

269. Rudolf Criegee, Albrecht Kerckow und Helmut Zinke: Der Bildungsbereich monomerer Ozonide¹⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]

(Eingegangen am 8. September 1955)

Eine größere Zahl monomerer Ozonide wurde erstmalig rein dargestellt, darunter dasjenige des Stilbens, das sich mit dem aus Isostilben identisch erwies. Der Bildungsbereich monomerer Ozonide steht im Einklang mit dem schon früher vorgeschlagenen Bildungsmechanismus. Einige Eigenschaften reiner Ozonide werden besprochen.

Bei der Aufklärung des Mechanismus der Ozonolyse von Olefinen erschien uns wichtig festzustellen, welche ungesättigten Verbindungen, insbesondere welche ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei der Ozoneinwirkung monomolekulare Ozonide bilden können. Außerdem war bis vor wenigen Jahren die Zahl der bekannten, wohldefinierten monomeren Ozonide äußerst gering, so daß auch zur Kenntnis dieser Körperklasse und ihrer Eigenschaften ein breiteres Tatsachenmaterial erwünscht erschien.

Die Herstellung der monomeren Ozonide ist in allen den Fällen recht einfach, wo eine Reinigung durch Destillation oder Kristallisation möglich ist. Im allgemeinen ozonisiert man bei tiefen Temperaturen in Methylchlorid, Pentan oder Hexan als Lösungsmittel, trennt von evtl. mitentstandenen polymeren und daher meist unlöslichen Verbindungen ab, verdampft das Lösungsmittel möglichst schonend und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck unter Vermeidung von Temperaturen über 70°. In manchen Fällen scheidet sich das Ozonid während der Ozonbehandlung kristallisiert ab und kann dann durch Umkristallisieren gereinigt werden.

Im folgenden werden die verschiedenen Typen der Olefine auf ihr Verhalten gegen Ozon unter den geschilderten Bedingungen besprochen, wobei die Lage der Doppelbindung (aliphatisch, semicyclisch, endocyclisch usw.), die Zahl und die Art der an den doppelt gebundenen C-Atomen vorhandenen Substituenten die variablen Strukturelemente darstellen.

A. Doppelbindung in einer Kette

1. Äthylen und seine Homologen mit ein oder zwei aliphatischen Substituenten in symmetrischer oder unsymmetrischer Verteilung bilden durchweg mit meist guten Ausbeuten monomere Ozonide. Äthylenozonid, das schon C. Harries²⁾ in Händen hatte, ist wegen seiner enormen Stoßempfindlichkeit ein sehr gefährlicher Stoff³⁾; die höheren Homologen werden mit steigendem Molekulargewicht zunehmend harmloser, doch ist auch hier das Arbeiten mit kleinen Mengen und das Vermeiden höherer Temperaturen angezeigt. Das

¹⁾ VIII. Mitteil. über den Verlauf der Ozonspaltung; VII. Mitteil.: P. S. Bailey, Chem. Ber. 88, 795 [1955].

²⁾ C. Harries u. R. Koetschau, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3305 [1909].

³⁾ R. Criegee, Angew. Chem. 65, 398 [1953].

Ozonid des Butens-(2)⁴⁾ ist ebenfalls schon länger bekannt. Neu dargestellt wurden die Ozonide folgender Kohlenwasserstoffe: Penten-(1)⁵⁾, Hexen-(1), Hexen-(2), Hexen-(3), Octen-(2), Octen-(4), Isobutylen⁵⁾, 2,2-Dimethylbuten-(3) und 2,2,3-Trimethylbuten-(3).

2. Die einfachsten Äthylenderivate mit Benzolkernen als Substituenten, nämlich Styrol, Stilben und Isostilben, konnten ebenfalls ohne große Schwierigkeiten in ihre noch nicht bekannten monomeren Ozonide übergeführt werden. Styrolozonid ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Aus Stilben und Isostilben entsteht das gleiche kristallisierte Ozonid, das beim Umkristallisieren manchmal in Kristallen vom Schmp. 73°, manchmal in solchen vom Schmp. 96° herauskommt, und zwar unabhängig von der Herkunft der Präparate. Die IR-Spektren der Lösungen beider Formen sind gleich, die der festen Substanzen deutlich verschieden. Ob hier Polymorphie oder ein sehr schnell sich einstellendes Gleichgewicht von *cis-trans*-Isomeren vorliegt, soll noch geprüft werden. Obwohl Stilbenozonid im IR-Spektrum keine C=O-Bande zeigt, nimmt die feste Substanz beim Aufbewahren schon nach wenigen Stunden den Geruch von Benzaldehyd an. Zur vollständigen Zersetzung ist aber 8stdg. Erhitzen auf 100° erforderlich.

3. Tetrasubstituierte Äthylene mit aliphatischen oder aromatischen Resten bilden keine monomeren (und, soweit wir bisher wissen, auch keine polymeren) Ozonide⁶⁾. Auch von Trimethyl-äthylen und von Triphenyl-äthylen⁷⁾ konnten keine Ozonide erhalten werden.

B. Doppelbindung semicyclisch

Methylen-cyclopentan und Methylen-cyclohexan können leicht in destillierbare Ozonide übergeführt werden. Deren Beständigkeit ist allerdings nur begrenzt. Die Zersetzung gibt sich an einer in Wochen erfolgenden Abscheidung von polymerem Formaldehyd zu erkennen. Das Ozonid des Methylen-cyclobutans explodiert schon bei -20°. Eine ähnliche, durch die Spannung im Ringsystem mitbedingte (wenn auch geringere) Instabilität zeigen die Ozonide von Camphen¹⁾, Norcamphen und β -Pinen.

C. Doppelbindung endocyclisch

Das Entstehen monomerer Ozonide hängt bei dieser Körperklasse entscheidend von der Ringgröße ab. Aus Cyclopenten konnten durchweg^{7a)} Ozonide erhalten werden, aus Cyclohexenen nur ausnahmsweise und in sehr bescheidener Ausbeute, aus Olefinen mit 4-, 7- oder 8-Ring überhaupt nicht. Im Falle des 5-Ringes erleichtern Substituenten die Ozonidbildung, ihre Natur ist demgegenüber von geringerer Bedeutung. Auch ankondensierte Benzolringe haben keinen schädlichen Einfluß. Eine Reihe von Beispielen wurde

⁴⁾ A. Rieche, R. Meister u. H. Sauthoff, Liebigs Ann. Chem. **553**, 187, u. zwar S. 246 [1942]. ⁵⁾ R. Criegee, G. Blust u. H. Zinke, Chem. Ber. **87**, 766 [1954].

⁶⁾ G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **583**, 6 [1953].

⁷⁾ C. S. Marvel u. V. Nichols, J. org. Chemistry **6**, 296 [1941].

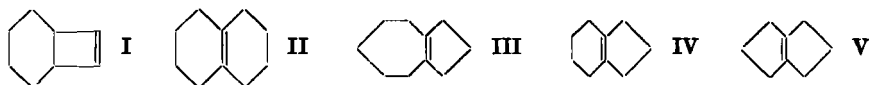
^{7a)} Einzige bisher gefundene Ausnahme ist Acenaphthylen, das nur polymere Ozonide bildet.

schon früher^{8,9}) gebracht. Neu hergestellt wurden die (durchweg kristallisierten) Ozonide von 1-Phenyl-cyclopenten-(1), 1,2-Diphenyl-cyclopenten-(1), Cyclopenten-dicarbonsäure-(1,2)-dimethylester, 1-Phenyl-inden, 2-Phenyl-inden, 7,8-Diphenyl-acenaphthylen. Negativ verliefen demgegenüber die Versuche mit Bicyclo-[0.2.4]-octen-(7) (I), 1,2-Dimethyl-cyclohepten-(1), *cis*-Cycloocten und *cis,cis*-Cyclooctadien-(1,5).

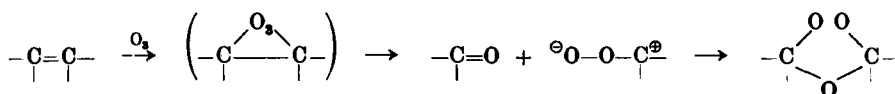
Die beobachteten Regeln gelten auch, wenn die Doppelbindung in einem heterocyclischen Ringsystem steht. Bereits bekannte Beispiele sind die Ozonide der Butadiensulfone¹⁰⁾ und einiger Maleinimide¹¹⁾, neu dargestellt wurde das Ozonid des Diphenyl-maleinimids. In allen Fällen ist die Doppelbindung Bestandteil eines heterocyclischen Fünfrings.

D. Doppelbindung gehört gleichzeitig zwei Ringsystemen an

In den bisher untersuchten Fällen, nämlich beim $\Delta^{9,10}$ -Oktalin¹²) (II), $\Delta^{1,7}$ -Oktahydro-azulen (III), $\Delta^{1,6}$ -Hexahydro-inden¹³) (IV) und 1.5-Dehydropentalan (V) kommt es nicht zur Bildung monomerer Ozonide, obwohl in drei der genannten Beispiele die Doppelbindung einem Fünfring, in einem Beispiel sogar zwei Fünfringen angehört. Man kann mit Hilfe von Atomkalotten zeigen, daß alle etwaigen Ozonide dieses Typs eine erhebliche Spannung aufweisen müßten.



Die gefundenen Tatsachen stehen in Einklang mit der seit einigen Jahren vertretenen Auffassung über den Verlauf der Ozoneinwirkung auf Olefine. Danach zerfällt ein instabiles Primärozonid in einen Aldehyd oder ein Keton und in ein peroxydisches Zwitterion, und erst durch erneute Vereinigung der beiden Bruchstücke kommt es zur Bildung der isolierbaren Ozonide:



Aus dem Bildungsbereich der Ozonide ergeben sich folgende Argumente für diesen Mechanismus:

1. Die letzte Reaktionsstufe muß von der Additionsfreudigkeit der Carbonylverbindung abhängen. Diese ist bei Aldehyden größer als bei Ketonen, daher bilden sich (beim Vorliegen einer aliphatischen Doppelbindung) nur

⁸⁾ R. Criegee u. G. Lohaus, Chem. Ber. **86**, 1 [1953]; G. Blust u. G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **588**, 2 [1953]; R. Criegee, P. de Bruyn u. G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **588**, 19 [1953].

⁹⁾ P. S. Bailey, Chem. Ber. 87, 993 [1954].

¹⁰⁾ G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **583**, 12 [1953].

¹¹⁾ J. E. Richmond u. K. I. Altman, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4368 [1952].

¹²⁾ R. Criegee u. G. Wenner, Liebigs Ann. Chem. **564**, 9 [1949].

¹³⁾ R. Criegee u. H. Zogel, Chem. Ber. 84, 215 [1951].

„Aldozonide“ aber keine „Ketozone“. Beim Vorliegen einer Ketogruppe ist die Polymerisation des Zwitterions schneller als die Addition an das Keton.

2. Liegt die Doppelbindung in einem Ring, so werden Carbonyl- und Zwitterionengruppe Bestandteil eines Moleküls. Die Addition der Gruppen ist also in diesem Fall intramolekular und dadurch so erleichtert, daß auch eine Ketogruppe in Reaktion treten kann. Aus Cycloolefinen können sich also auch Ketozone bilden.

3. Diese intramolekulare Addition wird aber nur dann möglich sein, wenn die sterischen Voraussetzungen für den Ringschluß günstig sind. Bei der Ozonidbildung aus Cyclopenten entstehen nun außer dem fünfgliedrigen Trioxolanring noch je ein 6- und 7-gliedriger Ring, d.h. lauter „klassische“ Ringe. Liegt aber ein 6-, 7- oder 8-gliedriges Cycloolefin vor, so enthält das etwa entstehende Ozonid außer dem Trioxolanring noch 7- und 8-, 8- und 9- bzw. 9- und 10-gliedrige Ringe, also durchweg die sogenannten „mittleren“ Ringe, deren schwierige Entstehung bekannt ist. Zwar enthalten diese mittleren Ringe im vorliegenden Fall 1 bzw. 2 Sauerstoffatome, deren Raumbedarf kleiner ist als der von CH_2 -Gruppen. Trotzdem ist es verständlich, daß hier die zu polymeren Ozoniden oder auch zu polymeren Peroxyden führende intermolekulare Reaktion schneller als der intramolekulare Ringschluß verläuft. Ob sich hieran durch extreme Verdünnung etwas ändert, wäre noch zu prüfen.

Aus Cyclobutenen würde ein monomeres Ozonid entstehen müssen, das zwei Fünfringe und einen Sechsring enthielte. Dieses Ringsystem hätte aber den Bau und die Spannung des Bicycloheptansystems und dürfte aus diesem Grund nicht beständig sein. Ein früher von Dufraisse¹⁴⁾ durch Autoxydation von Diphenyl-isobenzofuran hergestellter Vertreter erwies sich tatsächlich als extrem unbeständig.

4. *Cis-trans*-isomere Äthylene (Stilben-Isostilben, Malein- und Fumarsäureester¹⁵⁾) geben nicht *cis-trans*-isomere sondern identische Ozonide. Das ist bei dem vorgeschlagenen Mechanismus verständlich, denn die Spaltstücke aus den isomeren ungesättigten Verbindungen sind gleich und werden sich zu dem gleichen Ozonid (oder zu dem gleichen Gemisch der *cis-trans*-isomeren Ozonide) zusammenlagern.

Die geschilderten Ergebnisse sprechen also in der gleichen Weise zugunsten des vorgeschlagenen Ozonisierungsschemas wie die vor kurzem mitgeteilten Befunde über die Ozonspaltung von Olefinen bei Anwesenheit fremder Aldehyde⁵⁾ sowie über die Ozonisierung des Dimethyldodecendions¹⁶⁾. Ob die Spaltstücke des Primärozonids, Carbonylgruppe und Zwitterion, wirklich „frei“ auftreten oder schon in dem Lösungsmittelkäfig wieder miteinander reagieren, ist eine noch zu klärende Frage. Vorläufige Versuche über die Mischozonisierung zweier Olefine scheinen für die zweite Möglichkeit zu sprechen.

¹⁴⁾ Ch. Dufraisse u. S. Ecary, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. **223**, 735 [1946].

¹⁵⁾ S. M. Goodwin, N. M. Johnson u. B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4273 [1953]; vergl. auch Dissertat. G. Lohaus, Karlsruhe 1952.

¹⁶⁾ G. Lohaus, Chem. Ber. **87**, 1708 [1954].

Darstellung der Ausgangsolefine

Die meisten der verwendeten Olefine waren bekannt und wurden nach bekannten Methoden dargestellt. 1.2-Dimethyl-cyclohepten-(1) wurde aus 2-Methyl-cycloheptanon-(1) über 1.2-Dimethyl-cycloheptanol-(1) durch Wasserabspaltung mit Jod hergestellt. Die Konstitution ergab sich durch Ozonolyse in 80-proz. Essigsäure zu dem bekannten Nonandion-(2.8) vom Schmp. 46°.

1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1) entstand durch Dehydratisierung von Diphenyl-cyclobutyl-carbinol mit Ameisensäure. Dem Reaktionsprodukt vom Schmp. 59° kommt nicht die Konstitution eines Diphenylmethylen-cyclobutans zu¹⁷⁾, denn bei der präparativ durchgeführten Ozonspaltung entstand an Stelle von Benzophenon nur 1.3-Dibenzoyl-propan vom Schmp. 65°.

Bicyclo-[0.2.4]-octen-(7) (I) wurde nach E. Vogel^{17a)} dargestellt. Die Konstitution wurde durch Ozonolyse zu *cis*-Hexahydro-phthalsäure bewiesen.

$\Delta^{1,7}$ -Oktahydro-azulen (III) wurde aus $\Delta^{9,10}$ -Oktalin (II) über die Stufen Cyclodecandion-(1.6) und Bicyclo-[0.3.5]-decenon gewonnen. Es gibt ein blaues Nitrosochlorid.

Eigenschaften der Ozonide

Alle dargestellten monomeren Ozonide sind wohldefinierte flüssige oder kristallisierte Verbindungen. Die Kennzeichnung von E. Fonrobert¹⁸⁾ „Die Ozonide bilden meist mehr oder weniger dicke Öle oder glasige, farblose Sirupe. Seltener sind es feste, amorphe Massen oder gar kristallinische Körper“, die neuerdings noch von dem Lehrbuch von L. F. Fieser und M. Fieser¹⁹⁾ übernommen wurde, besteht also, sofern man unter einem Ozonid nicht das Rohprodukt der Ozoneinwirkung, sondern die reinen Verbindungen von Trioxolanstruktur (Trioxolan = Äthylenozonid) versteht, zu Unrecht.

Zusammensetzung und Reinheit ergeben sich in erster Linie aus der Elementaranalyse. Die jodometrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs gibt nur bei den Ketozoniden zuverlässige Werte. Bei Aldozoniden tritt vermutlich infolge Peroxydumlagerung im sauren Reaktionsmedium ein erhebliches Defizit an freigesetztem Jod auf. Das einfache Molekulargewicht folgt bei den destillierbaren Ozoniden schon aus der Lage des Siedepunkts; bei den kristallisierten Vertretern wurde es durch kryoskopische Bestimmung, meist in Benzol, ermittelt.

Die Molekularrefraktion stimmt am besten mit den gefundenen Werten überein, wenn man für das peroxydische Sauerstoffatom den Wert 2.11 von H. R. Williams und H. S. Mosher²⁰⁾ einsetzt. Die größeren Abweichungen bei Penten-(1)- und Trimethylbuten-ozonid beruhen vermutlich auf fehlerhafter Dichtebestimmung; diese ist bei den ungemein flüchtigen Verbindungen mit kleinen Mengen nur ungenau durchzuführen.

¹⁷⁾ N. Kishner, C. 1911 I, 544. ^{17a)} Angew. Chem. 65, 346 [1953].

¹⁸⁾ Houben-Weyl, 3. Auflage, Band III, S. 429, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1930.

¹⁹⁾ Übersetzt von R. Hensel, Verlag Chemie, Weinheim 1954, S. 72.

²⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 2987 [1954].

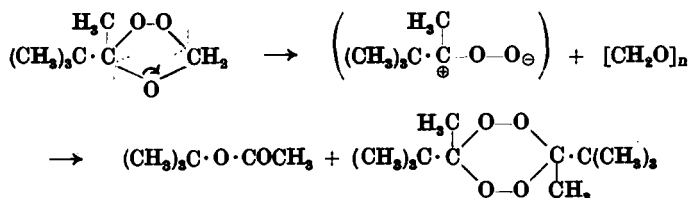
Tafel 1. Molekularrefraktion von Ozoniden

Ozonid aus	Molekularrefraktion		
	Gef.	Ber.	Differenz
Penten-(1)	27.76	28.49	-0.73 (!)
Hexen-(1)	33.26	33.11	+0.15
Hexen-(2)	32.96	33.11	-0.15
Hexen-(3)	33.03	33.11	-0.08
Octen-(2)	42.16	42.34	-0.18
Octen-(4)	42.41	42.34	+0.07
Isobutylen	23.80	23.87	-0.07
Trimethylbuten ...	37.45	37.72	-0.27 (!)

Die IR-Spektren der Ozonide zeigen, entgegen Angaben in der Literatur²¹⁾, keine Absorption zwischen 5.6 und 6.2 μ . Das gilt besonders für die durch Umkristallisieren gereinigten Ozonide von Stilben, 1-Phenyl-inden, 2-Phenyl-inden, 1,2-Diphenyl-inden, Phenyl-cyclopenten, 2,3-Dimethylbutadien-sulfon und Dicyclohexenylsulfon. Schwieriger ist es, flüssige Ozonide spektroskopisch rein zu erhalten. Die meisten von ihnen zeigen, je nach Art der Verunreinigung, schwache Absorption im Carbonylbereich. In einigen Fällen (z.B. bei Octen-(4)-ozonid und Methylcyclopenten-ozonid) gelingt es, durch Ausschütteln mit Hydrogencarbonat und anschließende sorgfältige Fraktionierung auch flüssige Ozonide so rein zu erhalten, daß sie in dem genannten Bereich nicht mehr absorbieren. Die in den zitierten Arbeiten gefundenen Banden gehören also nicht den Ozoniden sondern ebenfalls deren carbonylgruppenhaltigen Verunreinigungen an.

Von 18 von uns untersuchten Ozoniden zeigen 13 eine mittel bis starke Absorption zwischen 9.40 und 9.60 μ , welche in den jeweiligen Ausgangs-olefinen nicht beobachtet wird. Ein eingehenderes Studium der IR-Absorption reiner Ozonide ist geplant.

Über die thermische Beständigkeit der Ozonide wurde schon bei ihrer Darstellung gesprochen. Sie ist meist erheblich größer als man bisher annahm; in vielen Fällen lassen sich Ozonide monate- oder gar jahrelang aufheben. Den Verlauf der Zersetzung haben wir bislang nur bei dem relativ unbeständigen Ozonid des 2.2.3-Trimethyl-butens-(3) verfolgt. Außer polymerem Formaldehyd konnten *tert.*-Butylacetat und das dimere Ketoperoxid des Pinakolins nachgewiesen werden. Wir formulieren die Reaktion folgendermaßen:



²¹⁾ E. Briner, B. Susz u. E. Dallwigk, *Helv. chim. Acta* **35**, 340 [1952]; B. Susz, E. Dallwigk u. E. Briner, ebenda **35**, 345 [1952]; E. Dallwigk, B. Susz u. E. Briner, ebenda **35**, 353 [1952]; E. Dallwigk u. E. Briner, ebenda **37**, 620 [1954]; Ph. de Chastanay u. E. Briner, ebenda **37**, 1558, 1561 [1954].

Die Arbeit war möglich durch Unterstützung seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemie, der Karlsruher Hochschulvereinigung und der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen. Allen sei für ihre Hilfe herzlich gedankt.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsstoffe

1,2-Dimethyl-cyclohepten-(1): 15 g 2-Methyl-cycloheptanon-(1)²²⁾ wurden zu einer Grignard-Lösung aus 3 g Magnesium und 8.8 ccm Methyljodid in 50 ccm Äther gegeben. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene, aber nicht gereinigte Carbinol spaltete bei der Destillation über etwas Jod Wasser ab. Mehrmalige Vakuumdestillation ergab 6 g Dimethyl-cyclohepten vom Sdp.₁₄ 46–47° (Sdp.₇₆₀ 159°). d_4^{20} 0.8360, n_D^{20} 1.4652.

C₉H₁₆ (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 R_D 41.09 Gef. C 85.62 H 12.84 R_D 41.08

Der Kohlenwasserstoff gibt ein blaues Nitrosochlorid und wird auf Zusatz von Tetranitromethan orange.

Zum Konstitutionsbeweis wurden 1.3 ccm in 5 ccm 80-proz. wäßriger Essigsäure erschöpfend ozonisiert. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 60° und Neutralisieren mit wäßriger Natriumcarbonatlösung wurde ausgeäthert. Der getrocknete Ätherextrakt ergab beim Einengen Kristalle von Norandion-(2.8) vom Schmp. 46° (aus Petroläther).

1,2-Diphenyl-cyclopenten-(1): 3.62 g nach Kishner¹⁷⁾ dargestelltes Cyclobutyl-diphenyl-carbinol wurden 10 Stdn. mit 40 ccm konz. Ameisensäure gekocht. Nach der Neutralisation mit wäßr. Lauge wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde i. Vak. destilliert (Sdp._{0.3} 110–113°). Das Destillat erstarrte zum größten Teil und wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 59°; Ausb. 2.4 g.

C₁₇H₁₆ (220.3) Ber. C 92.36 H 7.32 Gef. C 92.36 H 7.42

Etwa 300 mg wurden in 5 ccm 80-proz. Essigsäure ozonisiert. Anschließend wurde mit 10 ccm Wasser erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich farblose Kristalle vom Schmp. 65° (aus Äthanol) ab, die mit einem synthetisch hergestellten 1.3-Dibenzoylpropan²³⁾ keine Depression ergaben.

Bicyclo-[0.2.4]-octen-(7): Darstellung nach E. Vogel^{17*)}. Zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung wurden 1.23 g in 10 ccm 90-proz. Essigsäure ozonisiert. Zur Nachoxydation wurde 5 Stdn. mit 18 g 16.6-proz. Peressigsäure in Eisessig auf 100° erwärmt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand aus Wasser kristallisiert: 0.83 g *cis*-Hexahydro-phthalsäure vom Schmp. 191–192°.

Bicyclo-[0.3.5]-decen-(1.7) (III) ($\Delta^{1.7}$ -Oktahydro-azulen)²⁴⁾: 32 g Cyclopenteno-cycloheptanon²⁵⁾, n_D^{20} 1.5286, in 70 ccm Toluol wurden mit 120 ccm konz. Salzsäure und 60 g amalgamierten Zinkspänen unter Rühren 30 Stdn. rückfließend gekocht; nach je 10 Stdn. wurde Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Abkühlen wurden die Schichten getrennt, die wäßrige Schicht mit Petroläther ausgezogen und der Extrakt mit der Toluolschicht vereinigt. Nach dem Ausschütteln mit Hydrogencarbonat und Trocknen mit Natriumsulfat wurden die Lösungsmittel verdampft und das Olefin mit Wasserdampf übergetrieben. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Sdp.₁₂ 68–69°, n_D^{20} 1.4919. Ausb. 9.1 g (31% d. Th.). Der Kohlenwasserstoff erwies sich mit nach H. H. Günthard und P. A. Plattner²⁶⁾ hergestelltem Bicyclo-decen identisch.

²²⁾ D. W. Adamson u. J. Kenner, J. chem. Soc. [London] 1939, 181.

²³⁾ F. R. Japp u. A. C. Michie, J. chem. Soc. [London] 79, 1000 [1901].

²⁴⁾ Dargestellt von Dr. G. Laber. Vergl. A. Riebel, Dissertat., Karlsruhe 1955.

²⁵⁾ W. Hückel u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 474, 121 [1929]; 505, 274 [1933].

²⁶⁾ Helv. chim. Acta 34, 959 [1951].

Durchführung der Ozonisierungen

Die Ozonisierungen wurden in der üblichen, schon mehrfach beschriebenen Weise mit einem 4–5-proz. Ozon ausgeführt. Pentan und Hexan wurden mit rauchender Schwefelsäure durchgeschüttelt, gut gewaschen und über Diphosphorpentoxid getrocknet. Das gleiche Mittel diente zum Trocknen des einer Bombe entnommenen Methylchlorids. Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform wurden nur verwendet, wenn die Schwerlöslichkeit der Ausgangsstoffe diese erforderte. Sie haben den Nachteil, daß sie auch einen Teil der polymeren Ozonide lösen, so daß deren Abtrennung von den Monomeren schwieriger wird. — Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs erfolgte nach Blust und Lohaus⁸⁾.

Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind in Tafel 2 zusammengestellt. Ausführlicher seien als Beispiele nur die Ozonisierungen von Isostilben und Stilben sowie einige Ozonisierungen, die nicht zu Ozoniden führen, beschrieben.

Ozonisierung von Isostilben: 6.8 g Isostilben wurden in 100 ccm Hexan bei -70° innerhalb 3 Stdn. mit 26 l 2.5-proz. Ozon (80% d. Th.) behandelt. Der größte Teil des Ozonids schied sich dabei kristallisiert ab; die Mutterlauge ergab nach dem Einengen bei Tiefkühlung weitere Mengen. Insgesamt wurden 3.1 g Rohprodukt vom Schmp. 68° gewonnen. Die letzten Mutterlaugen enthielten Benzaldehyd und Benzoesäure. Dagegen wurden weder polymere Produkte noch Dibenzal-diperoxyd gefunden. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol unter Nachwaschen mit eiskaltem Methanol wurden 2.6 g reines Ozonid vom Schmp. 73° gewonnen.

Ozonisierung von Stilben: Die Gewinnung des Ozonids aus Stilben ist schwieriger als die aus Isostilben; Stilben ist in Pentan und Hexan sehr schwer löslich, es wird von Ozon viel langsamer angegriffen, und die Löslichkeitsunterschiede zwischen Stilben und seinem Ozonid in Methanol sind nur gering, so daß die Reinigung recht verlustreich ist. Die Ausbeuten sind daher schlecht.

7.0 g Stilben wurden in 500 ccm Pentan gelöst und mit 35 l 3.2-proz. Ozon (130% d. Th.) behandelt. Die zunächst auf 0° gehaltene Lösung wurde während der Reaktion allmählich auf -40° gekühlt. Der ausgefallene Niederschlag (1.2 g = 12%) zeigte nach 7maligem Umkristallisieren aus Methanol den Schmp. $73-74^{\circ}$. Mit dem Ozonid aus Isostilben ergab sich keine Depression.

Unter scheinbar gleichen Bedingungen wurden auch Ozonidpräparate vom Schmp. 96° erhalten.

Während die Ozonisierung in Kohlenwasserstoffen auch bei Stilben keine polymeren Produkte und kein Dibenzal-diperoxyd ergab, verlief die Ozoneinwirkung in Chloroform als Lösungsmittel etwas anders²⁷⁾. 5.6 g Stilben wurden bei -55° in 150 ccm Chloroform mit 38 l 3.2-proz. Ozon behandelt (175% d. Th.). Die Lösung wurde auf 40 ccm eingengt und mit 200 ccm Petroläther versetzt. Es entstand ein Niederschlag, der nur zum geringen Teil in Methanol löslich war. Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol ergab 0.65 g = 17.2% Dibenzal-diperoxyd vom Schmp. 195° . Keine Schmp.-Depression mit einem authentischen Präparat vom Schmp. 202° .

Ozonisierung von Cycloocten: 2.2 g des durch Hydrierung von Cyclooctatetraen gewonnenen Kohlenwasserstoffs wurden in 300 ccm Cyclohexan bei 0° ozonisiert. Es schied sich ein farbloser, amorpher Niederschlag vom Erweichungspunkt $76-84^{\circ}$ aus, der annähernd die Zusammensetzung eines Ozonids zeigte, nach der in Benzol durchgeführten Molekulargewichtsbestimmung aber etwa vierfaches Molekulargewicht besitzt.

$(C_8H_{14}O_3)_4$ (632.8) Ber. C 60.74 H 8.91 O 30.35

Gef. C 59.01 H 8.49 O 32.3 Mol.-Gew. 634

Die Einheitlichkeit der Substanz, die sich in Chloroform gut löst, ist aber sehr fraglich. Das Filtrat des Niederschlags enthielt nur Spuren unumgesetzten Cyclooctens, aber kein flüchtiges Ozonid.

Bei der Ozonisierung von 3.3 g in 300 ccm *n*-Hexan wurden außer dem polymeren Ozonid etwa 50 mg (ca. 1%) eines flüchtigen Destillats isoliert. Es enthält zwar aktiven Sauerstoff, kann aber der Analyse nach kein monomeres Ozonid sein.

²⁷⁾ Vergl. C. S. Marvel, l. c.⁷⁾.

Tafel 2. Darstellung reiner monomerer Ozonide

Ausgangsstoff	Lösungs- mittel	g	com	Tem. °C	Ausb. an monomeren Ozonid % d. Th.	Sdp. °C (Torr)	Schmp. °C	Formel	Analyse C H O O(aktiv)	Brechungs- index, Dichte u. Mol.-Gew.	Bemer- kungen
Hexen-(1) ¹⁾	Hexan	2.5	30	-70	74	48.5 (13)		C ₆ H ₁₂ O ₃ (132.2)	Ber. 54.35 9.15 36.32 12.11 Gef. 54.13 9.69 36.3 11.5	n _D ²⁰ 1.4140 d ₄ ²⁰ 0.9959	
Hexen-(2) ²⁾	Methyl- chlorid	10.5	30	-70	30	38-39 (15)		C ₆ H ₁₂ O ₃ (132.2)	Ber. 54.35 9.15 36.32 12.11 Gef. 54.22 9.29 36.3 10.04	n _D ¹⁷ 1.4060 d ₄ ¹⁷ 0.985	
Hexen-(3) ³⁾	Pentan	10.0	60	-70	32	46.5 (26)		C ₆ H ₁₂ O ₃ (132.2)	Ber. 54.35 9.15 36.32 12.11 Gef. 54.35 9.25 36.5 8.0	n _D ²⁰ 1.4050 d ₄ ²⁰ 0.981	
2,2-Dimethyl-buten-(3) ⁴⁾	Methyl- chlorid	5.0	30	-70	55	45 (32)		C ₆ H ₁₂ O ₃ (132.2)	Ber. 54.35 9.15 36.32 12.11 (Gef. 54.98 9.26 36.1 9.15	n _D ²⁰ 1.4088 d ₄ ²⁰ 0.9854	
2,2,3-Trimethyl-buten-(3) ⁵⁾	Methyl- chlorid	7.7	30	-70	52	37 (11)	-2 bis -1	C ₇ H ₁₄ O ₃ (146.2)	Ber. 57.51 9.65 32.80 10.94 (Gef. 57.89 9.40 32.9 6.47	n _D ²⁰ 1.4177 d ₄ ²⁰ 0.9828	
Octen-(2) ⁶⁾	Methyl- chlorid	13	40	-70	20	33 (0.8)		C ₈ H ₁₆ O ₃ (160.2)	Ber. 59.37 10.07 29.96 9.99 Gef. 59.92 10.05 30.3 7.69	n _D ²⁰ 1.4166 d ₄ ²⁰ 0.9547	
Octen-(4) ⁷⁾	Methyl- chlorid	10.8	20	-70	41	45-46 (4)	-10	C ₈ H ₁₆ O ₃ (160.2)	Ber. 59.97 10.07 29.96 9.99 (Gef. 59.67 10.31 30.3 8.66	n _D ²⁰ 1.4145 d ₄ ²⁰ 0.946	
Methylen-cyclopentan ⁸⁾	Methyl- chlorid	20	40	-70	32	51 (14)		C ₈ H ₁₆ O ₃ (160.1)	Ber. 55.35 7.75 36.88 12.29 Gef. 55.50 7.68 36.6 7.73	n _D ²⁰ 1.4415 d ₄ ²⁰ 1.089	
Methylen-cyclohexan ⁹⁾	Hexan	5.0	50	-70	45	67-68 (14)		C ₇ H ₁₄ O ₃ (144.2)	Ber. 58.31 8.39 33.29 11.10 Gef. 57.50 7.65 35.1 5.86	n _D ²⁰ 1.4511	nicht ganz rein
Styrol	Pentan	3.0	100	-70	43	61-62 (0.8)	-15	C ₆ H ₈ O ₃ (162.1)	Ber. 63.15 5.30 31.55 10.51 (Gef. 63.73 5.26 31.2 7.92	n _D ²⁰ 1.4511 Mol.-Gew. 150	
Isostilben	Hexan	6.8	100	-70	42		73 bzw. 96 (a. Methanol-)	C ₁₁ H ₁₂ O ₃ (228.2)	Ber. 73.67 5.30 21.03 7.01 (Gef. 74.22 5.70 20.4 5.00	Mol.-Gew. 224	

Stilben	7.0	Pentan	500	0 bis —40	12	Reaktionsprodukt identisch mit dem von Isostilben			
1-Phenyl-cyclopenten-(1) ¹⁰⁾ ...	10.0	Hexan	250	—35	30	34 (a. Methanol)	C ₁₁ H ₁₂ O ₈ (192.2)	Ber. 68.73 6.39 24.97 8.33 Gef. 68.66 6.46 24.9 8.05	Mol.-Gew. 196
1,2-Diphenyl-cyclopenten-(1) ¹¹⁾	0.79	Hexan	80	—70	61	95 (a. Methanol)	C ₁₇ H ₁₈ O ₈ (266.3)	Ber. 76.10 6.01 18.89 6.30 Gef. 75.69 6.14 18.0 5.85	Mol.-Gew. 265
Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure- (1,2)-dimethylester ¹²⁾	2.5	Hexan	100	—40	82	43—44 (a. Methanol)	C ₉ H ₁₂ O ₇ (232.3)	Ber. 48.55 5.21 48.24 6.89 Gef. 47.07 5.75 47.4 6.72	Mol.-Gew. 225
1-Phenyl-inden ¹³⁾	5.9	Hexan	250	+10 bis —10	19	89 (a. Methanol)	C ₁₅ H ₁₂ O ₈ (240.2)	Ber. 74.99 5.03 19.98 6.66 Gef. 74.69 5.36 19.9 6.60	Mol.-Gew. 244
2-Phenyl-inden ¹⁴⁾	10.0	Hexan + Chloro- form	200 250	+20 bis —30	15	98 (a. Methanol)	C ₁₆ H ₁₂ O ₈ (240.2)	Ber. 74.99 5.03 19.98 6.66 Gef. 75.70 5.39 19.3 6.56	Mol.-Gew. 237
7,8-Diphenyl-acenaphthylen ¹⁵⁾ .	7.5	Hexan + Chloro- form	200 200	—30	64	156 (a. Methanol)	C ₂₁ H ₁₈ O ₈ (352.4)	Ber. 81.80 4.85 13.62 4.54 Gef. 81.99 4.98 13.6 4.51	Mol.-Gew. 349
Diphenyl-maleinimid ¹⁶⁾	0.64	Chloro- form	200	—50	91	130 (a. Chloroform/ Hexan)	C ₁₈ H ₁₄ O ₇ N (287.3)	Ber. 64.84 3.73 26.91 5.39 N 4.71 Gef. 64.32 4.34 26.3 5.15 N 5.05	Mol.-Gew. 319 Nadeln

¹⁾ R. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 193, 3057; Sdp. 63—64°, n_D^{20} 1.3889.

²⁾ H. van Riesegehem, Bull. Soc. chim. belges 39, 349 [1930]; Sdp. 63—67°; n_D^{20} 1.3935.

³⁾ *trans*-Form; K. N. Campbell u. L. T. Eby, J. Amer. chem. Soc. 63, 216, 2683 [1941]; Sdp. 66°, n_D^{20} 1.3952.

⁴⁾ W. Fomin u. N. Sochansky, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 244 [1913]; Sdp. 42 bis 44°; n_D^{20} 1.3782.

⁵⁾ R. C. Huston u. W. T. Barret, J. org. Chemistry 11, 687 [1946]; Sdp. 90—95°; n_D^{20} 1.4030.

⁶⁾ A. L. Henne u. K. W. Greenlee, J. Amer. chem. Soc. 65, 2020 [1943]; Sdp. 123 bis 134°, n_D^{20} 1.4129.

⁷⁾ *trans*-Form; Darst. l. c. 3); Sdp. 120—121°; n_D^{20} 1.4126.

⁸⁾ R. T. Arnold, R. W. Amidon u. R. M. Dodson, J. Amer. chem. Soc. 72, 2872 [1950]; Sdp. 74—75°; n_D^{20} 1.4359.

⁹⁾ A. I. Vogel, J. chem. Soc. [London] 1936, 1323; Sdp. 105—108°, n_D^{20} 1.4501.

¹⁰⁾ E. Bauer, Ann. Chimie [9] 1, 367 [1914]; Sdp.-11 109°, Schmp. 23°

¹¹⁾ Darstellung siehe Versuchsbericht.

¹²⁾ Aus Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1,2) (S. C. Sen-Gupta, J. Indian chem. Soc. 17, 183 [1940]) mit Diazomethan; Sdp.-12 122—123°.

¹³⁾ F. Mayer u. A. Sieglitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 1387 [1921]; J. v. Braun, ebenda 56, 1659 [1917]; Sdp.-13 153—154°; Schmp. 23°.

¹⁴⁾ J. v. Braun u. G. Mans, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1059 [1929]; Schmp. 167. 5.

¹⁵⁾ G. Wittig u. K. Henkel, Liebigs Ann. Chem. 542, 130 [1939].

¹⁶⁾ C. L. Reimer, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 742 [1880]; Schmp. 213°.

Ozonisierung von Methylen-cyclobutan: 4.8 g des Kohlenwasserstoffs²⁸⁾ (Sdp. 42°, n_D^{20} 1.4135, vielleicht etwas mit dem isomeren Methyl-cyclobuten verunreinigt) wurden in 30 ccm Pentan bei -70° ozonisiert²⁹⁾. Nach dem Herausnehmen aus dem Kältebad erfolgte bei etwa -20° eine heftige Explosion. Wahrscheinlich sind sirupöse, in Pentan unlösliche und daher polymere Ozonide, die sich während der Ozoneinwirkung abscheiden, an der Explosion schuld. Der Versuch wurde bisher nicht wiederholt.

Ozonisierung von $\Delta^{1,7}$ -Oktahydro-azulen³⁰⁾: 3.5 g Bicyclodecen wurden in 40 ccm Hexan bei 0° ozonisiert. Dabei schied sich eine zähe farblose Masse ab. Nach Abgießen der Hexanschicht wurde der Sirup in heißem Methanol gelöst. Nach 1stdg. Aufbewahren im Eisschrank hatten sich 0.31 g farblose Kristalle abgeschieden. Schmp. nach zwei weiteren Kristallisationen aus Methanol 182–183°. Die Substanz setzt aus einer Natriumjodid-Eisessig-Lösung langsam Jod in Freiheit.

$C_{20}H_{32}O_6$ (368.5) Ber. C 65.19 H 8.75 O 26.06 Gef. C 65.28 H 8.85 O 26.0

Die Substanz ist offenbar das dimere Ketoperoxyd des Cyclodecandions-(1,5), zumal sie in jeder Hinsicht (auch im in Nujol aufgenommenen IR-Spektrum, das eine starke CO-Bande bei 5.93 μ zeigt) große Ähnlichkeit mit dem aus $\Delta^{9,10}$ -Oktalin gewonnenen¹²⁾ isomeren Cyclodecandion-(1,6)-peroxyd besitzt. Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ließ sich nicht durchführen, da die Substanz sich beim Schmp. des Camphers zersetzt und in Camphen oder Exalton nicht genügend löslich ist.

Die abgegossene Hexanschicht enthielt kein flüchtiges Ozonid.

Zersetzung des 2.2.3-Trimethyl-buten-(3)-ozonids

Das nach Tafel 2 erhaltene Ozonid ist wenig beständig. Schon nach einer Woche hatte sich polymerer Formaldehyd abgeschieden. Nach einigen Wochen wurde hiervon abfiltriert. Das Filtrat wurde destilliert. Das unter Normaldruck zwischen 95° und 107° Übergehende wurde auf Grund seines esterartigen Geruchs verseift. Neben Essigsäure (Kakodylreaktion) bildete sich ein Alkohol vom Sdp. 82–83°, vermutlich *tert.* Butanol.

Aus dem sirupösen Destillationsrückstand ließ sich durch Tiefkühlung ein Kristallinat gewinnen. Zweimal aus Methanol kristallisiert, dann einmal bei 11 Torr und einer Badtemperatur von 80–90° sublimiert, zeigte es den Schmp. 121°.

$C_{12}H_{24}O_4$ (232.3) Ber. C 62.04 H 10.41 O 27.55 Gef. C 62.33 H 10.21 O 27.8

Mol.-Gew. (kryoskop. nach Rast in Exalton) 227, 230

Der Beweis, daß es sich um das dimere Ketoperoxyd des Pinakolins handelt, wurde durch katalytische Hydrierung in Äthanol mit einem Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator zu Pinakolin geführt. Dieses wurde als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp 124° identifiziert. Das Peroxyd ist reibungsempfindlich, reagiert aber nur sehr langsam mit Natriumjodid in Eisessig. Es ist wahrscheinlich identisch mit einem aus Pinakon oder Pinakolin mit Wasserstoffperoxyd und 70-proz. Schwefelsäure erhaltenen Produkt, für das der Schmp. 124–125° angegeben wird³¹⁾.

²⁸⁾ J. D. Roberts u. Ch. W. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 [1949].

²⁹⁾ Vergl. auch J. M. Slobodin u. J. N. Schochor, C. 1952, 8050.

³⁰⁾ Ausgeführt von Dr. G. Laber.

³¹⁾ Monsanto Chemical Co. (H. A. Walter), Amer. Pat. 2591645 (1952) (C. 1953, 3158).