

## Die Synthese ungewöhnlicher organischer Moleküle unter Verwendung cyclischer Peroxide

Von Waldemar Adam<sup>[\*]</sup>

Neue synthetische Methoden (3)

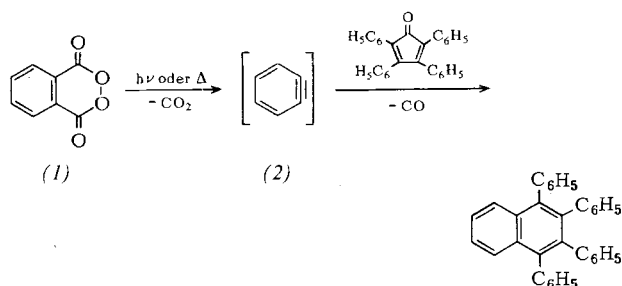
Herrn Professor Rudolf Criegee gewidmet

Die Photodecarboxylierung von Malonylperoxiden zu  $\alpha$ -Lactonen<sup>[1]</sup> und die thermische Umwandlung des 1,4-*endo*-Peroxids 4,5-Epoxy-3,6-epidioxycyclohexen in Benzotrioxid<sup>[2]</sup> sind zwei kürzlich aufgefundene Beispiele, welche die Möglichkeiten zeigen, die cyclische Peroxide für die Synthese ungewöhnlicher organischer Moleküle bieten. Die erstgenannte Umwandlung beruht auf einer Spaltung, die zweite auf einer Umlagerung. Die meisten Reaktionen dieser Art verlaufen auf einem dieser beiden Wege. Von den zahlreichen Beispielen aus den letzten beiden Jahrzehnten sollen in diesem Fortschrittsbericht nur diejenigen näher betrachtet werden, die entweder zu ungewöhnlichen Verbindungen führen oder die brauchbare Synthesen bekannter Stoffe ermöglichen, um die Bedeutung cyclischer Peroxide für die Synthese organischer Verbindungen zu unterstreichen.

### 1. Abspaltungsreaktionen

#### 1.1. Decarboxylierungen

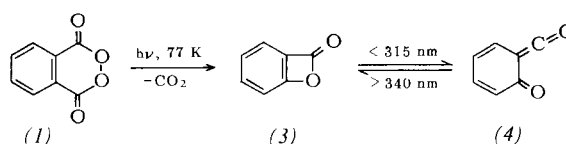
Von Greene<sup>[3]</sup> stammt ein Beispiel für die Abspaltung von Kohlendioxid aus einem cyclischen Peroxid: Der Autor versuchte, Dehydrobenzol (2) aus Phthaloylperoxid (1) herzu-



stellen. Während radikal-induzierte Zersetzungen die thermische Spaltung von (1) in Lösung komplizierten, gelang es

Wittig und Ebel<sup>[4]</sup>, Dehydrobenzol (2) bei der Thermolyse in der Gasphase mit Tetraphenylcyclopentadienon abzufangen. Ähnliche Beobachtungen stammen von Horner und Brüggemann<sup>[5]</sup> sowie Jones und DeCamp<sup>[6]</sup>.

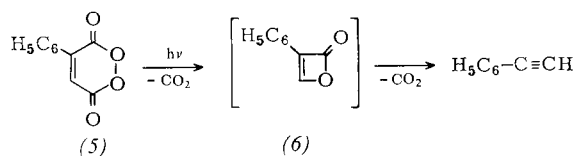
Im Gegensatz dazu ergibt die Photodecarboxylierung von (1) bei 77 K nach der Matrix-Isolier-Technik das Oxoketen (4)<sup>[7]</sup>. In dieser Arbeit<sup>[7]</sup> wurde als Vorläufer von (4) das



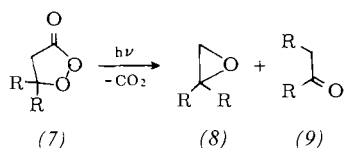
Lacton (3) postuliert, Chapman *et al.*<sup>[8]</sup> wiesen in der Tat nach, daß das ungesättigte  $\beta$ -Lacton (3) beim Bestrahlen von (1) in einer Argon-Matrix bei 8 K mit Licht der Wellenlänge > 340 nm entsteht. Bei Bestrahlung mit kürzerwelligem Licht (< 315 nm) konnte das Lacton (3) quantitativ in sein Valenztautomer (4) umgewandelt werden, das seinerseits bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge > 340 nm in (3) überging. Ebenso wurde das Lacton (6) als Zwischenstufe der thermischen Decarboxylierung und der Photodecarboxylierung des Phenylmaleoylperoxids (5) vorgeschlagen<sup>[9]</sup>.

[\*] Prof. Dr. W. Adam [\*\*]  
Department of Chemistry  
University of Puerto Rico  
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

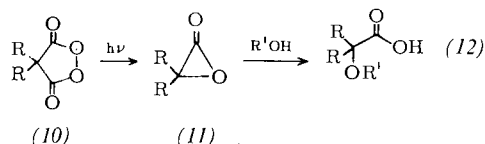
[\*\*] A. P. Sloan-Stipendiat 1968–1972; J. S. Guggenheim-Stipendiat 1972–1973.



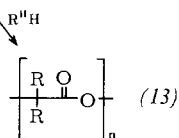
1,2-Dioxolan-3-one ( $\beta$ -Peroxylactone) (7) decarboxylieren bei Bestrahlung<sup>[10]</sup> zu Epoxiden (8); daneben bilden sich unter Umlagerung geringe Mengen an Ketonen (9). Bei der thermi-



schen Decarboxylierung<sup>[11]</sup> der Verbindung (7) entstehen ausschließlich Ketone. Es lag deshalb nahe, Malonylperoxide (10) unter Lichteinfluß zu decarboxylieren in der Hoffnung, dabei die ziemlich schwer zugänglichen  $\alpha$ -Lactone (11)<sup>[12]</sup> zu erhalten. In der Tat führte die Bestrahlung<sup>[13]</sup> alkoholischer Lösungen von Di-*n*-butylmalonylperoxid (10a) in hoher Ausbeute (>90%) zur  $\alpha$ -Alkoxyssäure (12a), die vermutlich durch

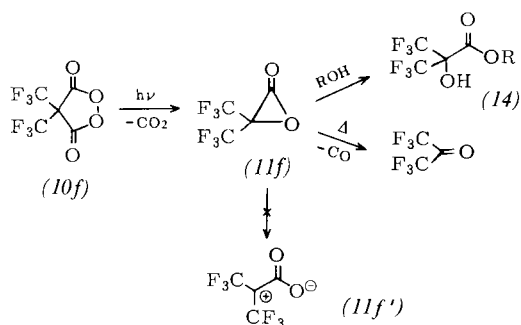


- (a), R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 (b), R = CH<sub>3</sub>  
 (c), R-R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-  
 (d), R-R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-  
 (e), R-R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-



Abfangen von (11a) mit Alkohol entsteht. Die Verwendung von Kohlenwasserstoffen R''H als Lösungsmittel ergab in quantitativer Ausbeute den Polyester (13).

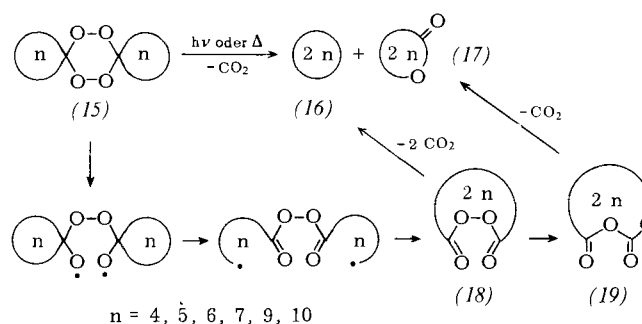
Die Bildung von  $\alpha$ -Lactonen konnte durch Bestrahlen von Malonylperoxiden (10) in einer Matrix bei 77 K bestätigt werden<sup>[1b]</sup>, wobei die charakteristische Carbonylbande bei 1895 cm<sup>-1</sup> auftrat. Bei längerer Photolyse wurde aus den  $\alpha$ -Lactonen Kohlenoxid abgespalten, während sich beim Erwärmen auf 180 K Polymerisate vom Typ (13) bildeten.



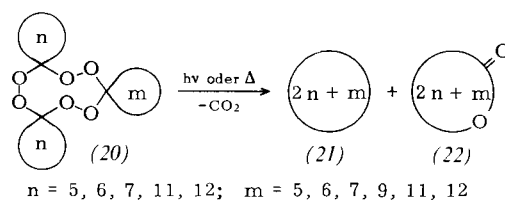
Kürzlich gelang die Herstellung eines authentischen  $\alpha$ -Lactons<sup>[1c]</sup>, welches bei Raumtemperatur stabil ist (Halbwertszeit in der Gasphase ca. 8 h). Die Bildung des cyclischen Valenztautomeren (11f) bei der Photolyse des Malonylperoxids (10f)

wurde durch elektronische Destabilisierung des dipolaren Valenztautomeren (11f') aufgrund der Trifluormethylsubstituenten erzwungen. Während das  $\alpha$ -Lacton (11f) in unpolaren Lösungsmitteln bei -20 °C über Wochen stabil ist, decarboxyliert es beim Erhitzen unter Bildung von Perfluoraceton. Die Alkoholyse führt nicht wie üblich zur  $\alpha$ -Alkoxyssäure (12), sondern zum  $\alpha$ -Hydroxyester (14)<sup>[10]</sup>, was sehr drastisch das „cyclische“ chemische Verhalten dieses Lactons zeigt. Da Malonylperoxide (10) leicht und in hohen Ausbeuten aus den entsprechenden Malonsäuren erhältlich sind, ist die Photodecarboxylierung<sup>[13]</sup> bis jetzt die vorteilhafteste Synthese der interessanten  $\alpha$ -Lactone (11).

Eine sehr geistreiche Decarboxylierung haben Story et al.<sup>[14]</sup> ersonnen; sie besteht in der Thermolyse und Photolyse von dimeren Peroxiden vom Typ (15) und führt zu Carbocyclen



(16) und Lactonen (17). In diesem Fall dienen die Spirokohlenstoffatome als Austrittsgruppe. So entsteht durch Spaltung der Peroxidbindung, doppelte  $\beta$ -Spaltung und anschließende Kopplung vermutlich das cyclische Diacylperoxid (18). Es decarboxyliert direkt zum Carbocyclen (16) oder bildet unter Carboxyumlagerung<sup>[15]</sup> die Verbindung (19), die anschließend zum Lacton (17) decarboxyliert. Diese Reaktionsfolge konnte chemisch noch nicht bewiesen werden, doch sprechen CIDNP-Daten (=chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation) dafür<sup>[16]</sup>.

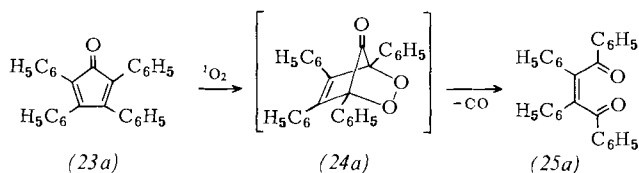


In ähnlicher Weise decarboxylieren auch die trimeren Peroxide (20) zu carbocyclischen Verbindungen (21) und Lactonen (22). Angesichts der leichten Zugänglichkeit dieser dimeren und trimeren Peroxide eröffnet deren Decarboxylierung einen überraschend einfachen Weg zur Herstellung von makrocyclischen Kohlenwasserstoffen und Estern, die sich auf anderen Wegen nur schwierig erhalten lassen.

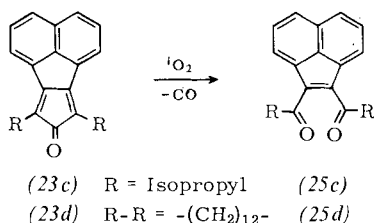
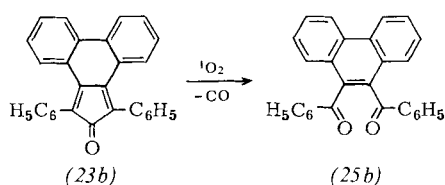
## 1.2. Decarboxylierungen

Es gibt nur wenige interessante Beispiele für die Spaltung cyclischer Peroxide unter Kohlenoxidverlust. Eine möglicherweise brauchbare *cis*-Diacylierungsmethode ist die Oxidation von Cyclopentadienonen mit Singulett-Sauerstoff. So führt

die Addition von photochemisch<sup>[17]</sup> oder chemisch<sup>[18]</sup> erzeugtem  $^1\text{O}_2$  an Tetraphenylcyclopentadienon (23a) in Ausbeuten von 35–65% zu *cis*-Dibenzoylstilben (25a). Diese Reaktion beruht vermutlich auf einer Spaltung des intermediär entstehenden Peroxids (24a). Länger bekannt sind die Herstellung

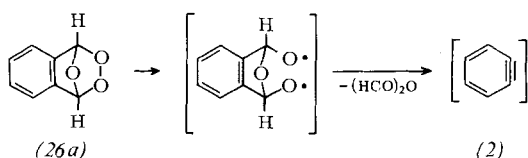


von 9,10-Dibenzoylphenanthren (25b) aus (23b)<sup>[19]</sup> und von 1,2-Diacylacenaphthylen-Derivaten (25c) und (25d) aus (23c) bzw. (23d)<sup>[20]</sup>.



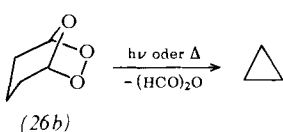
### 1.3. Spaltung von Ozoniden

Im Gegensatz zu den 1,2-Dioxolanen wie (7) und (10), die thermisch und photochemisch in Epoxide übergehen<sup>[21]</sup>, erleiden die verwandten 1,2,4-Trioxalane oder Ozonide (26) eine zweifache  $\beta$ -Spaltung, die beim Ozonid (26a) zur Bildung

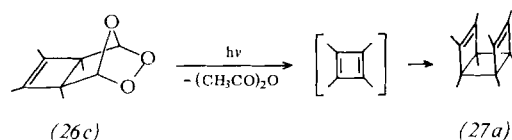


von Dehydrobenzol (2) führt<sup>[22]</sup>. Es dauerte jedoch fast zehn Jahre, bis diese interessante Spaltungsreaktion für synthetische Zwecke verwendet wurde<sup>[23]</sup>.

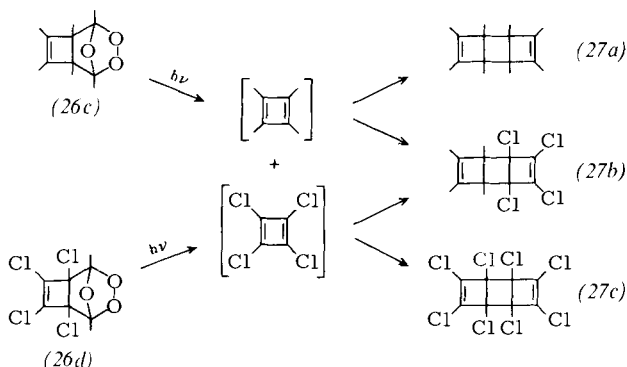
Sowohl bei photochemischer als auch bei thermischer Behandlung ergibt das Ozonid (26b) in einer Ausbeute von 35–40% Cyclopropan als Hauptprodukt. In ähnlicher Weise entsteht



aus dem Ozonid (26c), welches sich vom Hexamethyl-Dewar-Benzol ableitet, bei der Photolyse das *syn*-Dimere (27a) des Tetramethylcyclobutadiens<sup>[24]</sup>.

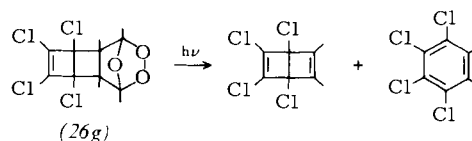
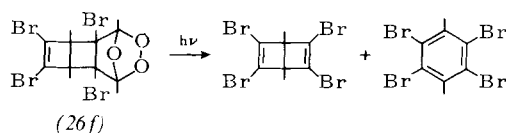
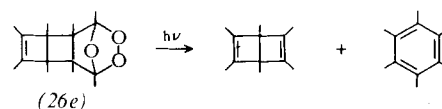


Unabhängig von diesen Arbeiten erweiterten Criegee et al.<sup>[25]</sup> den Anwendungsbereich dieser Reaktion beträchtlich. Sie fanden, daß aus dem Ozonid (26d) das *syn*-Dimere (27c) ent-

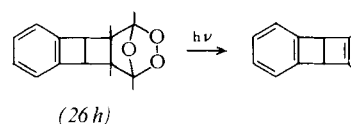


steht. Diese Reaktion läuft wahrscheinlich über das Cyclobutadien-Derivat, da sich bei der Photolyse einer Mischung der Ozonide (26c) und (26d) nebenher das *syn*-Dimere (27b) bildet. Diese nützliche Olefinsynthese erwies sich als *cis*-Reaktion hoher Stereospezifität (etwa 90%), was sich durch Verwendung der von *cis*- und *trans*-1,2,3,4-Tetramethylcyclobuten abgeleiteten Ozonide zeigen ließ<sup>[25a]</sup>.

Eine geschickte Anwendung dieser Reaktion ist die Synthese von Hexamethyl-Dewar-Benzol aus dem Ozonid (26e). Ana-

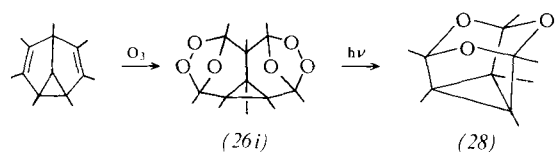


log lassen sich auch die Ozonide (26f) und (26g) umsetzen. In ähnlicher Weise ergab die Photolyse des Ozonids (26h) ein Dewar-Naphthalin-Derivat<sup>[26]</sup>.

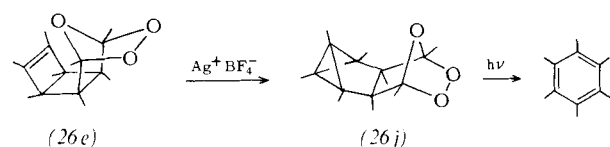


In einem einfallsreichen, wenn auch vergeblichen Experiment zur Herstellung von Tetramethyltetrahdran wurde das Diozo-

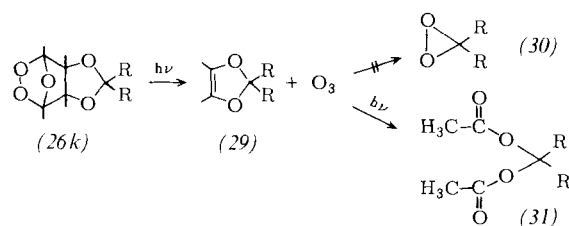
nid (26i) photolysiert, welches sich von Octamethylsemibullvalen ableitet<sup>[25a]</sup>. Hierbei entstand neben vielen anderen Pro-



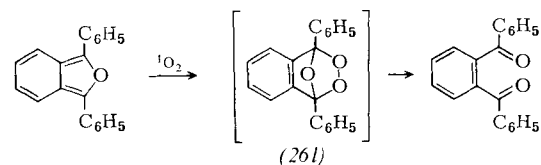
dukten das neuartige Triketal (28). Ein origineller Versuch, durch Photolyse des Ozonids (26j) Hexamethylbenzvalen herzustellen, führte enttäuschenderweise nur zu Hexamethylbenzol<sup>[27]</sup>.



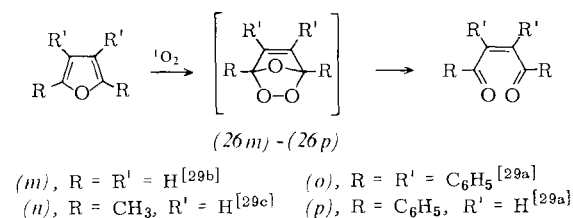
Die Photolyse des Ozonids (26k) ist ein bequemer Weg zur Synthese (40–60% Ausbeute) von 1,3-Dioxolenen (29)<sup>[25c]</sup>. Ein Versuch, das bislang unbekannte 1,2-Dioxiran (30) durch Ozonolyse von (29) herzustellen, ergab das Acetal (31)<sup>[25c]</sup>.



Ungesättigte Ozonide, die durch Oxidation von Furanen mit Singulett-Sauerstoff zu erhalten sind, werden dagegen völlig anders gespalten. Ein bekanntes Beispiel dafür ist die Oxidation von 1,3-Diphenyl-2-benzofuran<sup>[28]</sup>, die wahrscheinlich über das Ozonid (26l) zu 1,2-Dibenzoylbenzol führt. Der

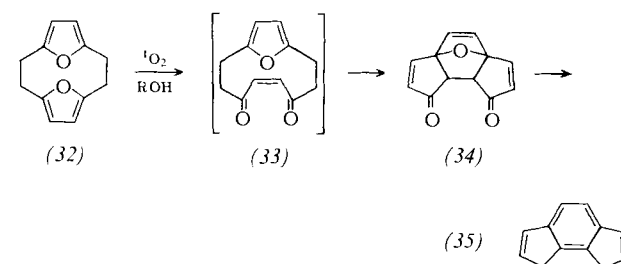


Reaktionsverlauf ist in seinen Details noch nicht geklärt. Diese Reaktion, die der in Abschnitt 1.2 behandelten Decarbonylie-



rung ähnelt, könnte ebenfalls für *cis*-Diacylierungen herangezogen werden<sup>[29]</sup>. Ein faszinierendes Beispiel dafür beobachte-

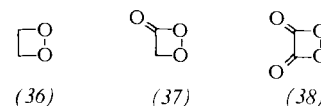
ten Wasserman und Doumax<sup>[30]</sup> bei der  $^1O_2$ -Oxidation des Furanophans (32), die über eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion des Endions (33) zum Epoxydiketon (34) führt. Katz et al.<sup>[31]</sup> benutzten diese ungewöhnliche Umlagerung



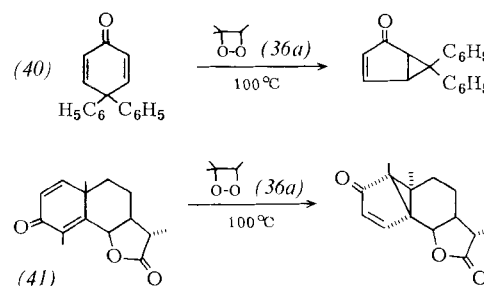
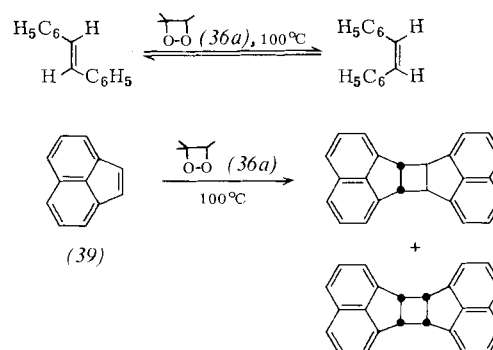
zur Darstellung von Dihydro-*as*-indacen (35), welches sich zu Bis(*as*-indacenyleisen) umsetzen läßt.

#### 1.4. Chemoelektronische Fragmentierungen

Die Entdeckung, daß viergliedrige cyclische Peroxide wie 1,2-Dioxetane (36)<sup>[32]</sup>, 1,2-Dioxetanone ( $\alpha$ -Peroxylactone) (37)<sup>[33]</sup> und das Kohlendioxid-Dimere (38)<sup>[34]</sup> bei der Fragmentierung triplett-angeregte Carbonylverbindungen ergeben, eröffnet die Möglichkeit, Photoreaktionen „thermisch“ durch-

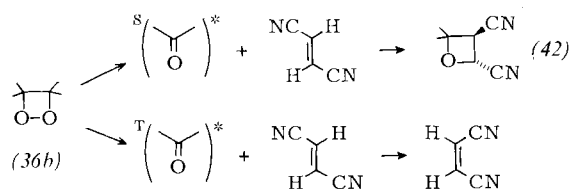


zuführen. Mit Trimethyl-1,2-dioxetan (36a) als Energiequelle gelangen die *cis-trans*-Isomerisierung von Stilben, die Dimerisierung von Acenaphthylen (39), die Isomerisierung von 4,4-

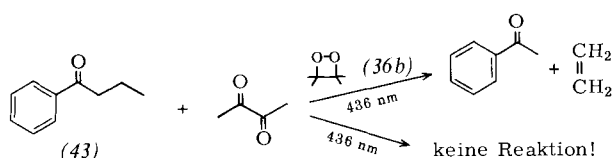


Diphenyl-2,5-cyclohexadienon (40) und die Umwandlung von Santonin (41) in Lumisantonin<sup>[35]</sup>. In ähnlicher Weise konnte

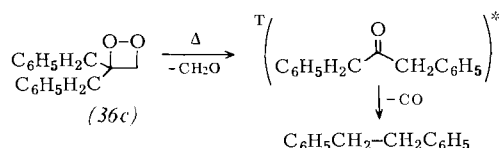
die Dimerisierung von Pyrimidinen in der *E.-coli*-DNA mit 1,2-Dioxetanen chemisch angeregt werden<sup>[36]</sup>. Turro und Lechtken<sup>[37]</sup> zeigten, daß 1,2-Dioxetan (36b) in singulett-angeregtes Aceton, welches sich an *cis*-1,2-Dicyanoäthylen zum Oxetan (42) addiert, und in triplett-angeregtes Aceton spaltet, welches eine *cis-trans*-Isomerisierung des Dicyanoäthylens be-



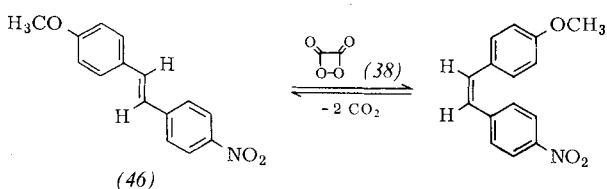
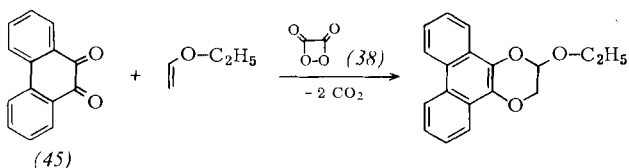
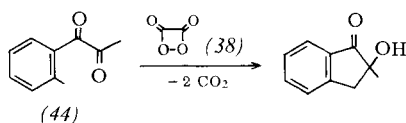
wirkt. Ein anderes wichtiges Experiment ist die biacetyl-sensibilisierte Spaltung von *n*-Butyrophenon (43), die nur in Ge-



genwart des Dioxetans (36b) gelingt<sup>[38]</sup>. In einem weiteren Beispiel wird aus triplett-angeregtem Dibenzylketon, welches



sich aus dem 1,2-Dioxetan (36c) bildet, Kohlenoxid abgespalten<sup>[39]</sup>. Schließlich konnte mit Hilfe des Kohlendioxid-Dimeren (38) als Energiequelle das  $\alpha$ -Diketon (44) cyclisiert<sup>[40]</sup>,

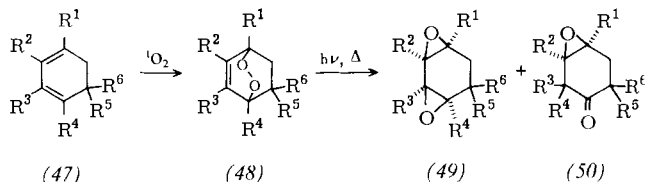


Äthoxyäthylen an 9,10-Phenanthrachinon (45) cycloaddiert und *p*-Methoxy-*p'*-nitrostilben (46) *cis-trans*-isomerisiert werden.

## 2. Umlagerungsreaktionen

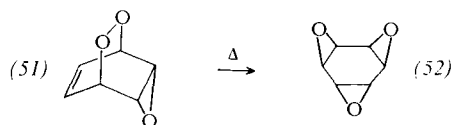
### 2.1. Epidioxide

Man weiß schon lange, daß einige Epidioxysterole thermisch und photochemisch labil sind<sup>[41]</sup>, doch wurde diese Tatsache erst 1945 von Schenck und Ziegler<sup>[42]</sup> für Synthesen ausgenutzt. Diese Autoren konnten zeigen, daß die verschieden substituier-

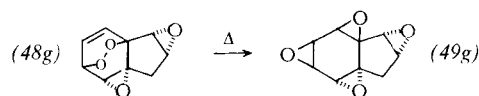


- (a),  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = R^3 = R^5 = R^6 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{Isopropyl}$   
 (b),  $R^1 \text{ bis } R^6 = \text{H}$   
 (c),  $R^1 = R^3 = R^5 = R^6 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = R^4 = \text{H}$   
 (d),  $R^1 = R^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^3 = R^5 = R^6 = \text{H}$   
 (e),  $R^1 \text{ bis } R^5 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^6 = \text{H}$   
 (f),  $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ ,  $R^6 = \text{Isopropyl}$

ten Peroxide (48), welche leicht durch Oxidation mit Singulett-Sauerstoff aus den 1,3-Dienen (47) zugänglich sind, im allgemeinen Diepoxide (49) und Epoxyketone (50) bilden. Die

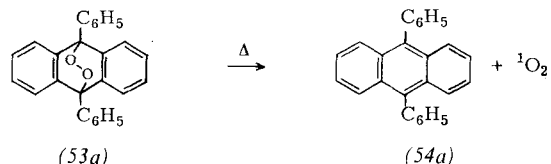


Epoxyketone (50) sind vermutlich Umlagerungsprodukte der Diepoxide (49) (vgl.<sup>[43]</sup>). Die Synthese von Benzoltrioxid (52) durch thermische Umlagerung des Epoxyperoxids (51) sei ebenfalls erwähnt<sup>[2]</sup>. Ein weiteres Beispiel ist die thermische Umwandlung des Peroxids (48g) in das Tetraepoxid (49g)<sup>[44]</sup>.

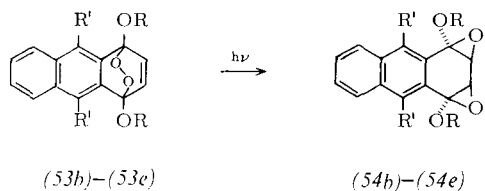


Die Herstellung dieser ungewöhnlichen Moleküle auf konventionelle Weise wäre sicherlich sehr mühevoll.

Aus dem Peroxid (53a) des 9,10-Diphenylanthracens (54a) bildet sich in annähernd quantitativer Ausbeute beim Erhitzen unter Rückfluß in Benzol Singulett-Sauerstoff. Diese Reaktion

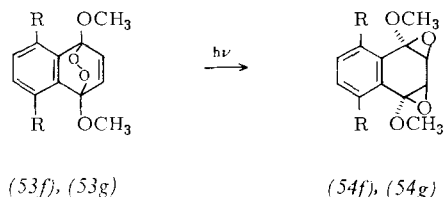


ist eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Erzeugung von  $^1\text{O}_2$ <sup>[45]</sup>. Im Gegensatz dazu erleiden Peroxide mit Alkoxygruppen an den Brückenköpfen, wie z. B. die Anthracen-Derivate (53b) bis (53e) sowie die Naphthalin-Derivate (53f) und (53g), die Diepoxid-Umlagerung<sup>[46]</sup>, die bereits für aliphatische Sy-



(h), R = CH<sub>3</sub>, R' = H  
(c), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = H

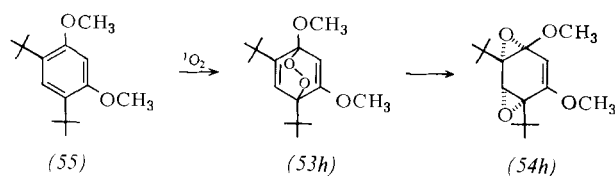
(d), R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H  
(e), R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



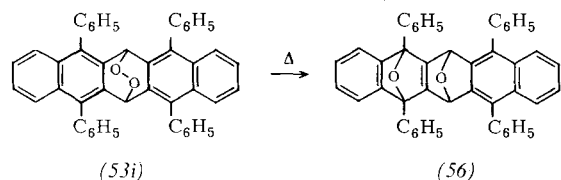
(f), R = H

(g), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

steme erwähnt worden ist. Sogar das Resorcin-Derivat (55) ist genügend aktiviert, um Singulett-Sauerstoff aufzunehmen, wobei sich das Peroxid (53h) bildet, welches ebenfalls der

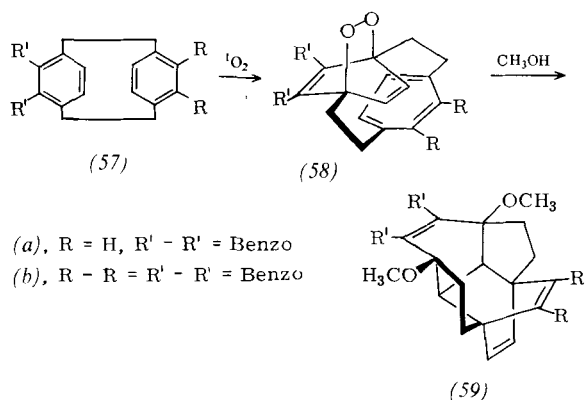


Diepoxid-Umlagerung unterliegt<sup>[47]</sup> und damit eines der wenigen Beispiele aus der Benzolreihe ist<sup>[48]</sup>. Der Mechanismus



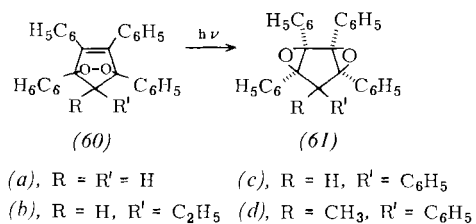
der ungewöhnlichen Umlagerung des Peroxids (53i) in das Diepoxid (56) ist noch nicht geklärt<sup>[49]</sup>.

Viel stärker noch fallen die Paracyclophane (57) aus dem Rahmen. Bei der Oxidation mit Singulett-Sauerstoff erleiden die intermediär aus ihnen entstehenden Peroxide (58) eine

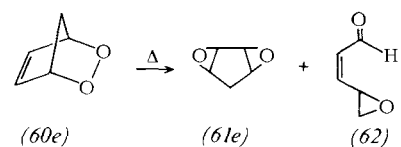


intramolekulare Diels-Alder-Addition unter Methanolabspaltung, wobei exotische Polycyclen (59) entstehen<sup>[50]</sup>.

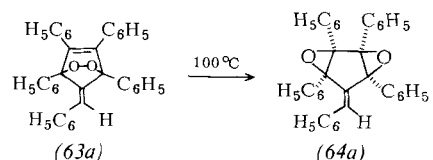
Peroxide (60), die sich von 1,3-Cyclopentadienen ableiten, sind thermisch viel labiler als Abkömmlinge von 1,3-Cyclohexadienen (48) und ergeben ziemlich stark verunreinigte Produkte. Photochemisch reagieren sie jedoch unter Diepoxid-Umlagerung recht sauber und in guter Ausbeute (60-95%)



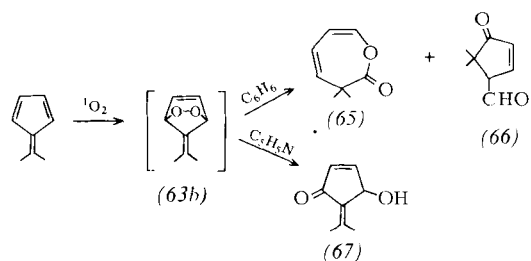
zu (61)<sup>[51]</sup>. Die Thermolyse des unsubstituierten Systems (60e) führt zum Epoxyaldehyd (62) als Hauptprodukt neben einer geringen Menge des erwarteten Diepoxids (61e)<sup>[52]</sup>.



Bei der thermischen Umwandlung von Epidioxyfulvenen (63)<sup>[53]</sup> in Xylol bildet sich aus dem Pentaphenyl-Derivat (63a) das Diepoxid (64a) als Hauptprodukt.

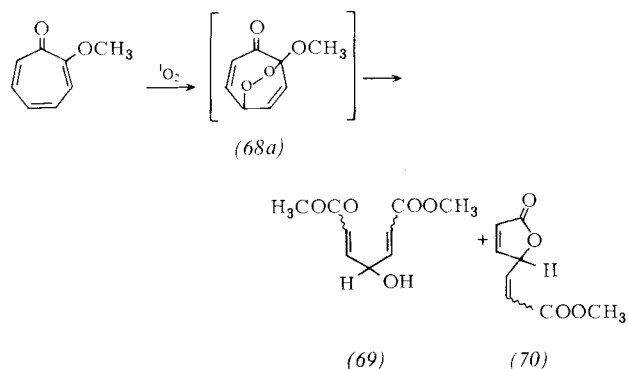


Nebenher tritt in beträchtlichem Umfang auch eine Sauerstoffabspaltung zum Fulven ein. Die Photooxidation von Dimethylfulven<sup>[54]</sup> in Benzol führt dagegen in sehr guter Ausbeute

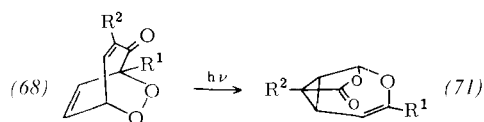


te zu Mischungen des Oxepinons (65) und des Oxocyclopentencarbaldehyds (66). In Pyridin bildet sich das Hydroxycyclopentenon (67). Für beide Reaktionswege wird als Zwischenprodukt das Epidioxyfulven (63b) gefordert. Uda et al.<sup>[55]</sup> zeigten kürzlich, daß die Photooxidation von Fulvenen ein bequemer Weg zur Herstellung von Oxepinonen (65) in allerdings mäßigen Ausbeuten (20-30%) ist. Diese Verbindungen lassen sich aber anders nur schlecht herstellen.

Aus den Troponen entstehen durch thermische Umlagerung<sup>[56]</sup> komplizierte Mischungen, die sich vom labilen Diester

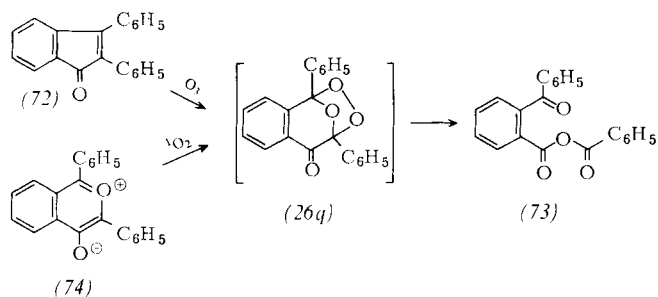


(69) und dem labilen Lactonester (70) ableiten. Hingegen führt die Photolyse zu den bicyclischen Lactonen (71)<sup>[57]</sup> – eine interessante Synthese dieser neuartigen Verbindungen.



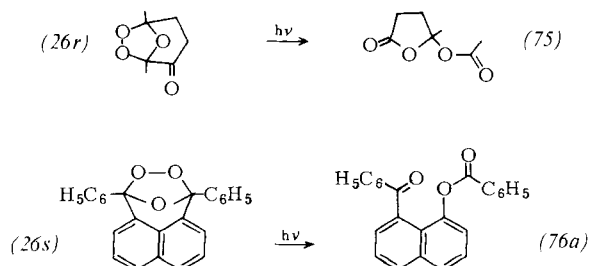
## 2.2. Ozonide

Interessante Ozonid-Umlagerungen von synthetischer Bedeutung sind weniger zahlreich. Criegee et al.<sup>[58]</sup> beobachteten jedoch bereits, daß das Ozonid (26q), welches bei der Ozonolyse des Indenons (72) entsteht, unter thermischer Umlage-

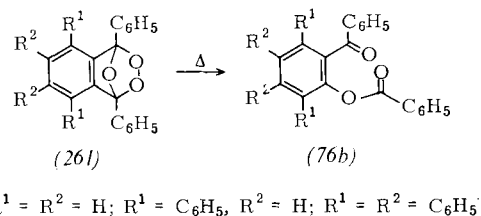


rung in das Oxoanhydrid (73) übergeht. Das Ozonid (26q) konnte auch durch Anlagerung von Singulett-Sauerstoff an das Zwitterion (74) hergestellt werden<sup>[59]</sup>. In ähnlicher Weise führte der Versuch, Cyclopropanon aus dem Ozonid (26r) durch Abspaltung von Essigsäureanhydrid unter Lichteinfluß herzustellen, zum Umlagerungsprodukt (75)<sup>[25c]</sup>.

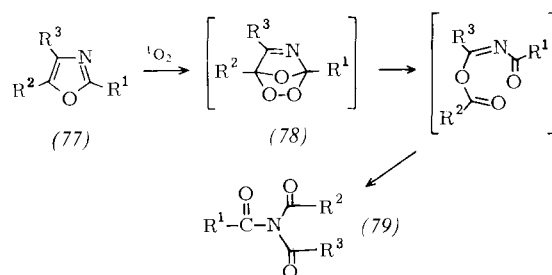
Story et al.<sup>[24]</sup> beobachteten diese Art von Umlagerung auch bei der Photolyse des Ozonids (26s), einem möglichen Aus-



gangsmaterial für die Herstellung des Diradikals 1,8-Naphthalindiyl. Der Oxoester (76a) war das Hauptprodukt dieser Reaktion. In engem Zusammenhang damit steht der kürzlich erhaltene Befund, daß sich Derivate des Ozonids (26l) in die Oxoester (76b) umlagern<sup>[60]</sup>.

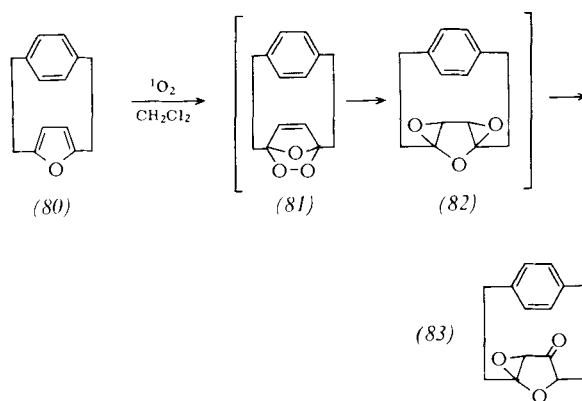


Die Addition von Singulett-Sauerstoff an Oxazole (77), die in hoher Ausbeute über thermische Umlagerung der intermediär entstehenden Ozonide (78) zu den neuen Triacylaminen (79) führt, sollte zweifellos synthetischen Wert besitzen. Der



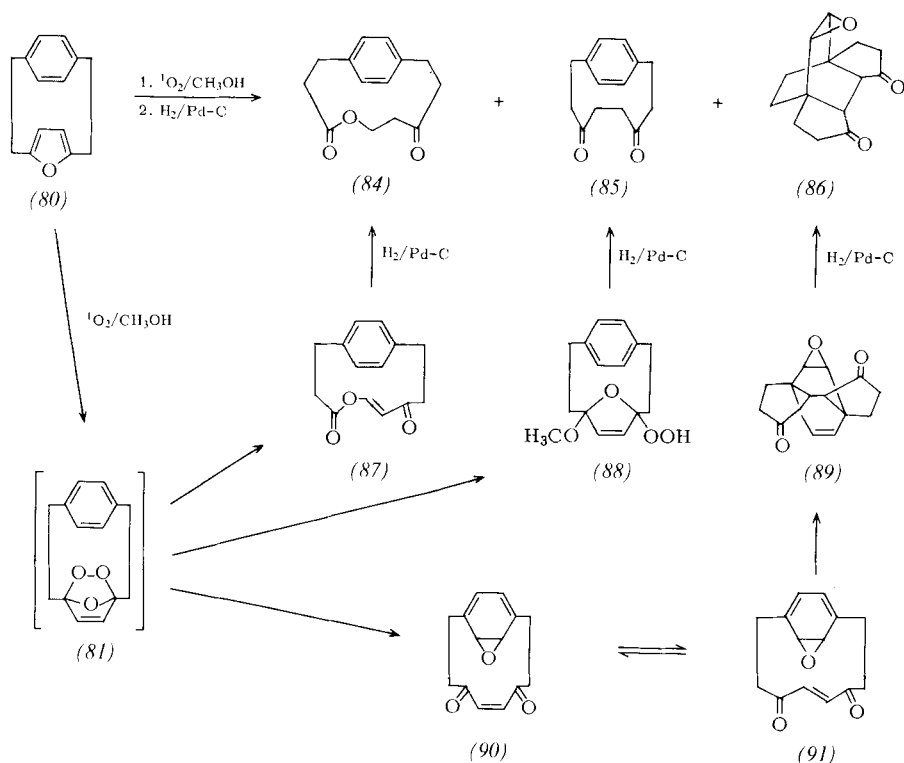
Reaktionsverlauf wurde durch Markierungsversuche mit <sup>18</sup>O bewiesen<sup>[61]</sup>.

Schließlich sind zwei interessante Umlagerungen bei der <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Oxidation von Phanen beobachtet worden. So reagiert das

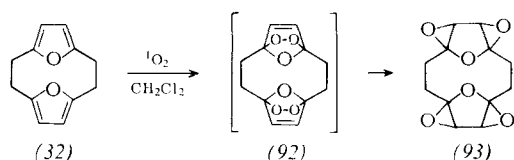


Phan (80) in Dichlormethan zum Epoxyketon (83), von dem man annimmt, daß es über eine Umlagerung des Ozonids (81) in das Diepoxid (82) entsteht<sup>[62]</sup>.

Noch verwirrender ist die Oxidation von (80) in Methanol. Die katalytische Hydrierung der Photooxidationsprodukte führte zu (84), (85) und (86)<sup>[62]</sup>. Die Bildung des Oxoesters (84) aus dem Ozonid (81) ist leicht verständlich, wenn man annimmt, daß sich (81) analog (26s) umlagert; zuerst bildet sich (87). Das Diketon (85) entsteht durch Methanolyse des Ozonids (81) über das Hydroperoxid (88). Es müssen jedoch einige recht ungewöhnliche Umlagerungen des Ozonids



(81) stattfinden, damit sich das polycyclische Epoxydiketon, (86) bilden kann. So führt die transannuläre Epoxidation des Benzolrings in (81) zu (90), welches zu (91) cis-trans-isomerisiert und schließlich durch intramolekulare Diels-Alder-Addition die Verbindung (89) ergibt. Das zweite Beispiel ist die Umlagerung des Furanophans (32) über das Diozonid (92) in das Tetraepoxid (93) [63].



### 3. Schlußbetrachtung

Die hier aufgeführten Beispiele für Spaltungen und Umlagerungen cyclischer Peroxide zeigen sehr anschaulich die Möglichkeiten dieser Verbindungen für die Synthese. Besonders wertvoll sind die Decarboxylierungen cyclischer Diacylperoxide für die Darstellung von gespannten kleinen Ringen, aber auch die Herstellung makrocyclischer Verbindungen durch Story-Fragmentierung von Spiroketonperoxiden ist beeindruckend. Weiter sollte sich die stereospezifische Einführung von Doppelbindungen über die photolytische Spaltung von Ozoniden als nützliche Synthesemethode erweisen. Mit Abstand am eigenartigsten ist jedoch die Diepoxid-Umlagerung von Epidioxiden, die einen synthetischen Zugang zu komplizierten organischen Molekülen eröffnet, die auf klassische Weise nur sehr schwer herstellbar sind. Es ist kaum zu bezweifeln, daß die cyclischen Peroxide einen bedeutenden Platz in der organischen Synthese einnehmen werden.

Ein Stipendium der J. S. Guggenheim-Foundation, das mir einen einjährigen Aufenthalt an der Universität Zürich ermöglichte,

wird dankend anerkannt. Finanzielle Unterstützung unserer Arbeit verdanken wir der National Science Foundation, dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society, der Research Corporation und der University of Puerto Rico.

Eingegangen am 9. Oktober 1973 [A 17]  
Übersetzt von Dr. Wolfgang Karau, Neustadt/Weinstr.

- [1] a) W. Adam u. R. Rucktäschel, J. Amer. Chem. Soc. 93, 557 (1971); b) O. L. Chapman, P. J. Wojtkowski, W. Adam, O. Rodriguez u. R. Rucktäschel, ibid. 94, 1365 (1972); c) W. Adam, J. C. Liu u. O. Rodriguez, J. Org. Chem. 38, 2269 (1973).
- [2] a) E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C.-D. Sommerfeld, Angew. Chem. 84, 986 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 939 (1972); b) C. H. Foster u. G. H. Berchthold, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7939 (1972).
- [3] F. D. Greene, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2246 (1956).
- [4] G. Wittig u. H. F. Ebel, Liebigs Ann. Chem. 650, 20 (1961).
- [5] L. Horner u. H. Brüggemann, Liebigs Ann. Chem. 635, 27 (1960).
- [6] M. Jones, Jr. u. M. R. DeCamp, J. Org. Chem. 36, 1536 (1971).
- [7] F. Drordk, J. Kole u. J. Michl, Tetrahedron Lett. 1972, 3443.
- [8] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder u. G. Orr, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4061 (1973).
- [9] M. M. Martin u. J. M. King, J. Org. Chem. 38, 1588 (1973).
- [10] W. Adam u. G. Santiago Aponte, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4300 (1971).
- [11] a) W. Adam u. J. Baeza, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 103; b) W. Adam u. C. Wilkerson, ibid. 1971, 1569; c) W. Adam, Y. M. Cheng, C. Wilkerson u. W. A. Zaidi, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1111 (1969); d) W. Adam u. Y. M. Cheng, ibid. 91, 1109 (1969); e) F. D. Greene, W. Adam u. G. A. Knudsen, Jr., J. Org. Chem. 31, 2087 (1966).
- [12] R. Wheland u. P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6057 (1970).
- [13] W. Adam u. R. Rucktäschel, J. Amer. Chem. Soc. 37, 4128 (1972).
- [14] a) P. R. Story, D. P. Denson, C. E. Bishop, B. C. Clark, Jr. u. J. G. Farine, J. Amer. Soc. 90, 817 (1968); vgl. Chem. Eng. News 46, Nr. 6, S. 20 (1968); b) P. Busch u. P. R. Story, Synthesis 1970, 18; vgl. Chem. Eng. News 48, Nr. 10, S. 41 (1970); c) P. R. Story u. P. Busch, Advan. Org. Chem. 8, 67 (1972).
- [15] R. Hiatt in D. Swern: Organic Peroxides, Wiley-Interscience, New York 1971, Bd. 2, S. 856ff.
- [16] R. Kaptein, M. Frater-Schröder u. L. J. Oosterhoff, Chem. Phys. Lett. 12, 16 (1971).
- [17] a) G. O. Schenck, Z. Elektrochem. 56, 855 (1952); b) C. F. Wilcox, Jr. u. M. P. Stevens, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1258 (1962).
- [18] a) C. S. Foote, S. Wexler, W. Ando u. R. Higgins, J. Amer. Chem. Soc. 90, 975 (1968); b) R. W. Murray u. M. L. Kaplan, ibid. 91, 5358 (1969).



- [19] W. Dilthey, S. Henkels u. M. Leonhard, J. Prakt. Chem. 151, 97 (1938).
- [20] C. F. H. Allen u. J. A. van Allan, J. Org. Chem. 18, 882 (1953).
- [21] a) W. Adam u. N. Durdn, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 279; b) J. Org. Chem. 38, 1434 (1973); c) Tetrahedron Lett. 1972, 1357.
- [22] E. Bernatek u. M. Hoatum, Acta Chem. Scand. 14, 836 (1960).
- [23] a) P. R. Story, W. H. Morrison, III, T. K. Hall, J.-C. Farine u. C. E. Bishop, Tetrahedron Lett. 1968, 3791; b) P. R. Story, T. K. Hall, W. H. Morrison, III, u. J.-C. Farine, ibid. 1968, 5397.
- [24] P. R. Story, W. H. Morrison, III, u. J. M. Butler, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2398 (1969).
- [25] a) R. Criegee, Chimia 22, 392 (1968); b) R. Huber, Dissertation, Technische Universität Karlsruhe 1970; c) R. Wolf, Dissertation, Technische Universität Karlsruhe 1971.
- [26] D. T. Carty, Tetrahedron Lett. 1969, 4753.
- [27] G. Maier u. M. Schneider, Angew. Chem. 85, 174 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 162 (1973).
- [28] a) A. Guyot u. J. Catel, Bull. Soc. Chim. Fr. 35, 1124 (1906); b) C. Dufrasse u. S. Ecary, C. R. Acad. Sci. 223, 735 (1946); c) J. R. Scheffler u. M. D. Ouchi, Tetrahedron Lett. 1970, 223.
- [29] a) J. Martel, C. R. Acad. Sci. 244, 626 (1957); b) E. Koch u. G. O. Schenck, Chem. Ber. 99, 1984 (1966); c) C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, I. G. Burstain, R. Denney, G. O. Schenck u. K.-H. Schulte-Elte, Tetrahedron 23, 2583 (1967).
- [30] H. H. Wasserman u. A. R. Doumaux, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 84, 4611 (1962).
- [31] T. J. Katz, V. Balogh u. J. Schulman, J. Amer. Chem. Soc. 90, 734 (1968).
- [32] a) K. R. Kopecky u. C. Mumford, Can. J. Chem. 47, 709 (1969); b) P. D. Bartlett u. A. P. Schaap, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3223 (1970); c) S. Mazur u. C. S. Foote, ibid. 92, 3225 (1970); d) J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg u. W. Adam, Tetrahedron Lett. 1972, 169.
- [33] a) W. Adam u. J. C. Liu, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2894 (1972); b) W. Adam u. H.-C. Steinmetzer, Angew. Chem. 84, 590 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 540 (1972).
- [34] M. M. Rauhut, Accounts Chem. Res. 2, 80 (1969).
- [35] a) E. H. White, J. Wiecko u. D. F. Roswell, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5794 (1969); b) E. H. White, J. Wiecko u. C. C. Wei, ibid. 92, 2167 (1970); c) E. H. White u. C. C. Wei, Biochem. Biophys. Res. Commun. 39, 1219 (1970).
- [36] A. Lamola, Biochem. Biophys. Res. Commun. 43, 895 (1971).
- [37] N. J. Turro u. P. Lechtken, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2886 (1972).
- [38] N. J. Turro u. P. Lechtken, Tetrahedron Lett. 1973, 565.
- [39] W. H. Richardson, F. C. Montgomery u. M. B. Yeltrington, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9277 (1972).
- [40] H. Güsten u. E. F. Ullman, J. C. S. Chem. Comm. 1970, 28.
- [41] a) A. Windaus, W. Bergmann u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 472, 195 (1929); b) E. L. Skan u. W. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. 60, 986 (1938); c) W. Bergmann, F. Hirschmann u. E. L. Skan, J. Org. Chem. 4, 29 (1939); d) C. R. Conca u. W. Bergmann, ibid. 18, 1104 (1953).
- [42] G. O. Schenck u. K. Ziegler, Naturwissenschaften 32, 157 (1945).
- [43] a) J. Boche u. O. Runquist, J. Org. Chem. 33, 4285 (1968); b) K. K. Maheshwari, P. de Mayo u. D. Wiegand, Can. J. Chem. 48, 3265 (1970).
- [44] C. S. Foote, S. Mazur, P. A. Burns u. D. Lerdal, J. Amer. Chem. Soc. 95, 586 (1973).
- [45] H. H. Wasserman, J. R. Scheffer u. J. L. Cooper, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4991 (1972).
- [46] a) J. Rigaudy, N. C. Cohen u. N. K. Cuong, C. R. Acad. Sci. 264, 1851 (1967); b) J. Rigaudy, C. Deletang, D. Sparfel u. N. K. Cuong, ibid. 267, 1714 (1968); c) J. Rigaudy, C. Deletang u. J. J. Basselier, ibid. 268, 344 (1969).
- [47] I. Saito, S. Kato u. T. Matsuura, Tetrahedron Lett. 1970, 239.
- [48] G. W. Grams, K. Eskins u. G. E. Inglett, J. Amer. Chem. Soc. 94, 866 (1972).
- [49] A. Etienne u. C. Beauvois, C. R. Acad. Sci. 239, 64 (1954).
- [50] H. H. Wasserman u. P. M. Keehn, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4522 (1966); 94, 298 (1972).
- [51] J. J. Basselier u. J. P. LeRoux, C. R. Acad. Sci. 268, 970 (1969); Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 4448.
- [52] a) K. H. Schulte-Elte, B. Willham u. G. Ohloff, Angew. Chem. 81, 1045 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 985 (1969); b) W. R. Adams u. D. J. Trecker, Tetrahedron 27, 763 (1971).
- [53] a) J. J. Basselier, C. R. Acad. Sci. 258, 2851 (1969); b) J. P. LeRoux u. J. J. Basselier, ibid. 271, 461 (1970).
- [54] W. Skorianetz, K.-H. Schulte-Elte u. G. Ohloff, Helv. Chim. Acta 54, 1913 (1971); Angew. Chem. 84, 311 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 330 (1972).
- [55] N. Harada, S. Suzuki, H. Uda u. H. Ueno, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1777 (1972).
- [56] E. J. Forbes u. J. Griffith, J. Chem. Soc. C 1968, 572, 575.
- [57] T. Tezuka, R. Migamoto, T. Mukai, C. Kabuto u. Y. Kitahara, J. Amer. Chem. Soc. 94, 9280 (1972).
- [58] R. Criegee, P. DeBruyn u. G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 583, 19 (1953).
- [59] E. F. Ullman, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5357 (1964).
- [60] F. Naharandi, F. Razwara u. M. R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1973, 301.
- [61] a) H. H. Wasserman u. M. B. Floyd, Tetrahedron Suppl. 7, 441 (1966); b) H. H. Wasserman, F. J. Vinick u. Y. C. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7180 (1972).
- [62] H. H. Wasserman, A. R. Doumaux u. R. E. Daris, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4517 (1966).
- [63] H. H. Wasserman u. R. Kitzing, Tetrahedron Lett. 1969, 5315.