisierten Peroxyds ab. Schmp. (2 mal aus Methanol, dann Vakuumsublimation) 115–117°. Das IR-Spektrum zeigte keine Carbonylbande:

Dimeres (?) Bromacetonperoxyd (V)

C₆H₁₀Br₂O₄ (306.0) Ber. C 23.56 H 3.29 Br 52.35 O 20.80
Gef. C 23.63 H 3.70 Br 52.1 O 20.7

Ozonisierung von cis-1,4-Dibrom-2,3-dimethyl-buten-(2): 12.0 g *Ib*⁶⁾ in 220 ccm Pentan wurden bei –70° erschöpfend ozonisiert. Man beließ die Lösung noch 8 Stdn. bei –30°, kühlte wieder auf –70° und saugte nach 1 Stde. ab. Aus dem bei Raumtemp. wieder ölig werdenden Produkt ließen sich mit Methanol 3.6 g des kristallisierten Ozonids (Schmp. 39–40°) gewinnen, während sich aus den Pentan- und Methanalmutterlauge durch Destillation insgesamt 3.0 g des flüssigen Ozonids (Sdp._{0.4} 61–62°, n_D^{20} 1.4952) isolieren ließen. Die IR-Spektren beider Ozonide stimmen mit denjenigen aus dem *trans*-Olefin *Ia* überein.

Ozonid des trans-1,4-Dibrom-butens-(2): 5 g *1,4-Dibrom-buten-(2)*⁷⁾ vom Schmp. 50–52° in 220 ccm Pentan wurden bei –40° bis zur Blaufärbung ozonisiert, wobei sich das Ozonid kristallisiert abschied. Man brachte auf Raumtemperatur, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und destillierte das Ozonid zweimal i. Vak.; Sdp._{0.3–0.4} 61–62°, Schmp. (aus Methanol, dann i. Vak. sublimiert) 28–30°, n_D^{20} 1.5177. Ausb. 4.2 g (70% d. Th.).

C₄H₆Br₂O₃ (262.0) Ber. C 18.36 H 2.31 O 18.33

Gef. C 18.50 H 2.15 O 17.6 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 250

Das frisch destillierte Reaktionsprodukt zeigt im IR-Spektrum keine Carbonylbande; eine solche tritt aber schwach nach 5-tägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur auf.

Wird die Ozonisierung in Methylenchlorid vorgenommen, so resultiert nur ein viskoses peroxydisches Öl, das nicht näher untersucht wurde.

Trimethylacrylsäure-methylester (II): Aus *Trimethylacrylsäure*⁸⁾ mit *Diazomethan* oder (in größeren Ansätzen) über das mit Thionylchlorid hergestellte Säurechlorid. Ausb. 79% d. Th., Sdp.₁₁ 45°, n_D^{20} 1.4450, d_4^{24} 0.9435.

C₇H₁₂O₂ (128.2) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.38 H 9.39

⁷⁾ E. H. FARMER, C. D. LAWRENCE und J. F. THORPE, J. chem. Soc. [London] **1928**, 737.

⁸⁾ J. C. BARDHAN, J. chem. Soc. [London] **1928**, 2614.

Ozonid von II (VI): 6.0 g *II* in 200 ccm Pentan wurden bei -70° bis zur Blaufärbung der Lösung ozonisiert. Das Pentan wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand ebenfalls i. Vak. destilliert: Sdp._{0.5} $29-30^{\circ}$, Ausb. 5.0 g (60% d. Th.); Schmp. $+5^{\circ}$, n_D^{20} 1.4172, d_4^{20} 1.1252.

$C_7H_{12}O_5$ (176.2) Ber. C 47.72 H 6.87 O 45.41 O (aktiv) 9.1
Gef. C 48.05 H 7.11 O 45.1 O (aktiv) 7.3

Als Nebenprodukte wurden in kleinerer Menge Brenztraubensäure-methylester und Aceton als *p*-Nitrophenylhydrazon isoliert. In sehr kleiner Menge entstanden dimeres Acetonperoxyd vom Schmp. $131-132^{\circ}$ sowie als Destillationsrückstand polymere Peroxyde.

Wurde die Ozonisierung mit gleichen Mengen unter gleichen Bedingungen, aber in Methylchlorid durchgeführt, so entstanden 1.0 g monomeres Ozonid, 3.1 g Brenztraubensäure-methylester, 0.7 g dimeres Acetonperoxyd und etwa 0.8 g undestillierbarer Rückstand.

Reduktion des Ozonids VI: 0.60 g *VI* ließ man mit 1.5 g Natriumjodid in 10 ccm Eisessig 2 Stdn. reagieren; dann wurde das Jod mit wäbr. Natriumthiosulfatlösung gerade reduziert und die Lösung mit einer ausreichenden Menge *p*-Nitrophenylhydrazin in 40-proz. Essigsäure versetzt. Durch Absaugen nach 16 Stdn. erhielt man 1.15 g *p*-Nitrophenylhydrazon-Gemisch. Durch Digerieren mit kaltem Äther wurde das darin fast unlösliche Brenztraubensäure-methylester-*p*-nitrophenylhydrazon (0.63 g) erhalten. Zitronengelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 210° ; keine Depression mit einem authent. Präparat.

$C_{10}H_{11}N_3O_4$ (237.2) Ber. C 50.63 H 4.67 N 17.72 O 26.98
Gef. C 50.83 H 4.89 N 17.23 O 27.1

Aus der Äthermutterlauge ließen sich durch Eindampfen und Umkristallisieren 0.38 g Aceton-*p*-nitrophenylhydrazon vom Schmp. 146° gewinnen.

Ozonisierung von Tetramethyläthylen bei Anwesenheit von Brenztraubensäureester: 4.0 g Tetramethyläthylen und 32 g Brenztraubensäure-methylester (5-facher Überschuß) in 200 ccm Methylchlorid wurden bei 0° mit etwas mehr als der berechneten Menge 3-proz. Ozon behandelt. Aus dem abdestillierten Lösungsmittel konnte Aceton mit Wasser ausgeschüttelt und als *p*-Nitrophenylhydrazon gefällt werden. Der Rückstand wurde mehrfach fraktioniert und lieferte neben viel Brenztraubensäureester schließlich einige Tropfen eines peroxydischen Öls vom Sdp._{0.4} 28° , dessen IR-Spektrum mit dem des Ozonids *VI* völlig übereinstimmte.

Trimethylacrolein (2.3-Dimethyl-buten-(2)-al, III): In Anlehnung an die allgemeine Methode von A. REISSERT⁹⁾ wurden 18.8 g Trimethylacryloylchlorid¹⁰⁾ (Sdp._{2.2} $61-62^{\circ}$), gelöst in 43 ccm Benzol, tropfenweise bei -5 bis -10° zu einem Gemisch von 40 g Chinolin und 7.2 ccm wasserfreier Blausäure gegeben. Am anderen Tag hatte sich Chinolin-hydrochlorid abgeschieden. Man nahm in 250 ccm Äther auf, wusch nacheinander mehrfach mit Wasser, 5 *n* H_2SO_4 und Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknete über $CaCl_2$. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel hinterblieben 20.5 g (57% d. Th.) an 1-Trimethylacryloyl-2-cyan-1.2-dihydro-chinolin (wetzsteinförmige Kristalle vom Schmp. $117-118^{\circ}$, aus Alkohol/Wasser).

$C_{16}H_{16}N_2O$ (252.3) Ber. N 11.10 Gef. N 10.74

20.0 g dieses „REISSERTschen Körpers“ wurden mit 120 ccm 10 *n* H_2SO_4 erwärmt und der entstandene Aldehyd mit Wasserdampf destilliert. Die Aufarbeitung ergab 4.7 g (60% d. Th.) Trimethylacrolein vom Sdp.₁₆ $53-54^{\circ}$. Es wurde als *p*-Nitrophenylhydrazon (lange hellrote Nadeln) vom Schmp. (aus Alkohol) $208-209^{\circ}$ charakterisiert.

$C_{12}H_{15}N_3O_2$ (233.3) Ber. N 18.02 Gef. N 17.74

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1610, 3415 [1915]; vgl. K. H. SLOTTA, ebenda **67**, 1030 [1934]; J. M. GROSHEINZ und H. O. L. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2021 [1941].

¹⁰⁾ W. H. PERKIN, J. chem. Soc. [London] **69**, 1428 [1896].

Ozonisierung von Trimethylacrolein: Unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln wurden 3.3 g *III* in 200 ccm Pentan bei 0° bis zur eben wahrnehmbaren Blaufärbung einer nachgeschalteten, auf -80° gekühlten Pentanlösung ozonisiert. Ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene Öl wurde das Pentan i. Vak. verdampft (aus dem abdestillierten Pentan ließen sich Ameisensäure und Aceton mit Wasser ausschütteln und auf übliche Weise nachweisen), das zurückgebliebene Öl mit Hydrogencarbonatlösung geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation ergab eine kleine Menge eines stark peroxydischen Öls vom Sdp._{0.1} 27–37°, das sich auf Grund des völlig identischen Spektrums als *Ozonid des Mesityloxyds* (s.u.) zu erkennen gab. Im Kühler hatten sich Kristalle von dimerem Acetonperoxyd (Schmp. 131°) abgeschieden. Der Destillationsrückstand ergab mit *p*-Nitrophenylhydrazin das Methylglyoxal-bis-*p*-nitrophenylhydrazon in karminroten Nadeln vom Schmp. 286–288°¹¹⁾; keine Depression mit einem authent. Produkt.

Ozonid des Mesityloxyds (VIII): Nach mehreren vergeblichen Versuchen wurden 13.0 g frisch destilliertes *Mesityloxyd* in 350 ccm Pentan bei 0° mit etwa 90% der berechneten Menge an 2-proz. Ozon behandelt. Das sich dabei abscheidende Öl wurde im Scheidetrichter vorsichtig vom überstehenden Pentan getrennt. Durch Verdampfen des Pentans i. Vak. wurde eine zweite Menge Öl erhalten und mit der ersten vereinigt. Die Destillation ergab ein farbloses Öl vom Sdp.₁ 37–39°, n_D^{20} 1.4197, d_4^{20} 1.091, das aber nach der Analyse noch kein ganz reines Ozonid war.

C₆H₁₀O₄ (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90 O 43.79 O (aktiv) 10.9
Gef. C 50.62 H 8.42 O 41.0 O (aktiv) 8.4

Das IR-Spektrum zeigt starke Banden bei 2980, 2910 (C,H-Valenz), 1740 (C=O-Valenz), 1375 (C,H-Deformation) und 1195/cm. Dagegen fehlt die C,H-Deformationsschwingung der Aldehydgruppe bei 2870/cm.

Nach der Reduktion mit NaJ in Eisessig wurde mit *p*-Nitrophenylhydrazin in 40-proz. Essigsäure gefällt und das trockene Hydrazongemisch durch Digerieren mit kaltem Äther getrennt. Aus dem Ätherunlöslichen wurde das *Methylglyoxal-bis-p-nitrophenylhydrazon* vom Schmp. 287° (s.o.), aus dem Ätherlöslichen *Aceton-p-nitrophenylhydrazon* vom Schmp. 148° gewonnen.

Als Nebenprodukte fielen an: Dimeres Acetonperoxyd vom Schmp. 131°, trimeres Acetonperoxyd vom Schmp. 93° (keine Depression mit einem authent. Präparat vom Schmp. 94°), Aceton, Ameisensäure (Reduktion von HgCl₂-Lösung) und Ameisensäureessigsäureanhydrid vom Sdp.₁ 27–28°, dessen IR-Spektrum mit dem eines synthetisch hergestellten Produkts übereinstimmte.

¹¹⁾ F. G. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **464**, 85 [1928]; C. NEUBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 962 [1908]; H. D. DAKIN, J. biol. Chemistry **15**, 132 [1913]. Die Höhe des Schmp. hängt stark von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab.