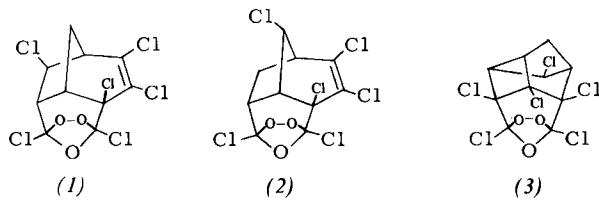


Ozonolyse von 1,2-Dichloracenaphthylen

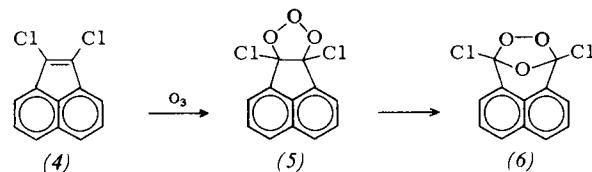
Von Helmut Seltzer, Siegmar Gäß und Friedhelm Korte^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Ozonolyse von Olefinen erhält man monomere Normalozonide (1,2,4-Trioxolane), wenn die Cycloaddition des Carbonyloxids ($>\text{C}=\text{O}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus}$) an die Carbonylverbindung erfolgreich mit anderen Stabilisierungsreaktionen konkurriert kann. Dabei spielen die Aktivität der Carbonylfunktion und die Lebensdauer des Carbonyloxids eine wesentliche Rolle^[1]. Befinden sich beide Gruppen in einem Molekül, so wird die Cycloaddition als intramolekulare Reaktion bevorzugt, besonders dann, wenn sich die beiden Gruppen nach der Cycloreversion des Primärozonids (1,2,3-Trioxolan) räumlich nicht weit voneinander entfernen können. In Einklang damit werden die chlorhaltigen Ozonide (1), (2) und (3) in hoher Ausbeute aus den entsprechenden Chlorolefinen gebildet^[2], während die Ozonisierung von *trans*-2,3-Dichlor-2-butene nur geringe Mengen an Produkten ergibt, die auf ein 3,5-Dichlor-1,2,4-trioxolan zurückzuführen sind^[3].



Auch bei 1,2-Dichloracenaphthylen (4) sollte aus sterischen Gründen die Bildung eines monomeren Ozonids begünstigt sein. Ozonisiert man (4) bei 0 °C in inerten Lösungsmitteln, so lassen sich aus dem Reaktionsgemisch zwei stabile O₃-Additionsverbindungen durch Chromatographie an Silicagel isolieren. Aufgrund der Analysendaten werden für die farblosen, kristallinen Substanzen^[4] die Strukturen (5) und (6) vorgeschlagen.



Nach dem Molekulargewicht (268, kryoskopisch in Benzol) sowie spektroskopischen Daten ist Verbindung (6) (1,4-Dichlor-1,4-epoxy-1*H*,4*H*-naphtho[1,8-de][1,2]dioxepin) ein monomeres Ozonid. Das EI-Massenspektrum zeigt das Molekülion mit der für zwei Cl-Atome charakteristischen Isotopenverteilung bei *m/e* = 268. Im IR-Spektrum erscheinen Banden bei 1040 und 1090 cm⁻¹, die für die C—O-Valenzschwingungen von 1,2,4-Trioxolanan typisch sind^[5]. Für den symmetrischen Bau des Moleküls spricht die Zahl von sieben ¹³C-NMR-Signalen zwischen δ = 120.42 und 133.40 (D₆]Aceton, TMS).

Das ¹³C-NMR-Spektrum von (5) weist die gleiche Linienzahl zwischen δ = 116.39 und 136.97 (CDCl₃, TMS) auf. Die beobachtete Hochfeld-Verschiebung des Trioxolankohlen-

stoffs in (5) (δ = 116.39) verglichen mit (6) (δ = 120.42) wird analog bei Trioxolanprotonen in den Primär- und Normalozoniden von *cis*- und *trans*-Alkenen gefunden^[6]. Sowohl das Molekulargewicht (266, kryoskopisch in Benzol) als auch das FD-Massenspektrum (*m/e* = 268, 2 Cl, M⁺) von (5) deuten auf ein monomeres Ozonid hin.

Zur weiteren Unterscheidung zwischen Primärozonid und Normalozonid kann einerseits die größere thermische Stabilität von (6), andererseits das unterschiedliche Verhalten von (5) und (6) gegenüber Tetracyanethylen (TCNE) herangezogen werden^[7]. Während (5) in Gegenwart von TCNE nach kurzer Zeit dünnsschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist, erscheint (6) unverändert^[8]. Wesentlich für die Zuordnung ist die unter Ozonolysebedingungen gefundene Reaktionsfolge (5) → (6) (DC-Nachweis).

Das Ozonid (6) zerfällt unter den Versuchsbedingungen langsam, und es entsteht 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid^[9], das nach Ozonolyse von (4) aus dem Reaktionsgemisch in über 70% Ausbeute isoliert werden kann.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 2.2 g (4) in 150 ml Dichlormethan wird bei 0 °C so lange mit Ozon behandelt, bis die Gelbfärbung verschwunden ist. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der farblose, kristalline Rückstand säulenchromatographisch bei -7 °C an Silicagel (Laufmittel: *n*-Hexan/Benzol 1:1) getrennt. Die Reinheit der Fraktionen wird durch Dünnschichtchromatographie kontrolliert (DC-Fertigplatten: Kieselgel 60, Merck; Laufmittel: *n*-Hexan/Benzol 1:1; die Substanzflecke *R*_f = 0.27 (5) und *R*_f = 0.51 (6) färben sich beim Ansprühen mit Diphenylamin dunkelgrau). Man erhält 180 mg (6.7%) (5) und 260 mg (9.7%) (6).

Eingegangen am 23. Januar 1980 [Z 475]

- [1] R. Criegee, Angew. Chem. 87, 765 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 745 (1975), zit. Lit.
- [2] S. Gäß, S. Nitz, H. Parlar, F. Korte, Angew. Chem. 88, 479 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 433 (1976); Chem. Ber. 111, 1440 (1978); Verbindung (3) wird bei der Ozonolyse von 3a,4,5,5a,5b,6-Hexachlor-1a,2,3,3a,5a,5b-hexahydro-1,3-methano-1*H*-cyclobutag[*h*]pentalen in 65% Ausbeute erhalten; Fp = 126–128 °C, ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 120.19, 122.01 (Trioxolan-C-Atome).
- [3] K. Griesbaum, P. Hofmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 2877 (1976).
- [4] Die Elementaranalysen ergaben zufriedenstellende Werte.
- [5] P. S. Bailey: Ozonation in Organic Chemistry, Vol. I. Academic Press, New York 1978, zit. Lit.
- [6] L. J. Durham, F. L. Greenwood, J. Org. Chem. 33, 1629 (1968).
- [7] R. Criegee, P. Günther, Chem. Ber. 96, 1564 (1963).
- [8] Der Befund, daß (6) bei der Ozonolyse von (4) in Gegenwart von TCNE, nicht aber bei der Reaktion von (5) mit TCNE gebildet wird, ist zu erklären, wenn unterschiedliche Reaktionsverläufe angenommen werden.
- [9] Aus dem stabileren Ozonid (1) wird durch Photolyse ($\lambda > 290$ nm) in CCl₄ 2,3,4,6-Tetrachlorbicyclo[3.2.1]oct-3-en-2,7-dicarbonsäureanhydrid (Fp = 198–200 °C) in guter Ausbeute gebildet.

Sequenzanalyse der Ergochrom-Biosynthese durch Konkurrenz-Inkorporation^[**]

Von Burchard Franck, Gerhard Bringmann und Georg Flohr^[**]

Der Nachweis alternativer Zwischenstufen ist wichtig für das Verständnis von Naturstoff-Biosynthesen und für die

[*] Prof. Dr. F. Korte, Dr. H. Seltzer, Dr. S. Gäß
Institut für Ökologische Chemie der
Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München
D-8050 Freising-Attached
und Lehrstuhl für Ökologische Chemie, Institut für Chemie,
der Technischen Universität München
D-8050 Freising-Weihenstephan

[**] Pilzinhaltstoffe, 30. Mitteilung. – 29. Mitteilung: B. Franck, H. Backhaus, M. Rolf, Tetrahedron Lett. 1980, 1185.