

RUDOLF CRIEGEE und GERHARD SCHRÖDER

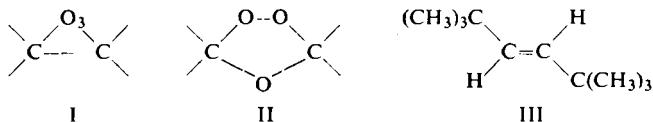
Ein kristallisiertes Primärozonid¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 23. November 1959)

Die Ozonisierung von *trans*-Di-tert.-butyl-äthylen liefert bei -75° ein Kristallisat, das sich bei etwas höherer Temperatur exotherm zum normalen Ozonid umlagert. Die Konstitution der instabilen Verbindung als Primärozonid wird u. a. durch Reduktion zum *racem.* Di-tert.-butyl-äthylenglykol bewiesen.

Das erste Einwirkungsprodukt von Ozon auf ungesättigte Verbindungen ist nach allgemeiner Ansicht ein als „Primärozonid“ (im Englischen „initial ozonide“²⁾) bezeichnetes Addukt der allgemeinen Formel I, in dem also noch eine C—C-Bindung der ursprünglichen Doppelbindung vorhanden ist. Die wahren, in vielen Fällen isolierten Ozonide (II) sind danach Sekundärprodukte, für deren Entstehung in den letzten Jahren ein plausibler Mechanismus vorgeschlagen wurde³⁾.



Es hat nicht an Versuchen zum Nachweis solcher Primärozonide gefehlt. Ihre schonende Reduktion sollte ein α -Diol mit dem unveränderten Kohlenstoffgerüst des Ausgangsolefins ergeben. R. PUMMERER und H. RICHTZENHAIN⁴⁾ insbesondere haben in einer sehr sorgfältigen Untersuchung frisch ozonisierte Lösungen von Olefinen sehr rasch und schonend reduziert, konnten jedoch in keinem Fall das gesuchte Diol auffinden.

Bei der zur Herstellung des normalen Ozonids vorgenommenen Ozonisierung von *trans*-Di-tert.-butyl-äthylen (III) in Pentan bei -75° beobachtete der eine von uns (SCH.) das Entstehen einer kristallinen Fällung. Wurde nach Beendigung der Ozonisierung das Kühlbad entfernt, so ging nach kurzer Zeit (etwa bei einer Temperatur von -60°) das Kristallisat in Lösung, wobei man aus einer Schlierenbildung und dem Aufwirbeln der Substanz auf eine erhebliche Wärmeentwicklung schließen konnte. Wurde jetzt wieder gekühlt, so blieb die Lösung klar. Ihre Aufarbeitung durch Abdampfen des Lösungsmittels und Vakuumdestillation ergab neben polymeren Anteilen das normale Ozonid vom Sdp._{0,3} 23° in einer Ausbeute von 58% d. Th. Die kristalline Fällung lässt sich in einer auf -75° gekühlten Nutsche absaugen. Die Mutterlauge besteht praktisch aus reinem Lösungsmittel. Der Niederschlag zersetzt

¹⁾ XI. Mitteil. über den Verlauf der Ozonspaltung. VIII. Mitteil.: R. CRIEGEE, A. KERCKOW und H. ZINKE, Chem. Ber. 88, 1878 [1955]. Als IX. und X. Mitteil. zählen: R. CRIEGEE, Rec. Chem. Progress 18, 111 [1957], und R. CRIEGEE, Advances in Chemistry Series 1959, 133.

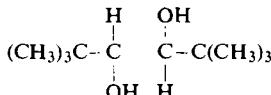
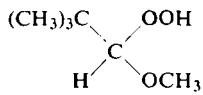
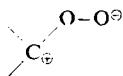
²⁾ PH. S. BAILEY, Chem. Reviews 58, 925 [1958].

³⁾ Siehe VIII. Mitteil.¹⁾ sowie I.c.²⁾. ⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 529, 33 [1937].

sich schon beim vorsichtigen Durchsaugen von (etwas wärmerer) Luft, wobei er sich unter Aufzischen verflüssigt. Vakuumdestillation der verflüssigten Substanz liefert wiederum das normale Ozonid neben polymeren Anteilen.

Die Vermutung, daß es sich bei der labilen Substanz um ein Primärozonid handele, ließ sich in verschiedener Weise bestätigen. Es gelang, auf kalorimetrischem Wege die Wärmetönung der Umlagerung einigermaßen exakt zu bestimmen. Die Werte liegen in Pentan bzw. in Äther bei 37 und 39 kcal pro Mol und stellen zweifellos Minimalwerte dar, da bereits vor Beginn der Messung ein gewisser, wenn auch kleiner Teil umgelagert gewesen sein dürfte. In halogenhaltigen Lösungsmitteln, in denen die Umlagerungsgeschwindigkeit größer sein sollte, wurden dementsprechend kleinere Wärmetönungen gemessen. Die Höhe der Reaktionswärme kann nur durch einen Oxydationsprozeß erklärt werden. Die Umwandlung eines Primärozonids in ein normales Ozonid ist aber nichts als eine intramolekulare Oxydation. Die von E. BRINER und E. DALLWIGK⁵⁾ gefundene Ozonisierungswärme von Stilben in Höhe von etwa 100 kcal darf man in erster Annäherung wohl zur Hälfte jeder der beiden Teilstufen, Bildung des Primärozonids und Umlagerung zum normalen Ozonid zuteilen, so daß der gefundene Wert in der Größenordnung der Erwartung entspricht.

Das zweite Argument zugunsten der Primärozonidstruktur ergibt sich aus dem Verhalten der labilen Substanz gegen Alkohole. Bekanntlich geben aliphatische Olefine bei der Ozonisierung in Methanol keine Ozonide, sondern Methoxy-hydroperoxyde, deren Entstehung durch eine Anlagerung von Methanol an ein peroxydisches Zwitterion (IV) gedeutet wurde⁶⁾. Das Zwitterion muß bei der Ozonisierung zeitlich vor dem Ozonid liegen, denn fertige Ozonide reagieren, wie an zahlreichen Beispielen geprüft wurde, unter den Bedingungen der Ozonisierung oder der Aufarbeitung nicht mit Methanol.



Ozonisiert man das Olefin III bei -75° in Methanol, so entsteht ebenfalls der kristalline Niederschlag. Er verschwindet wieder bei höherer Temperatur, aber die Aufarbeitung ergibt in diesem Fall das Methoxy-hydroperoxyd V in ausgezeichneter Ausbeute. Auch wenn man III in absol. Äther ozonisiert (worin das labile Produkt auch bei -75° löslich ist, so daß in diesem Fall kein Kristallisat beobachtet werden kann), dann bei derselben Temperatur Methanol zugibt und nun erwärmt und aufarbeitet, erhält man lediglich V. Das labile Produkt muß also unter milden Bedingungen in das Zwitterion (und Trimethylacetaldehyd, der tatsächlich gefunden wurde) zerfallen und kann daher kein wahres Ozonid sein. Man kann dazu zwei Gegenversuche machen: 1. Ozonisierung von III in Äther bei -75° , Erwärmen auf Raumtemperatur, erneutes Abkühlen auf -75° , Zugabe von Methanol, Erwärmen und Aufarbeiten:

⁵⁾ Helv. chim. Acta **40**, 1978 [1957].

⁶⁾ R. CRIEGEE und G. LOHAUS, Liebigs Ann. Chem. **583**, 6 [1953].

Das Ergebnis ist polymeres Peroxyd. 2. Ozonisierung des *cis*-Isomeren von III bei -75° , Zugabe von Methanol, Erwärmen und Aufarbeiten: Hier entsteht nur monomeres Ozonid. Der letzte Versuch zeigt gleichzeitig, daß das *cis*-Isomere unter den gleichen Bedingungen kein „labiles Produkt“ liefert. Schließlich erbringt auch folgende Reaktionsfolge einen Beweis dafür, daß das „labile Produkt“ selber nicht über ein Zwitterion entstanden sein kann. Ozonisieren von III in Äther bei Gegenwart von Äthanol, dann Zugabe von Methanol, Erwärmen und Aufarbeiten liefert ein durch Umkristallisieren trennbares Gemisch von Äthoxy- und Methoxy-hydroperoxyd, während ein Zwitterion, das zeitlich vor dem „labilen Produkt“ läge, nur Äthoxy-hydroperoxyd hätte geben dürfen. Die fertige Äthoxyverbindung setzt sich selbst bei Raumtemperatur nicht mit Methanol zur Methoxyverbindung um.

Der beste Beweis für das Vorliegen eines Primärozonids würde seine Reduktion zu einem α -Diol sein. Da wir vom *trans*-Olefin ausgingen, die Addition von Ozon eine *cis*-Addition sein sollte und bei der Reduktion zum Diol keine Änderung an den beiden C—O-Bindungen erfolgen konnte, war als Reaktionsprodukt das *racemische* Diol zu erwarten.

Wir stellten das *racem.* Di-tert.-butyl-äthylenglykol (VI) aus dem *trans*-Olefin III mit Osmiumtetroxyd und aus dem *cis*-Olefin mit Perameisensäure dar; beide Präparate schmelzen bei $125-126^\circ$. Das isomere *meso*-Diol konnte nur aus dem *cis*-Olefin mit Osmiumtetroxyd gewonnen werden, während die Darstellung aus dem *trans*-Olefin mit Perameisensäure mißlang; es schmilzt bei $121-122^\circ$. Die Konfiguration der beiden Diole folgt außer aus ihrer Darstellungsweise aus ihren IR-Spektren. Während das *meso*-Diol entsprechend seiner bevorzugten *trans*-Konstellation nur die Bande einer freien OH-Gruppe bei 2.74μ ($3650/\text{cm}$) zeigt, sind im Spektrum des *racem.* Diols zwei Banden bei $3650/\text{cm}$ und bei $3559/\text{cm}$ vorhanden, von denen die letztere einer intramolekularen H-Brücke zuzuordnen ist. Das *meso*-Diol wird von Bleitetraacetat in Eisessig nur äußerst langsam gespalten ($k_{50} 0.05$), während das *racem.* Diol mit weitgehend *cis*-fixierten OH-Gruppen die Konstante $k_{20} = 760$ besitzt.

In der Literatur ist dreimal ein Di-tert.-butyl-äthylenglykol beschrieben. L. TISSIER⁷⁾ erhielt bei der Reduktion von Trimethylacetaldehyd mit Na eine Verbindung vom Schmp. $83-84^\circ$, die er für eines der Diole hielt. Die Verbindung scheint aber mit dem entsprechenden Acyloin identisch zu sein, das W. JEGOROWA⁸⁾ aus tert. Butyl-magnesiumchlorid mit CO erhalten hat. Die weitere Reduktion dieses Acyloins lieferte eine Verbindung vom Schmp. $125-127^\circ$, die mit unserem *racem.* Diol identisch zu sein scheint. Ein isomeres, aber mit Fragezeichen versehenes Diol (Schmp. $90-92^\circ$) gewann dieselbe Autorin als Nebenprodukt bei der Reaktion von Oxalester mit tert.-Butyl-magnesiumchlorid⁹⁾.

Die Schwierigkeit bei allen Reduktionsversuchen liegt in der thermischen Labilität des Ozonisierungsproduktes. Es war daher notwendig, solche Reduktionsmittel zu verwenden, die noch bei -75° wirksam waren; andererseits durfte die hohe Wärmeeinwirkung der Reduktion nicht zu einer auch nur lokalen Erwärmung der Reaktionsmischung führen. Es wurde daher die im Versuchsteil beschriebene Apparatur entwickelt, die es gestattete, die bei -75° ozonisierte Lösung langsam zu der auf der

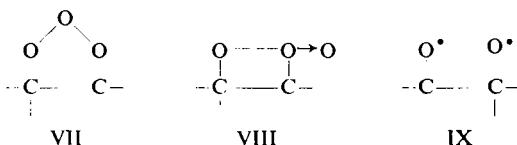
⁷⁾ Ann. Chimie [6] **29**, 341 [1893].

⁸⁾ J. russ. physik.-chem. Ges. **46**, 1319 [1914]; C. **1915** I, 1055.

⁹⁾ J. russ. physik.-chem. Ges. **41**, 1454 [1909]; C. **1910** I, 1003.

gleichen Temperatur befindlichen Lösung oder Suspension des Reduktionsmittels unter Rühren zutropfen zu lassen.

Erschwerend kam hinzu, daß über die Konstitution des eventuellen Primärozonids und über die Art des Angriffs seitens des Reduktionsmittels keine Vorhersagen möglich waren. Sowohl beim Vorliegen eines 1.2.3-Trioxolanringes (VII) wie bei Annahme des früher¹⁰⁾ von H. STAUDINGER vorgeschlagenen Vierringes (VIII) war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß das Reduktionsmittel ein Sauerstoffatom (bei VII das mittlere, bei VIII das semipolar gebundene) unter Bildung eines 1.4-Di-radikals (IX) oder eines entsprechenden Zwitterions entfernen und durch dessen spontanen Zerfall¹¹⁾ zwei Moll. Trimethylacetaldehyd bzw. als weiteres Reduktionsprodukt Neopentylalkohol liefern würde. Es wurden daher solche Reduktionsmittel vermieden, die wie Triphenylphosphin¹²⁾ organischen Verbindungen ein Sauerstoffatom entziehen können.



Ohne Erfolg wurden folgende Reduktionsmittel versucht: Lithiumaluminiumhydrid in Pentan oder in Äther, auch bei -100° , Lithium- und Natriumborhydrid, Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Ascorbinsäure und Wasserstoff in Gegenwart von Palladium. In allen Fällen entstanden als einzige identifizierte Reaktionsprodukte Neopentylalkohol oder Trimethylacetaldehyd; lediglich in den Versuchen mit Lithiumalanat entstand in einigen Fällen in einer Ausbeute von weniger als 1% *meso*-Diol, dessen Herkunft jedoch nicht geklärt werden konnte.

Einen ganz anderen Verlauf nahm die Reduktion mit einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak. Neben kleinen Mengen von Neopentylalkohol wurden 70% an fast reinem *racem.* Diol gewonnen. Indessen ist dieses Ergebnis für die Struktur des labilen Ozonids nicht so überzeugend, wie es auf den ersten Blick scheint. Wurde nämlich das bei -75° ozonisierte *trans*-Olefin erst auf Raumtemperatur erwärmt, dann wieder tiefgekühlt und mit Natrium in Ammoniak reduziert, so entstand -- obwohl kein Primärozonid mehr vorhanden gewesen sein konnte -- ebenfalls das Diol VI, wenn auch nur in einer Ausbeute von 10–15% (neben viel Neopentylalkohol). Das gleiche war der Fall bei der entsprechenden Reduktion des reinen, isolierten Ozonids aus III sowie bei der Reduktion eines Ozonisierungsatzes aus dem *cis*-Olefin. Schließlich zeigte sich, daß auch Trimethylacetaldehyd unter unseren Bedingungen in ähnlicher Ausbeute zum *racem.* Diol reduziert wird. Es findet eine kondensierende Reduktion statt, wie sie sonst nur bei Ketonen und bei α,β -ungesättigten Aldehyden bekannt ist¹³⁾.

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1088 [1925]; vgl. E. ERDMANN, J. prakt. Chem. [2] **85**, 78 [1912].

¹¹⁾ R. CRIEGEE, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 665 [1935].

¹²⁾ L. HORNER und W. JURGELEIT, Liebigs Ann. Chem. **591**, 138 [1955].

¹³⁾ Vgl. aber I.c.⁷⁾ und ⁸⁾. Es ist möglich, daß das Diol durch Reduktion des durch Kondensation gebildeten Acyloins zustande gekommen ist.

Wenn auch ein Vergleich der Ausbeuten an Diol – 70% aus dem Primärozonid, 10–15% in allen anderen Fällen – dafür sprach, daß im ersten Fall höchstens ein kleiner Teil des gefundenen Diols aus einem normalen Ozonid entstanden sein konnte, so schien es doch erwünscht, andere Reduktionsmittel zu finden, die keine dimerisierende Reduktion des Trimethylacetaldehyds bewirken konnten. Mit Raney-Nickel und Wasserstoff entstand das *racem.* Diol in 5% Ausbeute, mit Methylmagnesiumbromid mit 8% und mit dem als stärker reduzierend bekannten Isopropylmagnesiumbromid in 60% Roh- und 35% Reinausbeute. In allen diesen Fällen konnte weder aus dem vor der Reduktion erwärmten Versuchsansatz, noch aus dem isolierten normalen Ozonid, noch aus ozonisiertem *cis*-Olefin, noch aus Trimethylacetaldehyd auch nur Spuren eines Diols isoliert werden.

Auf Grund dieser Experimente schließen wir, daß unser labiles Ozonisierungsprodukt in der Tat ein „Primärozonid“ mit einer intakten C–C-Bindung zwischen beiden Molekülhälften ist. Die Versuche erlauben jedoch keine Entscheidung zwischen den spezielleren Formulierungen VII und VIII. „Gefühlsmäßig“ geben wir der Fünfringformel den Vorzug. Physikalische Methoden werden nur mit relativ großem apparativem Aufwand anwendbar sein und in vielen Fällen deswegen keine eindeutigen Aussagen erlauben, weil keine Vergleichssubstanzen zu VII und VIII bekannt sind.

Auch über die Frage, warum gerade bei *trans*-Di-tert.-butyl-äthylen ein Primärozonid gefaßt werden kann, kann noch nichts gesagt werden. Sicher ist es nicht nur sein gutes Kristallisierungsvermögen. Der Nachweis des Primärozonids ist ja auf den drei Wegen – Wärmetönung, Verhalten gegen Methanol und Reduktion – auch in Lösung möglich. Eine Prüfung einer Reihe verwandter Olefine auf das Entstehen eines Primärozonids nach einer dieser Methoden führte bislang nur zu negativen Resultaten.

Die Untersuchung wurde durch Mittel der RESEARCH CORPORATION, New York, durch die Überlassung eines Ozonisators seitens der WELSBACH CORPORATION, Philadelphia, sowie durch großzügige Sachbeihilfen der deutschen Großindustrie unterstützt. Ihnen allen sei herzlich gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von *cis*- und *trans*-Di-tert.-butyl-äthylen

1. *cis*-Olefin: Darstellung aus Di-tert.-butyl-acetylen¹⁴⁾ durch Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel nach G. F. HENNION und T. F. BANIGAN JR.¹⁴⁾; Sdp. 144–144.6°, n_D^{20} : 1.4271, Ausbeute 48% d. Th. Im Vorlauf ließ sich eine Fraktion vom Sdp. 125–130° isolieren (1 g = 4%), die nach ihrem IR-Spektrum im wesentlichen aus dem *trans*-Olefin bestand.

2. *trans*-Olefin: Da Versuche zur Reduktion von Di-tert.-butyl-acetylen mit Natrium in flüssigem Ammoniak im Einklang mit den Angaben obiger Autoren¹⁴⁾ nicht zum Erfolg führten, wurde die Reduktion im Autoklaven bei 60–70° durchgeführt. In einem zylindrischen, reagenzglasartigen Gefäß wurden 8 g Natrium in 200 ccm flüssigem Ammoniak gelöst. Dazu gab man 15 g des Acetylens, das sich sofort kristallin abschied. Nun wurde das Gefäß aufrecht in einen mit Eis/Kochsalz vorgekühlten Autoklaven gestellt. Nach dem Ver-

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **68**, 1203 [1946].

schließen heizte man auf 60–70°, befestigte den Autoklaven aufrecht auf eine Schüttelvorrichtung und schüttelte gelinde bei dieser Temperatur 60 Std. lang. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde das Ammoniak über ein Nadelventil langsam abgelassen (Dauer 24 Std.). Nun wurde der Autoklav geöffnet und der hellgraue Inhalt mit Äther extrahiert. Die neutralisierte und getrocknete Ätherlösung hinterließ eine Flüssigkeit, die bei der Fraktionierung über eine Drehbandkolonne 8.9 g (60 %) des *trans*-Olefins ergab. Sdp. 124.6–125.2°, Schmp. –6 bis –5°, n_D^{20} : 1.4131 (Lit.¹⁵⁾: Sdp. 125.013°, Schmp. –4.75°, n_D^{20} : 1.41148). Auch Analyse und IR-Spektrum stimmten mit der Erwartung überein^{15a)}.

Allgemeine Ozonisierungsbedingungen

Als Ozonisierungsgefäß diente ein großes, mit Normalschliff 29 versehenes Reagenzglas mit einem zum Ein- und Ableiten des Ozons versehenen Schliffaufsatz. Je nachdem, ob ein Niederschlag zu erwarten war oder nicht, war das Gaseinleitungsrohr unten offen oder mit einer Gasfritte versehen.

Das Ozon wurde entweder einem aus 10 Berthelot-Röhren bestehenden Gerät der Demag-Elektrometallurgie GmbH. oder einem Gerät der Welsbach Corporation, Philadelphia, entnommen. Als Gasquelle diente trockener Bombensauerstoff. Der Ozongehalt lag immer zwischen 2 und 4 Vol. %. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 25–30 l/Stde.

Nahezu alle Ozonisierungen wurden bei –75° ausgeführt. Der Endpunkt der Reaktion ließ sich an einer Blaufärbung des Lösungsmittels erkennen, die je nach dem Lösungsmittel verschieden intensiv war. Nach Beendigung der Ozonisierungen wurde solange ein Sauerstoff- oder Stickstoffstrom durchgeleitet, bis eine nachgeschaltete Kaliumjodidlösung nicht mehr gefärbt wurde.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden folgendermaßen gereinigt: *n-Pantan* durch Waschen mit rauchender Schwefelsäure, Wasser und Natronlauge, Trocknen über P_2O_5 und Destillieren. Äther durch Trocknen über P_2O_5 und Destillieren. *Methylenchlorid*: Waschen mit Natriumcarbonat, Trocknen über Calciumchlorid und Destillation. *Essigester*: Kochen mit Acetanhydrid unter Rückfluß, Destillieren, Waschen mit Wasser, Trocknen über Calciumchlorid, Destillieren. *Methanol*: Behandeln mit Magnesiumspänen, dann Destillieren.

Zur Reinigung der Reaktionsprodukte wurde meist eine sog. „Zinke-Apparatur“¹⁶⁾ verwendet.

Ozonisierung von *trans*-Di-tert.-butyl-äthylen¹⁷⁾

In *Pantan*: 3.97 g des Olefins in 100 ccm Pentan wurden bei –75° ozonisiert. Dabei bildete sich ein kräftiger, voluminös-kristalliner Niederschlag. Nach 24 stdg. Aufbewahren bei der gleichen Temperatur waren die Kristalle verschwunden. Man erwärme auf Raumtemperatur und destillierte das Lösungsmittel im schwachen Vak. ab. Der Rückstand lieferte, i. Hochvak. destilliert, 3.1 g monomeres Ozonid vom Sdp._{0,3} 23°. Schmp. –16 bis –10°, n_D^{20} : 1.4145.

$C_{10}H_{20}O_3$ (188.3) Ber. C 63.79 H 10.70 O 25.49 Gef. C 63.72 H 10.96 O 25.3

Als Rückstand blieben 0.93 g polymeres Peroxyd oder Ozonid. Das monomere Ozonid ließ sich aus seiner Methanolösung durch Kühlen auf –75° und Zentrifugieren in stern-

¹⁵⁾ F. L. HOWARD und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **68**, 2121 [1946]; vgl. auch V. R. SKVARCHENKO, C. A. **47**, 9895 g [1953].

^{15a)} *Anm. b. d. Korr.*: Neuerdings wurde das *trans*-Olefin auch durch Kochen des *cis*-Isomeren über Palladium auf Aluminiumoxyd dargestellt. W. H. PUTERBAUGH und M. S. NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1611 [1959].

¹⁶⁾ R. CRIEGEE, G. BLUST und G. LOHAUS, Liebigs Ann. Chem. **583**, 1 [1953] (Abbild. dort auf S. 5).

¹⁷⁾ Über die Gewinnung des Ozonids aus dem *cis*-Isomeren und über den Vergleich der beiden Ozonide soll gesondert berichtet werden.

förmig angeordneten Nadeln gewinnen. Der Schmp. blieb jedoch unverändert, der Brechungsindex war auf 1.4147 gestiegen.

In Äther: Unter gleichen Bedingungen der Reaktion und der Aufarbeitung wurden aus 1.43 g *trans-Olefin* 0.68 g peroxydischer Rückstand erhalten. Aus dem abdestillierten Äther konnten 1.8 g *Trimethylacetaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. 207–209° gewonnen werden. Ein Ozonid konnte nicht isoliert werden.

In Methylchlorid oder Essigester: Auch in diesen Versuchen gelang die Isolierung von Ozonid nicht. Im Gegensatz zu dem Versuch in Äther konnte auch kein Trimethylacetaldehyd nachgewiesen werden.

In Methanol: 3.5 g *trans-Olefin* wurden in 100 ccm absol. Methanol gelöst. Beim Abkühlen auf –75° schied sich der Kohlenwasserstoff teilweise kristallin aus, ging aber im Verlauf der Ozonisierung wieder in Lösung. Dafür bildete sich ein neuer, voluminös-kristalliner Niederschlag. Entfernte man nach Beendigung der Ozonisierung das Kältebad, so ging der Niederschlag bald unter Schlierenbildung und hörbarem Knistern in Lösung. Erneutes Abkühlen auf –75° führte zu keiner Abscheidung einer Festsubstanz. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur setzte man Wasser und Äther zu, trennte die Schichten, wusch die Ätherschicht mit Wasser und Natriumcarbonatlösung und isolierte das Reaktionsprodukt durch Destillation. Erhalten wurden 2.5 g der *Methoxy-hydroperoxy-Verbindung V*, Sdp._{0,9} 47°, Schmp. 37–38° (aus Pentan).

$C_6H_{14}O_3$ (134.2) Ber. C 53.70 H 10.51 O 35.77 O, aktiv 11.9
Gef. C 54.29 H 10.57 O 35.3 O, aktiv 11.7

Die Substanz, die unter gleichen Bedingungen auch aus dem *cis-Olefin* mit ähnlicher Ausbeute erhalten werden kann, gibt mit Bleitetraacetat einen starken Test auf Hydroperoxyd. Die Reduktion mit Natriumjodid in Eisessig ergab Trimethylacetaldehyd, der als 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 208° identifiziert werden konnte.

Aus dem bei der Isolierung von V abdestillierten Lösungsmittel konnten 3.5 g des gleichen Hydrazons gewonnen werden, die aus dem Trimethylacetaldehyd stammen, der als zweites Spaltstück aus dem Olefin entstanden ist.

In Äthanol: 2.79 g *trans-Olefin* in einer Mischung aus je 70 ccm Äther und Alkohol wurden bei –75° bis zur Blaufärbung der Lösung ozonisiert. Es entstand keine Fällung. Die Aufarbeitung ergab 2.1 g der *Äthoxy-hydroperoxy-Verbindung* (analog V) vom Sdp._{0,25} 38° und Schmp. 18–19° (aus Pentan).

$C_7H_{16}O_3$ (148.2) Ber. C 56.73 H 10.88 O 32.39 O, aktiv 10.08
Gef. C 56.75 H 11.00 O 32.2 O, aktiv 9.92

Das chemische Verhalten der Verbindung war dasselbe wie das der Methoxyverbindung. Das isomere *cis-Olefin* lieferte unter gleichen Bedingungen in gleicher Ausbeute dieselbe Verbindung.

Primärozonid des *trans-Di-tert.-butyl-äthylens*

Versuche zur Isolierung in Substanz: 2 g des *trans-Oleins* wurden in 100 ccm Pentan bei –75° ozonisiert. Unmittelbar anschließend wurde durch eine mit Trockeneis gekühlte Glassinternutsche abgesaugt. Nach dem völligen Absaugen des Lösungsmittels waren die Kristalle nur einige Sekunden haltbar; dann verflüssigten sie sich unter Aufzischen.

In einem zweiten Ansatz mit gleichen Mengen wurde die Mutterlauge aus dem Ozonierungsgefäß mit einer kleinen Tauchfritte möglichst weitgehend entfernt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Fritte sich nicht im Kristallbrei festsaugt, da andernfalls beim Herausziehen der Nutsche Explosion erfolgen kann. Die Kristalle haften am Boden und an den

Wänden des Gefäßes. Sie wurden mit 100 ccm frischem, auf -75° gekühltem Pentan versetzt. Man brachte langsam auf Raumtemperatur und arbeitete in der früher beschriebenen Weise auf. Gefunden wurden monomeres und polymeres Ozonid im ungefähren Verhältnis 3 : 2. Das monomere Ozonid hatte dieselben Eigenschaften und das gleiche Spektrum wie dasjenige, das ohne Entfernung der Pentanmutterlauge gewonnen worden war. Die erste Pentanmutterlauge enthielt kein flüchtiges Ozonid, sondern nur eine ganz geringe Menge eines peroxydischen, polymeren Rückstandes.

Messung der Wärmetönung der Umwandlung des Primärozonids¹⁸⁾

Zu den Versuchen diente ein anisotropes Flüssigkeitskalorimeter der Firma Janke & Kunkel, Köln, das einen Deckel aus zwei durch Filz getrennten Schichten von Pertinax enthielt, durch den ein Rührer, ein Beckmann-Thermometer, Zuleitungen für einen elektrischen Widerstand und das Ozonisierungsgefäß geführt wurden. Das Kalorimetergefäß wurde mit ca. 2.5 l Methanol gefüllt und die Wärmekapazität des Kalorimeters auf elektrischem Wege zu 1246 cal/ $^{\circ}\text{C}$ bestimmt.

Das Prinzip der Messung war folgendes:

In das Kalorimeter wurde das in einem Dewar mit CH_3OH und CO_2 gekühlte Ozonisierungsgefäß eingeführt. Mit einem Ozonisierungsansatz wurden stets zwei Meßreihen im Kalorimeter durchgeführt (Meßreihe I und Meßreihe II).

In der Meßreihe I wurde die Temperaturdifferenz erfaßt, die sich ergab aus der Temperatur des Kalorimeters vor dem Einführen des im Dewar mit CH_3OH und CO_2 gekühlten Ozonisierungsgefäßes und der bei dieser tiefen Temperatur ozonisierten Lösung von *trans*-Di-tert.-butyl-äthylen und der Temperatur des Kalorimeters nach dem Einführen des Ozonisierungsgefäßes.

Die Meßreihe I umschloß die eigentliche Umlagerungsreaktion des Primärozonids. Die Temperatur der ca. 2.5 l CH_3OH im Kalorimeter lag im Bereich der Raumtemperatur. Während der Meßreihe I sank die Temperatur im Kalorimeter um ca. 2° ab. Die Temperaturen wurden exakt mit einem Beckmann-Thermometer bestimmt (Ablesegenauigkeit: 10^{-2} , die dritte Dezimale wurde geschätzt).

In der Meßreihe II wurde die Temperaturdifferenz erfaßt, die sich ergab aus der Temperatur des Kalorimeters vor dem Einführen des im Dewar mit CH_3OH und CO_2 wiedergekühlten Ozonisierungsgefäßes mit der Lösung des jetzt umgelagerten Primärozonids und der Temperatur, nachdem das Ozonisierungsgefäß eine bestimmte Zeit — auf alle Fälle genau solange wie in der jeweiligen Meßreihe I — im Kalorimeter verweilt hatte.

Während der Meßreihe II sank die Temperatur im Kalorimeter um ca. 2.5° , jedenfalls um einen etwas höheren Temperaturwert als in der Meßreihe I. Das entspricht den Erwartungen, da die in der Meßreihe I erfaßte Umlagerungsreaktion exotherm ist, somit die Abkühlung des CH_3OH -Volumens im Kalorimeter nicht so groß ist wie in der Meßreihe II.

Bei dem Meßreihenpaar I und II ist es wichtig, stets unter *streng* vergleichbaren Bedingungen zu arbeiten. Das hat den Vorteil, daß sich apparative Meßfehler herauskom pensieren. Um zu gewährleisten, daß das Ozonisierungsgefäß in den Dewar und in das Kalorimetergefäß stets in gleicher Höhe eintauchte, waren in angemessener Höhe auf dem Durchmesser des Glasgefäßes zwei geeignete Marken angebracht. Es ist wohl überflüssig zu erwähnen, daß vor und nach jeder Meßreihe der Temperaturgang des Kalorimeters kontrolliert wurde. Damit waren willkürliche Temperatursprünge während einer Meßreihe ausgeschlossen.

¹⁸⁾ Einzelheiten siehe Dissertation G. SCHRÖDER, Techn. Hochschule Karlsruhe 1959.

Die Formel, nach der die endgültige Größe der Wärmetönung in kcal/Mol berechnet wurde, lautete:

$$(t_{II} - t_{I}) \cdot C \cdot \frac{MG}{\text{Olefin in g}} = \text{kcal/Mol}$$

$$\begin{array}{ll} t_{II} = \text{Temperaturdifferenz Meßreihe II,} & \text{Beispiel: } 2.551^\circ \\ t_{I} = \text{Temperaturdifferenz Meßreihe I,} & \text{Beispiel: } 2.218^\circ \\ C = \text{Wärmekapazität des Kalorimeters,} & 1246 \text{ cal/l}^\circ \\ MG = \text{Molekulargewicht des Olefins,} & , \quad 140.26 \\ \text{Olefin in g,} & \text{Beispiel: } 1.496 \text{ g} \end{array}$$

$$0.333 \cdot 1246 \cdot \frac{140.20}{1.496} = 38.9 \text{ kcal/Mol}$$

140.20
1.496 gibt die reziproke Molmenge an; es ist gleichgültig, ob Olefin (wie im Beispiel) oder Ozonid eingehen.

Reaktion des Primärozonids mit Alkoholen

Als Reaktionsgefäß diente ein Zylinder, in dessen Normalschliff NS 29 ein Aufsatz angebracht war, der einen KPG-Hohlschlifführer mit Einleitungsstutzen sowie zwei Normalschliffe NS 14.5 zur Aufnahme eines Tropftrichters und eines Calciumchloridröhrchens enthielt. Darin wurden folgende Versuche durchgeführt:

1. Ozonisierung von 1.4 g *trans-Olefin* in 80 ccm Äther bei -75° . Unmittelbar nach Beendigung der Ozonisierung ließ man bei -75° langsam unter ständigem Rühren 50 ccm gekühltes *Methanol* zutropfen. Man entfernte das Dewar-Gefäß und ließ die Lösung unter weiterem Rühren auf Raumtemperatur kommen. Das i. Vak. abgezogene Lösungsmittelgemisch enthielt auf Grund seiner Reaktion mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin beträchtliche Mengen an Trimethylacetaldehyd. Der Rückstand siedete unter 0.08 Torr bei 30° und erwies sich durch sein IR-Spektrum als (schwach verunreinigtes) *Methoxy-hydroperoxyd V*.

2. Die bei -75° ozonierte Lösung von 0.7 g *trans-Olefin* in 40 ccm Äther wurde auf Raumtemperatur gebracht, erneut auf -75° abgekühlt, mit 50 ccm *Methanol* versetzt und wie oben aufgearbeitet. Das abdestillierte Lösungsmittelgemisch enthielt keinen Trimethylacetaldehyd und aus dem Rückstand konnte weder durch Destillation V erhalten werden, noch ließ sich im IR-Spektrum die Anwesenheit von V erkennen. Das Hauptreaktionsprodukt war nichtflüchtiges polymeres Ozonid.

3. Bei der Ozonisierung des *cis-Oleins* nach 1. konnte kein Trimethylacetaldehyd nachgewiesen werden. Isoliert wurde das (durch eine Carbonylverbindung schwach verunreinigte) Ozonid des *cis-Olefins* mit dem Sdp._{0.4} 23–25°.

4. 1.4 g *trans-Olefin* wurden in einer Mischung von 50 ccm Äthanol und 70 ccm Äther bei -75° ozonisiert. Bei derselben Temperatur ließ man langsam 50 ccm *Methanol* zutropfen, brachte dann auf Raumtemperatur. Das abdestillierte Lösungsmittelgemisch enthielt reichlich Trimethylacetaldehyd, der Rückstand ließ sich bei 0.5–0.3 Torr bei 42–45° destillieren. Umkristallisieren aus tiefgekühltem Pentan ergab eine Fraktion, die nach Schmp. und IR-Spektrum mit dem *Methoxy-hydroperoxyd V* identisch war.

5. Zu einer Lösung von 0.53 g *Äthoxy-hydroperoxyd (analog V)* in 35 ccm Äther ließ man bei -75° unter Rühren 25 ccm *Methanol* tropfen und arbeitete wie unter 4. auf. Die Destillation lieferte 0.32 g einer Fraktion vom Sdp._{0.2} 35°, die nach dem IR-Spektrum reines Ausgangsmaterial war. Die *Methoxyverbindung V* ließ sich auch spektroskopisch nicht nachweisen. (Die Spektren der beiden Verbindungen zeigen im „finger print“-Gebiet deutliche Unterschiede.)

racem. 1,2-Di-tert.-butyl-äthylenglykol (2,2,5,5-Tetramethyl-hexandiol-(3,4)) (VI)

1. 0.65 g *trans*-Olefin in 8 ccm Äther und 1.5 ccm Pyridin wurden mit einer Lösung von 1.05 g OsO₄ in 8.5 ccm Äther versetzt. Unter Braunfärbung und Erwärmung erfolgte rasche Reaktion. Die Kristallisation des Adduktes begann im Kühlschrank nach 30 Min.; Ausb. 1.964 g. Die ganze Menge wurde in der nötigen Menge Methylenchlorid gelöst und dreimal je 1/2 Stde. mit je 20 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 3.2 g Mannit und 5 g KOH in 50 ccm Wasser geschüttelt. Die fast farblose Methylenchloridlösung ergab beim Eindampfen das *racem. Diol*. Ausbeute an sublimierter Verbindung 0.48 g. Schmp. 125–126° (aus Petroläther).

C₁₀H₂₂O₂ (174.3) Ber. C 68.91 H 12.72 O 18.35 Gef. C 68.48 H 12.62 O 18.8

2. Zu 3.0 g *cis*-Olefin in 14 g Ameisensäure ließ man bei 25° 3.2 g 30-proz. Perhydrol in dem Maße zutropfen, daß die Temperatur ungefähr konstant blieb. Am Schluß wurde dann noch 2 Stdn. auf 40° erwärmt. Dann gab man vorsichtig eine Lösung von 14 g NaOH in 28 ccm Wasser zu und erwärmte einige Zeit auf 60°. Extraktion dieser Lösung mit Methylenchlorid lieferte das *racem. Diol*, Schmp. 125–126° (aus Petroläther). Reinausbeute 1.0 g.

meso-1,2-Di-tert.-butyl-äthylenglykol (2,2,5,5-Tetramethyl-hexandiol-(3,4))

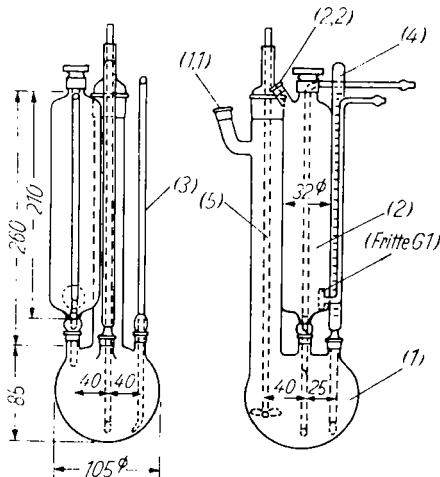
0.5 g *cis*-Olefin in 6 ccm Äther und 1.5 ccm Pyridin wurden mit einer Lösung von 0.85 g OsO₄ in 7 ccm Äther versetzt. Im Kühlschrank kristallisierten 1.607 g Addukt aus. Die Hydrolyse erfolgte wie beim *racem. Diol* und lieferte 0.43 g an sublimiertem *meso-Diol*. Schmp. 121–122° (aus Petroläther).

C₁₀H₂₂O₂ (174.3) Ber. C 68.91 H 12.72 O 18.35 Gef. C 69.59 H 12.77 O 17.7

Das *meso-Diol* ist in Eisessig viel schwerer löslich als das *racem. Diol*.

Reduktion des Primärozonids

1. *Allgemeine Versuchsbeschreibung:* Der Kolben 1 (Abbild.) enthielt stets die Reduktionslösung oder -suspension. In den modifizierten Dosierungstrichter (2) nach THIELERT (Nor-



Apparatur zur Reduktion
des Primärozonids
(Beschreibung im Text)

mag AG., Hofheim a. T.) wurde die ätherische Lösung des Olefins eingefüllt. Die Schliffstutzen 1.1 und 2.2 waren mit Calciumchloridröhren versehen. Der zum Gaseinleitungs-

rohr (3) gehörige Stutzen konnte bei Bedarf auch mit einem Schliffstopfen verschlossen werden. Die ganze Apparatur wurde nun vorsichtig in ein mit Trockeneis/Methanol auf -75° gekühltes, unversilbertes Dewar-Gefäß eingeführt. Sobald das Kältethermometer im Kolben -75° anzeigte, wurde der Dosierungstrichter 2 über die Fritte G 1 mit der Ozonleitung verbunden und solange Ozon in die Äther. Lösung des Olefins eingeleitet, bis eine schwache Blaufärbung zu erkennen war. Das überschüssige Ozon wurde durch einen Stickstoffstrom entfernt. In die mit dem KPG-Rührer (5) turbinierte Reduktionslösung ließ man nun so vorsichtig die ozonisierte Lösung eintropfen, daß keine Temperaturerhöhung eintrat. Die Tropfgeschwindigkeit ließ sich über eine Rändelschraube, die den eingeschlossenen Ventilsitz am Austritt des Tropftrichters steuerte, ausgezeichnet dosieren.

Nach Beendigung des Eintropfens wurde die Reaktionsmischung noch mehrere Std. gerührt. Dabei wurde kein Trockeneis mehr nachgefüllt, so daß die Temperatur langsam anstieg.

In einigen wenigen Versuchen wurde bei -100° gearbeitet. Dazu sprühte man aus einem Vorratsgefäß flüssige Luft unter Rühren auf das im Dewar-Gefäß befindliche, auf -75° vorgekühlte Methanol.

2. Reduktionsversuche

a) *LiAlH₄*: Ozonisierung von 1.0 g *trans*-Olefin in 80 ccm Äther, vorgelegt überschüssiges LiAlH₄ in Äthersuspension. Zersetzung mit 2*n* HCl. Die Destillation ergab 0.85 g *Neopentylalkohol*, Sdp.₁₉ 35°, Schmp. 45°. Unter 0.1 Torr sublimierten dann bei 92° Badtemperatur 14 mg vom unscharfen Schmp. 90°; die Substanz wurde an ihrem IR-Spektrum als *meso*-Diol erkannt. Versuche in Pentan als Lösungsmittel (bei denen das auskristallisierte Primärozonid leicht zu Verstopfungen im Tropftrichter führt) sowie Versuche in Äther bei -100° führten grundsätzlich zu gleichen Ergebnissen. Die Ausbeute an *Neopentylalkohol* litt durch seine relativ große Flüchtigkeit.

b) *Lithium-borhydrid*: Aus 0.70 g *trans*-Olefin in 80 ccm Äther wurden 0.45 g *Neopentylalkohol*, daneben 6 mg einer nicht identifizierten Substanz vom Schmp. 102–110° gewonnen.

c) *Natrium-borhydrid*: Die ozonisierte Äther. Lösung von 1 g *trans*-Olefin wurde zu der Lösung von 4 g NaBH₄ in flüssigem Ammoniak tropfenweise zugegeben. Ausbeute an *Neopentylalkohol* 0.7 g.

d) *Jodwasserstoff*: Die ozonisierte Ätherlösung von 1.4 g *trans*-Olefin wurde zu einer Äther. Lösung von überschüss. trockenem Jodwasserstoff in Äther gegeben. Die Aufarbeitung ergab neben unbeständigen jodhaltigen Fraktionen *Trimethylacetaldehyd*, der als 2,4-Dinitrophenylhydrazone (2.4 g) vom Schmp. 205–208° identifiziert werden konnte.

e) Bei einem in gleicher Weise (jedoch unter allen Vorsichtsmaßnahmen) durchgeführten Versuch mit *Phosphorwasserstoff* wurden 2.5 g *Trimethylacetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazone* vom Schmp. 205–208° gewonnen.

f) *Natrium in flüssigem Ammoniak*: Im Reaktionskolben der Apparatur löste man 4–5 g Natrium in 150 ccm flüssigem Ammoniak. Dazu ließ man unter Rühren die ozonisierte Lösung hinzutropfen. Nach Beendigung der Reaktion ließ man unter weiterem Rühren das Ammoniak bei -34° verdampfen. Den noch Natrium enthaltenden Rückstand zersetzte man vorsichtig mit feuchtem Äther. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte man in der Zinke-Apparatur. *Neopentylalkohol* siedete bei 30 Torr aus einem Bad von 100° und erstarnte am Kühlfinger. Das *racem. Diol* sublimierte danach bei 0.2 Torr und 110° Badtemperatur. Die Schm. beziehen sich auf das (durch nochmalige Sublimation leicht zu reinigende) Rohprodukt. Identifizierung erfolgte überall durch Spektrenvergleich.

1. 1 g *trans*-Olefin in 75 ccm Äther ergab neben wenig Neopentylalkohol 0.88 g *racem. Diol* vom Schmp. 121°.

2. Wie 1., nur wurde die ozonisierte Ätherlösung auf Raumtemperatur gebracht, erneut auf -75° abgekühlt und dann reduziert. Ausb. 0.1 g Neopentylalkohol und 0.12 g *racem. Diol* vom Schmp. 120°.

3. Wie 1., aber unter Verwendung des *cis*-Olefins. Neben wenig Neopentylalkohol wurden 0.18 g *racem. Diol* vom Schmp. 120° gewonnen.

4. 1.96 g Trimethylacetaldehyd in 70 ccm Äther ergaben bei der in gleicher Weise durchgeführten Reduktion 0.5 g *Neopentylalkohol* und 0.28 g *racem. Diol* vom Schmp. 120°.

g) *Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel*: 1.0 g *trans*-Olefin in 70 ccm Äther wurde nach der Ozonisierung unter Rühren langsam zu einer Suspension von Raney-Ni in Äther gegeben, die dauernd von Wasserstoff durchperlt wurde. Neben wenig Neopentylalkohol wurden 60 mg *racem. Diol* vom Schmp. 120-123° gewonnen.

Bei einem entsprechenden Versuch, in dem die ozonisierte Lösung vor der Reduktion auf Raumtemperatur gebracht und dann erneut abgekühlt wurde, entstand kein Diol. Ebenso wurde bei der gleichen Behandlung von Trimethylacetaldehyd kein Diol gefunden.

h) *Methylmagnesiumbromid*: Die Grignard-Lösung wurde stets in großem Überschuß angewandt und durch Filtrieren über Glaswolle von Magnesiumflittern befreit. Nach Beendigung der Versuche ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und kochte anschließend noch 10-20 Min. unter Rückfluß. Die Zersetzung geschah mit verd. Salzsäure.

1. 0.72 g *trans*-Olefin in 40 ccm Äther wurden nach der Ozonisierung tropfenweise zu einer Lösung von ca. 20 g *Methylmagnesiumbromid* in 150 ccm Äther gegeben. Die Aufarbeitung ergab 0.6 g *Methyl-tert.-butyl-carbinol* vom Sdp.₂₀ 42° (Spektrenvergleich) sowie 75 mg *racem. Diol* vom Schmp. 120-121°.

2. 2.0 g *trans*-Olefin in 75 ccm Äther wurden bei -75° ozonisiert, auf Raumtemperatur gebracht, erneut abgekühlt und dann mit ca. 30 g *Methylmagnesiumbromid* in 200 ccm Äther behandelt. Es wurden 1.3 g des Carbinols, aber kein Diol erhalten. Ebenso ergab die Reduktion des ozonisierten *cis*-Diols und die von Trimethylacetaldehyd nur Carbinol und kein Diol.

i) *Isopropylmagnesiumbromid*: 0.71 g *trans*-Olefin in 80 ccm Äther wurden nach der Ozonisierung bei 75° tropfenweise zu einer magnesiumfreien Lösung von ca. 20 g *Isopropylmagnesiumbromid* in 200 ccm Äther gegeben. Die Aufarbeitung ergab 0.18 g einer flüssigen Fraktion vom Sdp.₁₂ 40-80° sowie 0.54 g Sublimat vom Schmp. 95-103°. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Petroläther wurden 0.31 g *racem. Diol* vom Schmp. 121-123° gewonnen.

Wurde in einem gleichen Versuch die ozonisierte Lösung vor der Reaktion mit der Grignard-Verbindung vorübergehend auf Raumtemperatur gebracht, so entstanden nur flüssige Reaktionsprodukte aber kein kristallisiertes Diol. Das gleiche trat ein bei der Reaktion mit dem ozonisierten *cis*-Olefin und mit Trimethylacetaldehyd. Die flüssigen Reaktionsprodukte waren uneinheitlich, enthielten aber wenigstens im letzten Fall nach dem IR-Spektrum *Isopropyl-tert.-butyl-carbinol*¹⁹.

¹⁹⁾ Vgl. J. B. CONANT, C. N. WEBB und W. C. MENDUM, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1246 [1929].