

ALFRED RIECHE, MANFRED SCHULZ und DIETRICH BECKER¹⁾

Ozonisierung von Olefinalkoholen²⁾.

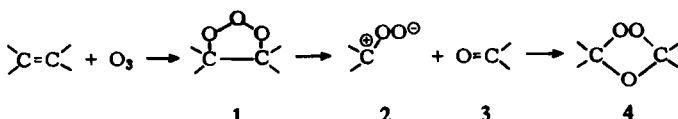
Bildung von Hydroperoxyden cyclischer Äther

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

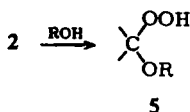
(Eingegangen am 21. Mai 1965)

Durch Ozonisierung von Olefinalkoholen entstehen Hydroperoxyde cyclischer Äther. Aus 2,2'-Bis-hydroxymethyl-stilben entsteht Phthalan-hydroperoxyd, aus Penten-(1)-ol-(5) Tetrahydrofuryl-hydroperoxyd und aus Hexen-(1)-ol-(6) Tetrahydropyranyl-hydroperoxyd.

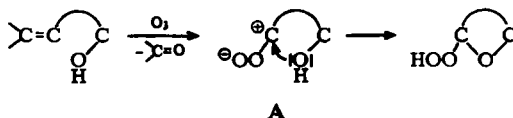
Der Verlauf der Ozonspaltung von Olefinen kann im wesentlichen als geklärt angesehen werden. Über das zunächst entstehende Primärozonid (1.2.3-Trioxolan) (1)³⁾ entstehen ein peroxydisches Zwitterion (Carbonyloxyd) (2) und eine Carbonylverbindung (3)⁴⁾. Diese ergeben durch 1.3-dipolare Addition⁵⁾ erst die eigentlichen Ozonide (1.2.4-Trioxolane) (4)^{6,7)}.



Wird die Ozonisierung eines Olefins in einem Alkohol durchgeführt, so reagiert 2 damit bevorzugt zu einem Äther-hydroperoxyd (5)⁶⁾.



Wir haben untersucht, wie Ozon mit Olefinen reagiert, die eine Hydroxylgruppe im Molekül enthalten. Bei der Ozonisierung solcher Olefinalkohole sollten Hydroperoxyde cyclischer Äther nach folgendem Schema durch intramolekulare Stabilisierung des peroxydischen Zwitterions A entstehen:



1) Diplomarbeit D. Becker, Humboldt-Univ. Berlin 1962.

2) M. Schulz, Z. Chem. 3, 276 (1963); M. Schulz und D. Becker, Mber. dtsch. Akad. Wiss. 6, 351 (1964).

3) R. Criegee und G. Schröder, Chem. Ber. 93, 689 (1960).

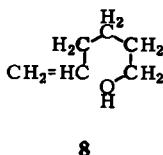
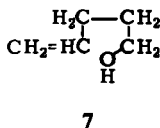
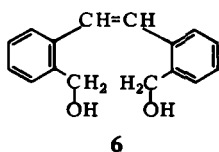
4) R. Criegee, A. Kerckow und H. Zinke, Chem. Ber. 88, 1878 (1955).

5) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963), dort S. 631; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963), dort S. 592.

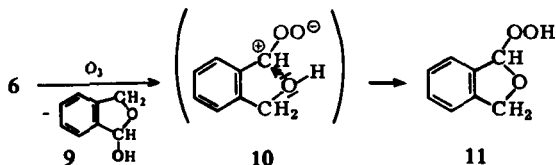
6) R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 583, 1 (1953).

7) G. Lohaus, Chem. Ber. 87, 1708 (1954).

Als Olefinalkohole wählten wir: 2,2'-Bis-hydroxymethyl-stilben (6), Penten-(1)-ol-(5) (7) und Hexen-(1)-ol-(6) (8).



Bei der Ozonisierung von 6 entstand mit nahezu quantitativer Ausbeute Phthalanhydroperoxyd (11)⁸⁾. Daneben bildete sich als „Carbonylbruchstück“ von 6 1-Hydroxyphthalan (9).



Wird nach der Ozonisierung von 6 und Abziehen des Lösungsmittels das Reaktionsgemisch mit $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ versetzt, so scheidet sich Diphthalanyl-peroxyd⁸⁾ in schönen Kristallen ab.

Die Ozonisierung von 6 mußte wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in allen bei Ozonisierungen gebräuchlichen „inerten“ Lösungsmitteln in Methanol durchgeführt werden. Die Bildung von 11 bei der Ozonolyse von 6 in Methanol zeigt aber, daß die intramolekulare Reaktion des Zwitterions 10 vor der sonst bei Ozonisierungen in diesem Lösungsmittel eintretenden Methanol-Addition bevorzugt ist.

Zu einem gleichen Ergebnis kamen Rieche und Schulz⁹⁾ bei der Untersuchung der Ozonisierung von Stilben-dicarbonsäure-(2,2'). Auch hier erfolgte bevorzugt die intramolekulare Stabilisierung des peroxydischen Zwitterions zu Phthalidhydroperoxyd.

Bei der Ozonisierung des Olefinalkohols 7 tritt zusätzlich zu der Frage nach dem gebildeten peroxydischen Reaktionsprodukt ein weiteres Problem auf: es ist bei unsymmetrischen Olefinen bisher nicht eindeutig vorauszusagen, welches C-Atom der Doppelbindung in das entstehende Zwitterion eingeht^{10,11)}.

Die Spaltung der Doppelbindung in 7 durch Ozon kann dementsprechend so formuliert werden, daß entweder A oder B als Zwitterion auftritt.

Wir isolierten nach der Ozonbehandlung von 7 durch destillative Aufarbeitung zu mehr als 75% Tetrahydrofurylhydroperoxyd (12)¹²⁾, gleich ob in Hydroxylgruppen-

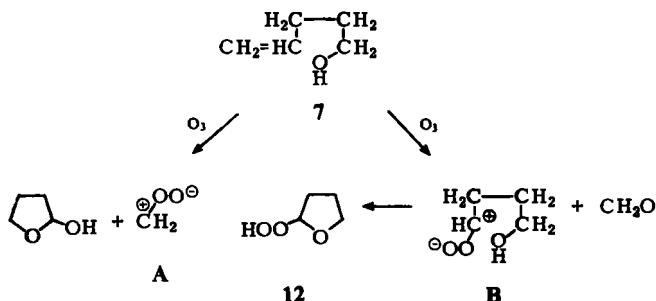
⁸⁾ Das durch Ozonisierung von 6 hergestellte 11 erwies sich als identisch mit dem von A. Rieche und M. Schulz, Liebigs Ann. Chem. **653**, 34 (1962), durch Peroxygenierung von Phthalan gewonnenen Ätherhydroperoxyd.

⁹⁾ A. Rieche und M. Schulz, Chem. Ber. **98**, 3623 (1965), vorstehend.

¹⁰⁾ P. S. Bailey, S. B. Mainthia und C. J. Abshire, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6136 (1960); s. a. zu diesem Problem: L. D. Loan, R. W. Murray und P. R. Story, J. Amer. chem. Soc. **87**, 737 (1965).

¹¹⁾ Zu erwarten ist, daß beim Zerfall eines Primärozonids immer das energieärmste Zwitterion entsteht.

¹²⁾ Identisch mit dem aus Tetrahydrofuran durch Peroxygenierung hergestellten 12: R. Criegee in „Methoden der organ. Chemie“ (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 8, S. 23, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1952; R. Tannenberger, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe 1946.

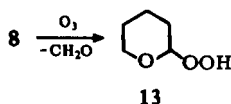


freien Lösungsmitteln (Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Hexan) oder in Alkoholen ozonisiert wurde. Die Bildung von 12 aus 7 mit der erzielten Ausbeute ist ein eindeutiger Beweis dafür, daß hauptsächlich das Zwitterion B entsteht. Nur dessen intramolekulare Stabilisierung vermag 12 zu liefern.

Bereits 1924 hatten *Helferich* und *Schäfer*¹³⁾ das Pentenol 7 ozonisiert. Das Ziel dieser Arbeit war — im Zusammenhang mit der Struktur der Zucker — die Synthese des γ -Hydroxy-n-butyraldehyds. Das peroxydische Ozonisierungsprodukt wurde sofort nach beendeter Ozonisierung mit Zink/Salzsäure reduziert.

Herr Prof. Dr. R. Criegee machte uns auf eine nicht veröffentlichte Diplomarbeit gleicher Thematik (*H. Zinke-Allmang*, Techn. Hochschule Karlsruhe, 1953) aufmerksam. Bei der Ozonisierung von 2-Methyl-hexen-(2)-ol-(6) entsteht Tetrahydrofuryl-hydroperoxyd.

Hexen-(1)-ol-(6) (8) konnte mit Ozon in Tetrahydropyranyl-hydroperoxyd (13) übergeführt werden.



Hier ist gleichfalls die intramolekulare Stabilisierung des peroxydischen Zwitterions die bevorzugte Reaktion.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die qualitative Untersuchung von Peroxydgemischen erfolgte papierchromatographisch¹⁴⁾ und dünnschichtchromatographisch¹⁵⁾, die quantitative Erfassung des aktiven Sauerstoffs jodometrisch: Bei Alkylperoxyden nach *Pritzkow* und *Müller*¹⁶⁾, bei Dialkylperoxyden nach *Rieche* und *Schmitz*¹⁷⁾.

2,2'-Bis-hydroxymethyl-stilben (6): Zu 2.5 g LiAlH_4 in 100 ccm absol. Äther tropfte man unter Rühren langsam eine Lösung von 10.0 g *Stilben-dicarbonsäure-(2,2')-dimethylester* in 250 ccm absol. Äther und erhitze das Gemisch danach 1 Stde. zum Sieden. Zersetzt wurde mit 2 n H_2SO_4 . Das in Wasser und Äther unlösliche Reaktionsprodukt wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 7.0 g (86%), Schmp. 165–166°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.70 Gef. C 79.89 H 6.67

¹³⁾ B. *Helferich* und W. *Schäfer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1911 (1924).

¹⁴⁾ A. *Rieche* und M. *Schulz*, Angew. Chem. **70**, 694 (1958).

¹⁵⁾ A. *Rieche* und M. *Schulz*, Chem. Ber. **97**, 190 (1964).

¹⁶⁾ W. *Pritzkow* und K. A. *Müller*, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 (1955).

¹⁷⁾ A. *Rieche* und E. *Schmitz*, Chem. Ber. **90**, 1082 (1957).

2,2'-Bis-acetoxymethyl-stilben: 0.5 g **6** wurden in der Wärme in einem Überschuß *Acetanhydrid* gelöst. Unter Kühlung setzte man eine Spur Perchlorsäure (70-proz.) zu. Nach Abklingen der exothermen Reaktion fällte Wasserzusatz das Acetylderivat in farblosen Kristallen. Ausb. 0.5 g (87%), Schmp. 113° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{20}O_4$ (324.4) Ber. C 74.07 H 6.10 OAc 36.4 Gef. C 73.76 H 6.03 OAc 35.3

Ozonisierung von 6: In die Lösung von 0.53 g **6** in 100 ccm Methanol wurde bei -15° die äquiv. Menge *Ozon* eingeleitet. Bei 25° wurde i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen. Als Rückstand hinterblieben 0.63 g (99%) eines viskosen Sirups. Akt. O im Ozonizat (bez. auf **11**): 94.5% d. Th.

Die Isolierung von Phthalan-hydroperoxyd (11) erfolgte durch Extraktion des Sirups mit kalter 2*n* NaOH und anschließendes Ansäuern des Extraktes mit 2*n* H_2SO_4 entsprechend der Vorschrift⁸⁾. Reinausb. 66.8%, Schmp. 44° (Lit.⁸⁾: Schmp. 44.5°). Das Papierchromatogramm zeigte identische Flecken mit auf anderem Wege dargestelltem **11**.

Diphthalanyl-peroxyd: 0.415 g **6** wurden ozonisiert, wie oben beschrieben. Bei 20° wurde der größte Teil des Lösungsmittels i. Vak. abgezogen. Nach Versetzen mit 10 ccm 2*n* H_2SO_4 schieden sich 0.33 g (72%) *Diphthalanyl-peroxyd* in schönen Kristallen ab. Schmp. 151.5° aus Äthanol (Lit.⁸⁾: Schmp. 152°). Der Misch-Schmp. mit dem aus Phthalan durch Peroxygenierung erhaltenen *Diphthalanyl-peroxyd* war ohne Depression. Das Papierchromatogramm erwies die Identität mit einem authent. Präparat.

Penten-(1)-ol-(5) (7): In 4 g $LiAlH_4$ in 100 ccm absol. Äther wurden bei Raumtemperatur 12 g *Allylessigsäure*, gelöst in 100 ccm absol. Äther, unter Rühren langsam eingetropfelt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. im Sieden gehalten. Nach der Zersetzung mit 2*n* H_2SO_4 wurde die Ätherphase abgetrennt und die wäßr. Phase wiederholt ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abziehen des Äthers wurde das Reaktionsprodukt i. Vak. destilliert. Ausb. 7.5 g (73%). Sdp.₁₁ 45–46° (Lit.¹³⁾: Sdp.₇₆₀ 142°, n_D^{20} 1.4300.

Ozonisierung von 7: In die Lösung von 7.36 g **7** in 100 ccm Essigester wurde bei -15° die berechnete Menge *Ozon* eingeleitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 30° i. Vak. hinterblieben 11.4 g (99%) einer klaren viskosen Masse, die sich beim Erhitzen im Reagenzglas explosionsartig zersetzt. Die Reaktion mit Kaliumjodid und Blei(IV)-acetat ist heftig. Akt. O (bez. auf **12**): 85.5%. Unter gleichen Bedingungen wurde **7** auch in Methanol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Hexan ozonisiert. Dabei entstand **12** in gleich guten Ausbeuten.

Isolierung von Tetrahydrofuryl-(2)-hydroperoxyd (12): Das Ozonizat wurde wiederholt (3mal) fraktioniert. Sdp._{0.03} 45–48° (Lit.¹²): Sdp.₁ 53–56°. Reinausb. 75.5%, akt. O 95.5% (jodometr.).

Dünnschicht- und papierchromatographisch wurde die Identität des durch Ozonisierung erhaltenen **12** mit dem durch Peroxygenierung von Tetrahydrofuran entstandenen Ätherhydroperoxyd festgestellt. Mit 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin nach *Rieche, Schmitz* und *Dietrich*¹⁸⁾ entstand ein kristallines Derivat von **12**, Schmp. 105° (Lit.¹⁸): Schmp. 105°).

Hexen-(1)-ol-(6) (8): Zu 10 g $LiAlH_4$ in 250 ccm absol. Äther tropfte man unter Rühren langsam 15 g *Penten-(1)-carbonsäure-(5)-äthylester* in 100 ccm absol. Äther. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. im Sieden gehalten. Anschließend zersetzte man vorsichtig mit gesätt. wäßr. Ammoniumchloridlösung, trennte die Ätherphase ab und ätherte die wäßr. Phase wiederholt aus. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherlösungen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Reaktionsprodukt i. Vak. destilliert. Ausb. 8 g (67%), Sdp.₂₁ 68–70°, n_D^{25} 1.4369.

$C_6H_{12}O$ (100.2) Ber. C 71.95 H 12.08 Gef. C 72.06 H 12.15

¹⁸⁾ A. Rieche, E. Schmitz und P. Dietrich, Chem. Ber. **92**, 2239 (1959).

Ozonisierung von 8: In die Lösung von 5.0 g **8** in 100 ccm Essigester wurde bei -15° die berechnete Menge Ozon eingeleitet. Nach dem Abziehen des Essigesters bei 25° i. Vak. hinterblieb ein klares viskoses peroxydisches Produkt. Mit Blei(IV)-acetat trat heftige Gasentwicklung auf (Hydroperoxyd). Akt. O (bez. auf **13**): 71.9%.

Isolierung von Tetrahydropyranyl-(2)-hydroperoxyd (13): Das Ozonizat wurde wiederholt (4 mal) i. Hochvak. fraktioniert. Es wurden 1.6 g (27%) **13** isoliert. Sdp.₃ $57-58^{\circ}$ (Lit.¹⁹⁾: Sdp.₃ $58-59^{\circ}$. Mol.-Gew. 118.9 (kryoskop. in Benzol), n_D^{20} 1.1185, akt. O 81.5% (jodometr.), 91.27% (Mikrohydrierung).

Dünnschicht- und papierchromatographisch erwies sich das Hydroperoxyd als identisch mit dem nach *Milas* und Mitarbb.¹⁹⁾ auf anderem Wege dargestellten Produkt.

¹⁹⁾ *N. A. Milas, R. L. Peeler jr. und O. L. Mageli, J. Amer. chem. Soc. 76, 2323 (1954).*