

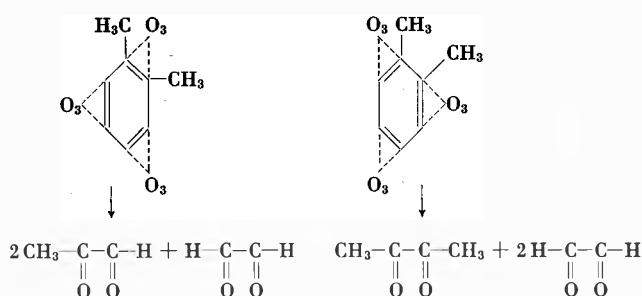
Über Ozonisierung und Ozonolyse von Aromaten und Heterozyklen im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit des Ringsystems*

Von J. P. WIBAUT

Laboratorium für organische Chemie der städtischen Universität Amsterdam

Bei unseren Untersuchungen über Ozonisierung von Aromaten gingen wir von einer ziemlich einfachen Problemstellung aus.

Im Jahre 1932 haben die amerikanischen Forscher LEVINE und COLE¹ in einer sehr interessanten Untersuchung nachgewiesen, daß bei der Ozonolyse von *o*-Xylol drei Abbauprodukte entstehen, nämlich Glyoxal, Methylglyoxal und Dimethylglyoxal.



Sie schlossen hieraus, daß *o*-Xylol bei der Reaktion mit Ozon nach beiden KEKULÉ-Strukturen reagiert hat, und erblickten hierin den ersten experimentellen Beweis für KEKULÉ'S Hypothese der oszillierenden Einfach- und Doppelbindungen im Benzolring.

LEVINE und COLE erhielten die genannten Oxydationsprodukte in sehr geringer Ausbeute; ihren Angaben war nichts über die Mengenverhältnisse der drei Stoffe zu entnehmen.

In der modernen Theorie der chemischen Bindung wird Benzol durch eine Resonanz zwischen verschiedenen mesomeren Grenzstrukturen beschrieben, wobei die beiden KEKULÉ-Strukturen den stärksten Beitrag liefern. Es erschien daher interessant, die Untersuchungen von LEVINE und COLE in quantitativer Richtung auszubauen und die Mengenverhältnisse der Oxydationsprodukte zu bestimmen. In Zusammenarbeit mit HAAYMAN² gelang es uns, die Ausbeute der genannten Oxydationsprodukte bis auf 20–26% der Theorie zu steigern; hierbei zeigte es sich, daß die relativen Ausbeuten der Oxydationsprodukte der Erwartung entsprachen für den Fall, daß *o*-Xylol zu je 50% nach jeder der beiden KEKULÉ-Strukturen reagiert. Zu dem gleichen Ergebnis gelangten wir bei der Untersuchung der Ozonolyse von 1,2,4-Trimethylbenzol.

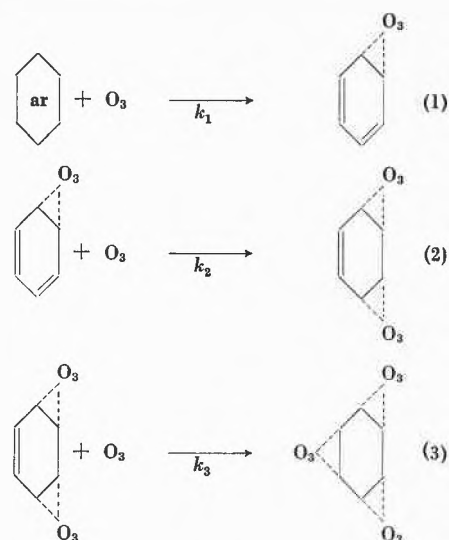
* Abdruck aus der Festschrift Prof. Dr. Arthur Stoll zum siebenzigsten Geburtstag, 8. Januar 1957.

¹ A. A. LEVINE und A. G. COLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932) 338.

² P. W. HAAYMAN und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 60 (1941) 842.

Mechanismus der Ozoneinwirkung auf aromatische Ringsysteme

Betrachten wir zunächst den Mechanismus der Ozoneinwirkung auf Benzol. Im Grundzustand besitzt Benzol keine echten Doppelbindungen. KOOYMAN und KETELAAR³ nehmen an, daß unter dem Einfluß einer Ozonmolekel zwei π -Elektronen einer C–C-Bindung im Benzolring lokalisiert werden, so daß eine polarisierte Doppelbindung entsteht. Hiedurch wird die Resonanz, an der die 6 π -Elektronen teilnahmen, gestört; die übrigbleibenden π -Elektronen streben einem Zustand minimaler Energie zu. Es entsteht ein instabiles Mono-Ozonid, das schnell mit Ozon weiterreagiert. Die Bildung eines Tri-Ozonids des Benzols sollte demnach in drei Schritten verlaufen:



Aus einer angenäherten Berechnung folgt, daß die Aktivierungsenergie für Reaktion (1) größer ist als die Aktivierungsenergien für die Reaktionen (2) und (3); Reaktion (1) wird also am langsamsten verlaufen. Es ist daher zu erwarten, daß die Reaktion von Ozon mit Benzol der Gleichung einer bimolekularen Reaktion gehorcht. Um diese Auffassung zu prüfen und um einen Einblick in den Mechanismus der Ozoneinwirkung auf aromatische Ringsysteme zu gewinnen, haben wir in Zusammenarbeit mit BOER, SIXMA und KAMPSCHMIDT eine ausführliche kinetische Untersuchung über die Ozonisierung von Benzol und verschiedenen Benzolderivaten durchgeführt.

³ E. C. KOOYMAN und J. A. A. KETELAAR, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 65 (1946) 859.

Eine verbesserte Methode zur Ozondarstellung ermöglichte es uns, die Reaktionsgeschwindigkeit zu messen. Die übliche Methode zur Ozonherstellung beruht auf der Verwendung des nach dem BERTHELOTschen Prinzip arbeitenden Ozonisators, in dem Sauerstoff unter Einwirkung einer dunklen Entladung zu Ozon umgesetzt wird. Die Ozonerzeugung in einem derartigen Apparat ist nicht konstant, d. h. der Ozongehalt des Sauerstoff-Ozon-Gemisches kann sich während des Ozonisierungsversuches ändern.

In Anlehnung an frühere Untersuchungen von F. FISCHER⁴ hat mein Mitarbeiter H. BOER^{5,6} einen Apparat zur Ozonherstellung durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure entwickelt, wobei ein dünner Platinstreifen als Anode dient und bei einer Stromdichte von etwa 60 A/cm² gearbeitet wird. Dieser Apparat liefert ungefähr 4 Liter ozonisierten Sauerstoff je Stunde mit einem Ozongehalt von 12:17%. Der Ozongehalt bleibt bei konstanter Stromstärke konstant.

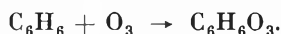
Nachdem eine zuverlässige Meßmethode ausgearbeitet worden war⁷, haben wir die Reaktionsgeschwindigkeit von Ozon mit Benzol und verschiedenen Benzolderivaten bestimmt. Die Messungen wurden in Chloroform- oder Nitromethanlösung im Temperaturbereich von -25° bis -40° durchgeführt. Die Reaktion von Ozon mit Benzol wurde gründlich erforscht^{8,9}. Bei diesen Versuchen wurden die Anfangskonzentration des Benzols ebenso wie der Ozongehalt des Sauerstoff-Ozon-Gemisches variiert. Die aus den Messungen ermittelte Geschwindigkeitskonstante gehorcht der Beziehung für eine bimolekulare Reaktion:

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_6]}{dt} = k_1[\text{C}_6\text{H}_6][\text{O}_3]$$

$$(k_1 = 4,89 \cdot 10^{-5} [\text{Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}])$$

Lösungsmittel: Chloroform; Temperatur: -31,2°C

Nur die erste der drei Folgereaktionen verläuft also mit meßbarer Geschwindigkeit:



Die zweite und dritte Ozonmolekel reagieren sehr schnell.

Aus dem Ergebnis von Messungen bei acht verschiedenen Temperaturen zwischen -40°C und -25°C errechnet sich der Wert der Aktivierungsenergie zu $E = 11,9 \pm 0,3$ [kcal/Mol].

In Nitromethan verläuft die Reaktion schneller als in Chloroform:

⁴ F. FISCHER und Mitarbeiter, *Z. anorg. Chem.* 52 (1907) 202, 229.

⁵ H. BOER, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 67 (1948) 217.

⁶ H. BOER, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 70 (1951) 1020.

⁷ H. BOER und F. L. J. SIXMA, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 70 (1951) 997.

⁸ F. L. J. SIXMA und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 70 (1951) 1005.

⁹ J. P. WIBAUT, F. L. J. SIXMA, L. W. F. KAMPSCHMIDT und H. BOER, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 69 (1950) 1355 (vorläufige Ergebnisse).

$k_1 = 2,1 \cdot 10^{-4}$ in Nitromethan, Temperatur = -28°C,
 $k_1 = 7,2 \cdot 10^{-5}$ in Chloroform, Temperatur = -28°C.

Die Untersuchung der Ozonisierungsgeschwindigkeit von Benzolderivaten führte zu einem sehr interessanten Ergebnis¹⁰. Benzolhomologe reagieren schneller mit Ozon als Benzol selbst (Tab. 1).

Tab. 1. Ozonisierungsgeschwindigkeit einiger Mono-Alkylbenzole

Lösungsmittel: Chloroform; Temperatur = -30,2°C

Substanz	$k \cdot 10^5$ [mMol ⁻¹ · l · min ⁻¹]
C ₆ H ₆	4,9
C ₆ H ₅ CH ₃	39
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	54
C ₆ H ₅ (CH ₂ CH ₂ CH ₃)	50
C ₆ H ₅ (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) . . .	51
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ <i>ortho</i>	64
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ <i>meta</i>	69
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ <i>para</i>	105

Qualitative Experimente hatten bereits früher gezeigt, daß Mesitylen und Hexamethylbenzol schneller mit Ozon reagieren als die Xylole (in Chloroform bei -25°C)¹¹. Dagegen reagieren die Mono-Halogen-Benzole langsamer als Benzol selbst.

Tab. 2. Ozonisierungsgeschwindigkeit einiger Mono-Halogen-Benzole; Lösungsmittel: Chloroform

Benzol- verbindung	$k \cdot 10^5$ [mMol ⁻¹ · l · min ⁻¹]			k_{-20} $k_{-31,2}$	$k_{-31,2}$ $k_{-38,0}$
	-31,2°C	-20,0°C	-38,0°C		
C ₆ H ₆ . .	4,9		2,45		2
C ₆ H ₅ F .	1,6	4,95		3,1	
C ₆ H ₅ Cl .	1,0	3,6		3,6	

Die Reaktionsgeschwindigkeit mit Ozon nimmt ab in der Reihe



Der Temperaturkoeffizient der Ozonisierungsreaktion ist für Chlorbenzol größer als für Fluorbenzol. Anscheinend verursacht ein im Benzolkern substituiertes Halogenatom eine Erhöhung der Aktivierungsenergie der Reaktion mit Ozon. Einen ähnlichen Einfluß des im Benzolkern anwesenden Substituenten findet man bei der Nitrierung der Halogenbenzole mittels Acetylnitrat in Essigsäure-anhydrid. Auch hier nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in derselben Reihenfolge ab¹². In der Reihe der in der Seitenkette chlorierten Toluol-derivate nimmt die Ozonisierungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge

¹⁰ J. P. WIBAUT und F. L. J. SIXMA, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 71 (1952) 761.

¹¹ J. VAN DIJK, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 67 (1948) 945.

¹² M. L. BIRD und C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.* 1938, 918.



ab^{13,14}. In derselben Reihenfolge nimmt die *meta*-dirigierende Wirkung der CX₃-Gruppe zu und parallel hiermit der desaktivierende Effekt hinsichtlich elektrophiler Substitutionsreaktionen. Die Nitrierung von Benzylchlorid sowie Benzalchlorid verläuft viel langsamer als die von Toluol.

Es besteht also eine starke Analogie zwischen der Ozonwirkung auf ein aromatisches Ringsystem und einer elektrophilen Substitutionsreaktion, wie z. B. der Nitrierung oder Bromierung. Außerdem haben wir gefunden, daß die Ozonisierung von Chlorbenzol oder Brombenzol durch Aluminiumchlorid oder Borfluorid katalytisch beschleunigt wird, also durch die gleichen Katalysatoren, die auch die Einführung eines Chlor- oder Bromatoms in einen aromatischen Kern begünstigen¹⁵.

Wir haben die Ozonisierungsgeschwindigkeit von Benzol in Nitromethan unter Einfluß verschiedener Mengen Aluminiumchlorid als Katalysator gemessen. Hierbei wurde die Konzentration des Aluminiumchlorids von etwa 0,04 Mol bis 0,16 Mol pro Liter variiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird wiedergegeben durch die Gleichung:

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_6]}{dt} = \{k_1 + k_1'[\text{AlCl}_3]\} \cdot [\text{C}_6\text{H}_6] \cdot [\text{O}_3]$$

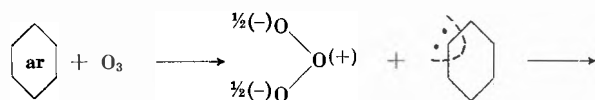
Aus einer Meßserie bei -28°C folgen die Werte:

$$k_1 = 2,1 \cdot 10^{-4} [\text{mMol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}],$$

$$k_1' = 3,1 \cdot 10^{-6} [\text{mMol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{min}^{-1}].$$

Auch Eisen-(III)-chlorid wirkt als Katalysator für die Ozonisierung von Benzol.

Auf Grund dieser Analogie zwischen der Ozonisierung und den elektrophilen Substitutionsreaktionen nehmen wir an, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktion von Ozon mit einem aromatischen Ringsystem nach einem elektrophilen Mechanismus verläuft. Obgleich noch verschiedene Auffassungen über die Struktur der Ozonmolekel bestehen, kann man annehmen, daß das mittlere Sauerstoffatom eine positive Ladung trägt. Unter dem Einfluß der Ozonmolekel wird der Benzolring polarisiert, so daß im Grenzfall zwei Elektronen an einem Kohlenstoffatom lokalisiert werden. Nun kann sich eine homöopolare Bindung zwischen diesem Kohlenstoffatom und dem mittleren Sauerstoffatom der Ozonmolekel ausbilden. Das so gebildete Zwischenprodukt wird sich schnell in eines der Mono-Ozonide umlagern, die in diesem Falle identisch miteinander sind:

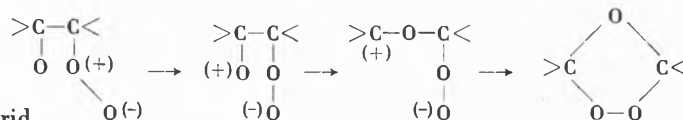


¹³ C. K. INGOLD und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc.* 1931, 1959.

¹⁴ C. K. INGOLD und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc.* 1949, 575.

¹⁵ F. L. J. SIXMA, H. BOER und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 70 (1951) 1005.

Die Struktur des Benzol-Triozonids ist nicht bekannt; als Arbeitshypothese kann man eine Struktur annehmen, die der von RIECHE für aliphatische Ozonide vorgeschlagenen analog ist. Das oben formulierte Primärprodukt («Molozonid») muß sich dann in ein Iso-Ozonid umlagern; für diesen Übergang dürfte ein analoger Mechanismus anzunehmen sein wie der von CRIEGEE und LEFFLER für den Fall aliphatischer Ozonide vorgeschlagene:

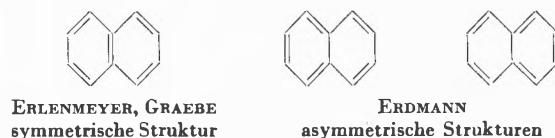


Der katalytische Einfluß von AlCl₃, FeCl₃ oder BF₃ auf den ersten Schritt der Reaktion kann als Folge einer Polarisierung der Benzolmolekel durch Komplexbildung erklärt werden; auch eine Polarisierung der Ozonmolekel könnte eine Rolle spielen. Aus unseren Versuchen geht nicht hervor, welche von beiden Hypothesen den Vorzug verdient.

Das nach obigem Mechanismus gebildete Mono-Ozonid enthält zwei Doppelbindungen in der Molekel und wird daher schnell mit Ozon weiterreagieren.

Ozonisierung von Naphtalin und von Dimethylnaphtalinen

In der klassischen Theorie werden für Naphtalin die folgenden Valenzstrukturen zur Diskussion gestellt:



MARCKWALD^{16, 17}, ZINCKE und später FRIES^{18, 19, 20, 21} und FIESER²² haben auf den Unterschied zwischen den Substitutionsreaktionen der beiden CH-Gruppen hingewiesen, die sich hinsichtlich der OH-Gruppe in *β*-Naphtol in *ortho*-Stellung befinden. Unter bestimmten Annahmen über den Mechanismus der Substitution wird dieser Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zwischen

¹⁶ W. MARCKWALD, *Ann. Chim.* 274 (1893) 331.

¹⁷ W. MARCKWALD, *Ann. Chim.* 279 (1894) 1.

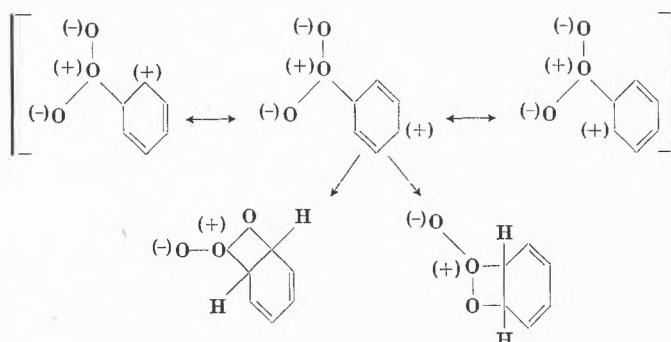
¹⁸ K. FRIES und Mitarbeiter, *Ann. Chim.* 389 (1912) 305.

¹⁹ K. FRIES und Mitarbeiter, *Ann. Chim.* 404 (1914) 50.

²⁰ K. FRIES und Mitarbeiter, *Ann. Chim.* 454 (1927) 121.

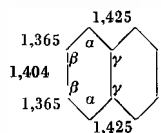
²¹ K. FRIES und Mitarbeiter, *Ann. Chim.* 516 (1935) 418.

²² L. F. FIESER, *Aromatic Character dans le traité de Gilman, in Organic Chemistry*, Bd. 1 (1942), S. 155.



den beiden *ortho*-Stellungen verständlich, wenn die β -Naphtolmolekel nach der Struktur von ERLÉNMEYER und GRAEBE reagiert. FIESER schließt hieraus, daß dem Naphtalin die symmetrische Struktur zukommt und daß die Einfach- und Doppelbindungen ihre Lage nicht ändern können. Nach der Resonanztheorie muß indessen Naphtalin ebenso wie Benzol als Resonanzhybrid aufgefaßt werden.

In einer genauen röntgenographischen Untersuchung von ROBERTSON und Mitarbeitern und von AHMED und CRUICKSHANK wurden untenstehende Werte für die Abstände der C-C-Bindungen im Sechsring gefunden^{23, 24}:

	Standardabweichungen:	
	für $\alpha\beta$	0,006 Å
	für $\alpha\gamma$	0,005 Å
	für $\beta\beta$	0,009 Å
	für $\gamma\gamma$	0,010 Å

Hieraus folgt, daß die α - β -Bindung mehr Doppelbindungscharakter besitzt als die α - γ -Bindung und ebenfalls mehr als die β - β -Bindung. Schon vor der Veröffentlichung von ROBERTSON hatten VROELAND und DAUDEL²⁵ eine Berechnung der Atomabstände im Naphtalinkern durchgeführt. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Werten ist sehr gut.

Wie sich zeigen wird, steht dies Ergebnis in Einklang mit den Untersuchungen von M. KAMPSCHMIDT^{26, 27} über die Reaktionsgeschwindigkeit der Naphtalinmolekel mit Ozon. Nach der Hypothese von KOOYMAN und KETELAAR wird der Naphtalinkern unter dem Einfluß der Ozonmolekel polarisiert, wobei zwei π -Elektronen an einem der Kohlenstoffatome eines Sechsrings lokalisiert werden. SIXMA²⁸ hat durch eine Berechnung nach der Methode der *molecular orbitals* gezeigt, daß eine Lokalisierung von zwei π -Elektronen an einem α -Kohlenstoffatom des Naphtalinringes weniger Energie erfordert als Lokalisierung an einem β -Kohlenstoffatom. Der berechnete Unterschied in der Lokalisierungsenergie für α - bzw. β -Stellung ist von derselben Größenordnung wie der Unterschied der Aktivierungsenergien bei der Bromierung von Naphtalin²⁹. Hieraus folgt, daß eine Ozonmolekel vorzugsweise mit einem α -C-Atom reagiert, wobei die α - β -Bindung polarisiert wird (Schema A). In diesem Falle enthält das primäre Reaktionsprodukt einen aromatischen Sechsring. Eine Polarisation der α - γ -Bindung (Schema B) ist aus energetischen Gründen weniger wahrscheinlich.

²³ S. C. ABRAHAMS, J. M. ROBERTSON und S. C. WHITE, *Acta Cryst.* 2 (1949) 233, 238.

²⁴ F. R. AHMED und D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst.* 5 (1952) 852.

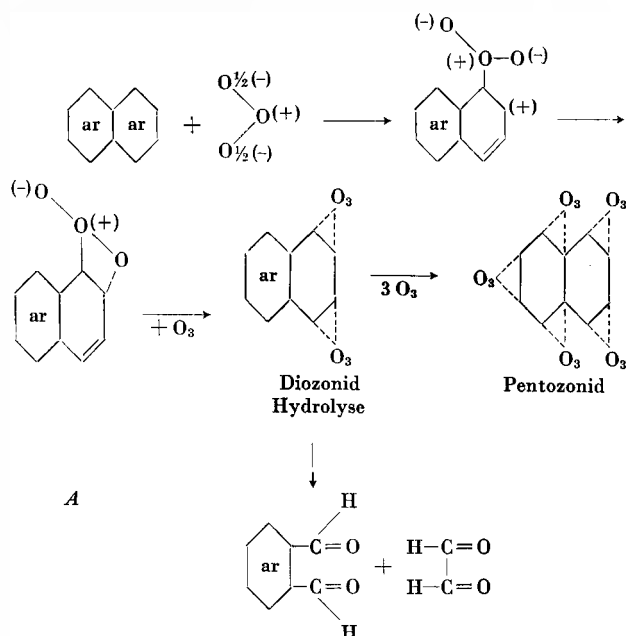
²⁵ C. VROELAND und R. DAUDEL, *Bull. Soc. Chim. France* 16 (1949) 39, 217.

²⁶ J. P. WIBAUT und L. W. F. KAMPSCHMIDT, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.* 53 (1950) 1109.

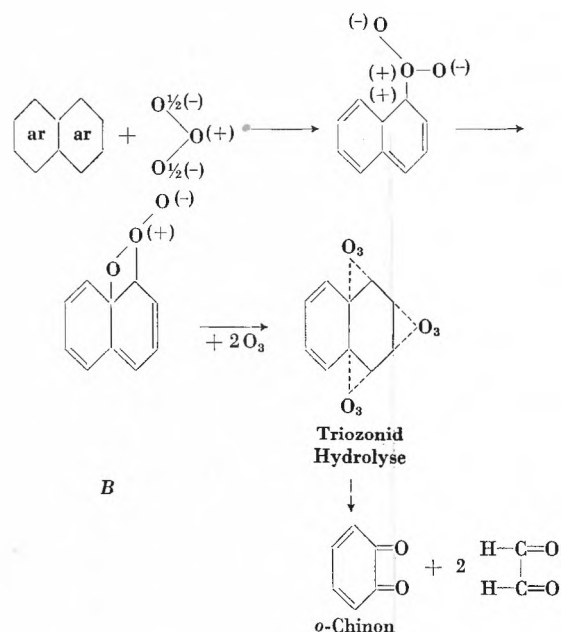
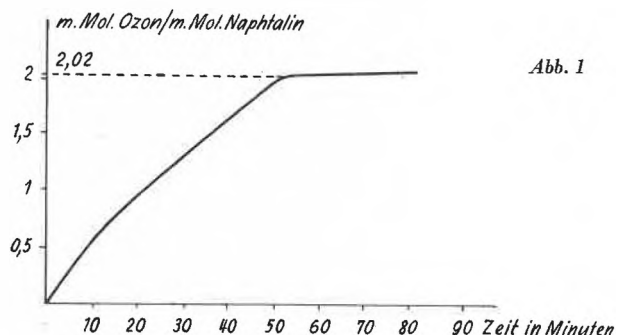
²⁷ L. W. F. KAMPSCHMIDT und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 73 (1954) 431.

²⁸ F. L. J. SIXMA, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 68 (1949) 915.

²⁹ L. F. SUYVER und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 64 (1945) 65.



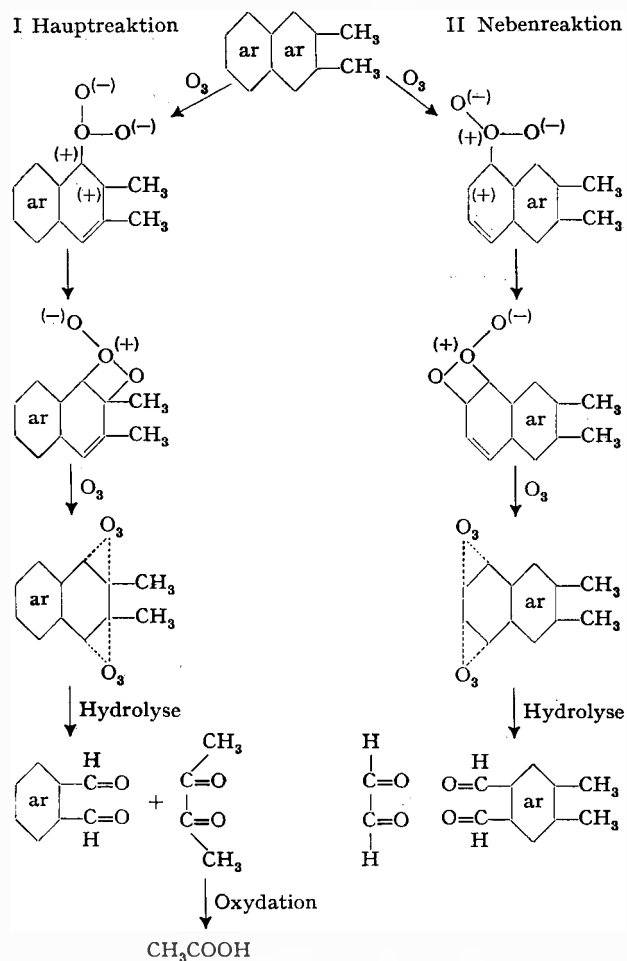
HARRIES und WEISS haben vor längerer Zeit gefunden, daß bei der Einwirkung von Ozon auf Naphtalin ein explosives Diozonid entsteht. In einer quantitativen Untersuchung stellten wir fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Ozon mit Naphtalin schnell abnimmt, nachdem 2,02 Mol Ozon je Mol Naphtalin aufgenommen sind. Das gebildete Diozonid reagiert sehr langsam mit Ozon weiter, wobei der zweite Sechsring angegriffen wird und ein Pentozonid entsteht.



Als hydrolytische Spaltprodukte des Naphtalin-Diozonids fanden wir Glyoxal, das als Dioxim isoliert wurde, und Phtaldialdehyd, der als Monoxim des Phtalimids isoliert wurde.

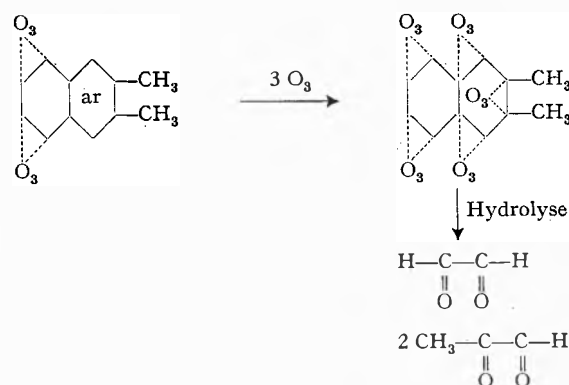
Die Bildung von Phtaldialdehyd bei der Ozonolyse von Naphtalin war bereits durch HARRIES und WEISS³⁰ qualitativ nachgewiesen worden; später hat SEEKLES Phtaldialdehyd (10%) und *o*-Phtalaldehydsäure (70%) als Produkte der Ozonolyse isoliert^{31, 32}. Diese Ergebnisse sind mit Reaktionsschema A in Einklang. Nach Schema B hätte man die Bildung eines Triozonids erwarten müssen, aus dem durch Hydrolyse *o*-Chinon hätte gebildet werden müssen. Wir haben jedoch keine Anzeichen für die Bildung dieses Stoffes bei der Ozonolyse von Naphtalin gefunden.

Bei der Ozonisierung von 2,3-Dimethylnaphtalin werden 2 Molekeln Ozon rasch aufgenommen; die weitere Ozoneinwirkung verläuft viel langsamer. In diesem Falle entstehen jedoch zwei isomere Diozonide, wie aus der Art der hydrolytischen Spaltprodukte des Gemisches dieser Diozonide hervorgeht.



Wir haben sämtliche Spaltprodukte der Ozonolyse, die nach obigem Schema gebildet werden können, entweder in ursprünglicher Form oder in charakteristischen Derivaten isoliert. Aus den Mengenverhältnissen, in denen diese Spaltprodukte entstehen, geht hervor, daß die Ozonisierung von 2,3-Dimethylnaphtalin etwa zu 80% nach Reaktion I und zu etwa 20% nach Reaktion II verläuft. In beiden Fällen wird die erste Ozonmolekel in Übereinstimmung mit der von uns entwickelten Theorie an eine α - β -Bindung des Naphtalinringes angelagert.

Außerdem haben wir unter den Produkten der Ozonolyse eine geringe Menge Methylglyoxal gefunden, und zwar steigt dessen Menge mit der Einwirkungsdauer von Ozon auf den Kohlenwasserstoff. Methylglyoxal kann aus einem Pentozonid entstehen, das durch weitere Einwirkung von Ozon auf das Diozonid II gebildet worden ist.



Die bei der Ozonolyse von 2,3-Dimethylnaphtalin erhaltenen experimentellen Ergebnisse stützen den formulierten Reaktionsmechanismus, da sie beweisen, daß sich die erste Ozonmolekel an eine α - β -Bindung des Naphtalinringes anlagert.

Wir haben auch die Ozonolyse von 1,4-Dimethylnaphtalin untersucht. Auch hier sind die experimentellen Ergebnisse in Übereinstimmung mit der aufgestellten Theorie³³.

Unter den trizyklischen Aromaten haben wir Phenanthren in seinem Verhalten gegenüber Ozon untersucht. Dieser Kohlenwasserstoff reagiert bei -30°C sehr rasch mit einer Molekel Ozon; die weitere Ozoneinwirkung auf das entstandene Monoozonid verläuft dann langsamer. Offensichtlich wird die 9,10-Bindung sehr leicht durch Ozon angegriffen³⁴.

Ozonolyse von Dymethylindanen im Hinblick auf den sogenannten Mills-Nixon-Effekt

Für das Ringsystem des Indans kann man zwei KEKULÉ-Strukturen aufschreiben:

³⁰ C. HARRIES und V. WEISS, *Ann. Chim.* 343 (1905) 311.

³¹ L. SEEKLES, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 42 (1923) 707.

³² L. W. F. KAMPSCHEIDT und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 71 (1952) 601.

³³ J. P. WIBAUT und J. VAN DIJK, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 65 (1946) 413.

³⁴ J. P. WIBAUT und T. J. DE BOER, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch., Series (B)* 59 (1956) 421.

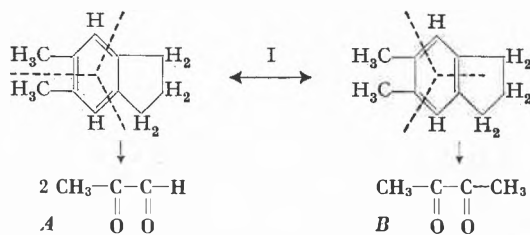


MILLS und NIXON³⁵ haben auf Grund geometrischer Betrachtungen abgeleitet, daß bei Form A im Fünfring keine Spannung herrschen sollte; in Form B dagegen, in der die beiden Ringen gemeinsamen Kohlenstoffatome durch eine Doppelbindung verbunden sind, sollte Spannung auftreten. Die Form A sei energieärmer und stabiler als die Form B. Im Ringsystem des Indans sei dann eine der beiden KEKULÉ-Strukturen (A) festgelegt.

Um diese Theorie zu beweisen, haben MILLS und NIXON sowie später auch andere Autoren die verschiedenen Reaktionen von Hydroxyindanen untersucht, insbesondere den Umsatz mit Diazoniumverbindungen. Im großen und ganzen bieten die Versuchsergebnisse keine Stütze für die Auffassung, daß die Einfach- und Doppelbindungen im Indan fixiert seien, obwohl eine der beiden Strukturen etwas bevorzugt sein kann.

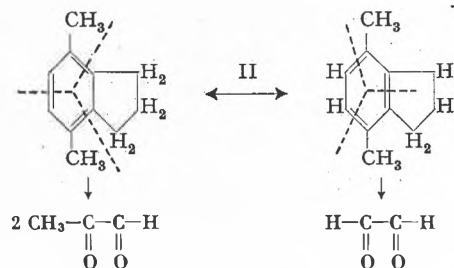
In Zusammenarbeit mit DE JONG³⁶ haben wir die Ozonolyse von Indan, 5,6-Dimethylindan (I) und 4,7-Dimethylindan (II) untersucht. Die Anwendung der Methode wird in diesem Falle dadurch kompliziert, daß ein Teil des Kohlenwasserstoffes während der Reaktion mit Ozon zu α -Hydrindanon oxydiert wird. Diese Oxydation verläuft als Nebenreaktion; die Ozonolyse wird hierdurch nicht beeinflusst.

Durch Ozonolyse von 5,6-Dimethylindan erhielten wir Dimethylglyoxal sowie Methylglyoxal (beide als Dioxim isoliert, Gesamtausbeute 6%). Das molare Verhältnis von Dimethylglyoxim zu Methylglyoxim beträgt etwa 3 : 1.



Hieraus ist zu schließen, daß das 5,6-Dimethylindan zu etwa 86% nach Struktur B und zu etwa 14% nach Struktur A reagiert hat.

Durch Ozonolyse von 4,7-Dimethylindan erhielten wir Glyoxal und Methylglyoxal (beide als Dioxim isoliert) in einer Gesamtausbeute von rund 10% und einem Molekularverhältnis Methylglyoxim zu Glyoxim wie $\sim 1 : 1,5$, woraus folgt, daß das 4,7-Dimethylindan zu etwa 75% nach Struktur B und zu etwa 25% nach Struktur A reagiert hat.



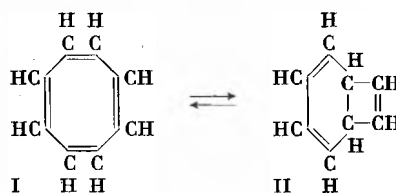
Obwohl die Versuchsergebnisse in quantitativer Hinsicht lediglich eine erste Näherung bedeuten, darf doch daraus geschlossen werden, daß die untersuchten Dimethylindane mit Ozon nach beiden KEKULÉ-Strukturen reagieren; dabei verläuft die Reaktion jedoch vorzugsweise nach derjenigen Struktur, die durch die Theorie von MILLS und NIXON nicht vorausgesagt wird.

Dieses Versuchsergebnis stimmt mit Berechnungen nach der *molecular-orbitals*-Methode von LONGUET-HIGGINS und COULSON überein³⁷. Diese Autoren kamen zu dem Schluß, daß die Unterschiede zwischen Benzol und Indan hinsichtlich der Atomabstände und des Bindungscharakters zwar geringfügig sind, aber in der entgegengesetzten Richtung liegen, als nach der Theorie von MILLS und NIXON zu erwarten wäre.

Ozonisierung von Cyclooctatetraen

Interessante Ergebnisse wurden bei der Ozonisierung von Cyclooctatetraen erhalten, einem Kohlenwasserstoff der Summenformel C_8H_8 , dessen Molekeln aus einem Achtring mit vier Doppelbindungen bestehen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Stoffes sind durch verschiedene Forscher untersucht worden. Aus dem Ultrarot-, Raman- und Ultraviolett-spektrum sowie aus Untersuchungen der Elektronen- und Röntgenbeugung folgt, daß in der Cyclooctatetraen-Molekel ausschließlich CH-Gruppen vorkommen, die durch alternierende Doppel- und Einfachbindungen miteinander verbunden sind. Der Achtring ist nicht flach, sondern besitzt eine gefaltete Struktur. Das Cyclooctatetraen zeigt keinen aromatischen Charakter, es ist stark ungesättigt und metastabil in bezug auf das isomere Styrol (die Umwandlungswärme beträgt 34,5 kcal).

Dies alles steht mit der unten angegebenen Struktur I in Einklang; aus Untersuchungen von REPPE *et al.* und von COPE *et al.* ist jedoch zu schließen, daß Cyclooctatetraen in manchen Fällen nach der Struktur I reagiert, in anderen Reaktionen dagegen nach Struktur II.



³⁵ W. H. MILLS und J. G. NIXON, *J. Chem. Soc.* 1930, 2510.

³⁶ F. P. K. DE JONG, Dissertation (Amsterdam 1951). J. P. WIBAUT und F. P. K. DE JONG, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch., Series (B)* 59 (1956) 285.

³⁷ H. C. LONGUET-HIGGINS und C. A. COULSON, *Trans. Farad. Soc.* 42 (1946) 756.

Eine Verbindung der Struktur I müßte vier Mol Ozon je Mol C_8H_8 aufnehmen, während man für die Struktur II eine Aufnahme von drei Mol Ozon erwarten sollte. Wir finden³⁸, daß das Cyclooctatetraen, entsprechend seinem ungesättigten Charakter, sehr rasch mit Ozon reagiert; bei $-31^\circ C$ werden 3,4 bis 3,5 Mol Ozon je Mol C_8H_8 aufgenommen, bei $-60^\circ C$ etwa 3,6 Mol.

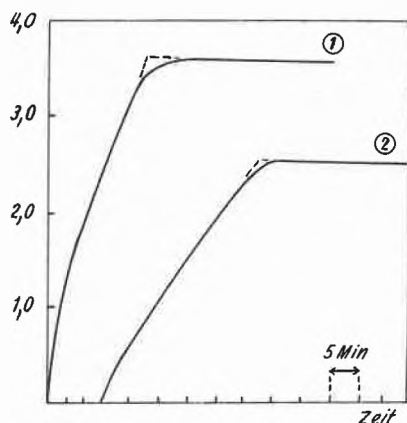
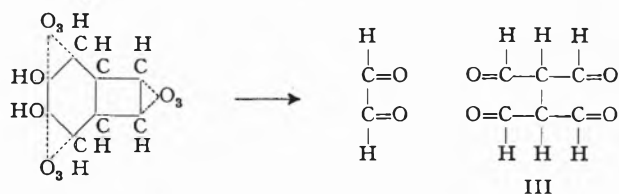


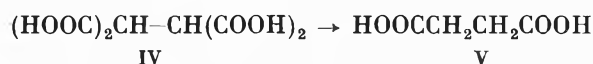
Abb. 2. Aufnahme von Ozon in Chloroform bei -31° :
① Cycloocta-tetraen, ② Cyclooctatetraen-oxyd

Hieraus folgt, daß Cyclooctatetraen mit Ozon sowohl nach I als nach II reagiert. Das Triozonid, das der bityklischen Struktur entspricht, sollte bei hydrolytischer Spaltung neben Glyoxal einen Tetra-Aldehyd III ergeben:



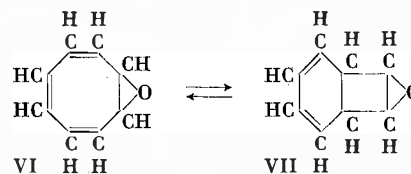
³⁸ J. P. WIBAUT und F. L. J. SIXMA, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 73 (1954) 796.

Wir haben unser Ozonisierungsprodukt einer Hydrolyse mit anschließender Behandlung mit Wasserstoffperoxyd unterworfen. Neben Oxalsäure konnten wir kleine Mengen Äthantetracarbonsäure (IV) und Bernsteinsäure (V) nachweisen. Diese Stoffe sind aus III durch Oxydation bzw. durch darauf folgende Abspaltung von 2 Mol CO_2 entstanden. Sie stammen also von der bityklischen Form II.



Nimmt man beim Cyclooctatetraen ein Gleichgewicht zwischen zwei tautomeren Formen I und II an, so folgt aus dem Ergebnis der physikalischen Messungen, daß im Gleichgewichtszustand nur wenig von der bityklischen Form II enthalten sein kann. Falls sich der Gleichgewichtszustand schnell einstellt und die Form II schneller mit Ozon reagiert als die Form I, kann das experimentelle Ergebnis einer Aufnahme von etwa 3,5 Mol Ozon je Mol Kohlenwasserstoff erklärt werden. Man kann sich aber auch einen Mechanismus vorstellen, bei dem das Triozonid der bityklischen Form erst während der Ozoneinwirkung auf die monozyklische Form entsteht.

Es sei noch erwähnt, daß Cyclooctatetraen-oxyd bei $-31^\circ C$ 2,6 Mol Ozon aufnimmt, was auf eine Reaktion nach den beiden Formen VI und VII hindeutet. Auch auf Grund anderer chemischer Reaktionen erscheint die Annahme nicht ausgeschlossen, daß dieses Oxyd einem Gleichgewichtsgemisch der Formen VI und VII entspricht:



Schluß folgt