

## Monoozonolysen von acyclischen konjugierten Dienen

Karl Griesbaum\* und Gerhard Zwick

Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie, Universität Karlsruhe (TH),  
Kaiserstr. 12, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 16. August 1984

Monoozonolysen von Isopren (**1a**), 2-Methyl-3-phenyl-1,3-butadien (**1b**), 2,3-Diphenyl-1,3-butadien (**25**) und 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien (**34**) in Pentan und in Methanol wurden untersucht. Die Diene **1a**, **b** und **25** lieferten alle möglichen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Monoozonide bzw.  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Methoxyhydroperoxide; das Dien **34** ergab kein Ozonid und kein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Methoxyhydroperoxid. Aus den Dienen **25** und **34** wurden zusätzlich auch die entsprechenden Monoepoxide erhalten. Die Ergebnisse erlauben Rückschlüsse auf die Regioselektivität des Ozonangriffes an den unsymmetrisch substituierten Dienen **1a**, **b** sowie über die Spaltungsrichtungen von Primärozoniden.

### Monoozonolyses of Acyclic Conjugated Dienes

Monoozonolyses of isoprene (**1a**), 2-methyl-3-phenyl-1,3-butadiene (**1b**), 2,3-diphenyl-1,3-butadiene (**25**), and 2,3,4,5-tetramethyl-2,4-hexadiene (**34**) have been examined in pentane and in methanol. The dienes **1a**, **b** and **25** afforded all possible  $\alpha,\beta$ -unsaturated monoozonides and  $\alpha,\beta$ -unsaturated methoxy hydroperoxides, respectively, whereas diene **34** gave no ozonide and no  $\alpha,\beta$ -unsaturated methoxy hydroperoxide. From the dienes **25** and **34**, the corresponding monoepoxides have been formed additionally. The results allow some conclusions concerning the regioselectivity of ozone attack at the unsymmetrically substituted dienes **1a**, **b** as well as concerning the cleavage directions of primary ozonides.

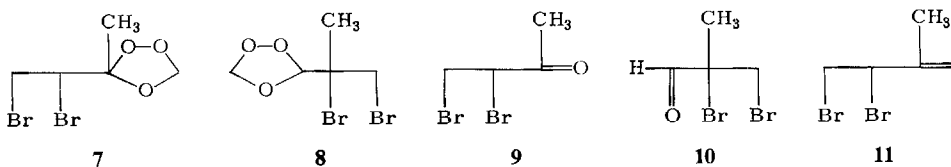
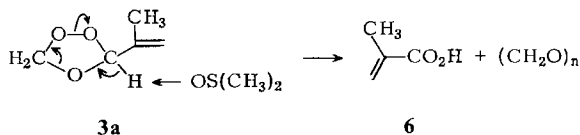
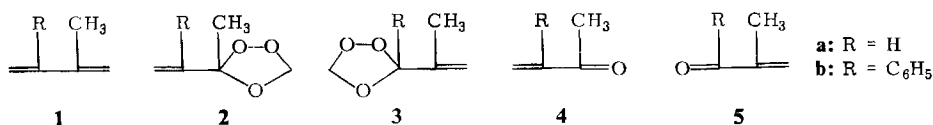
In Fortsetzung unserer Untersuchungen zum Ablauf der Ozonspaltung von konjugierten Dienen<sup>1)</sup> haben wir die Ozonolyse von Isopren (**1a**), 2-Methyl-3-phenyl-1,3-butadien (**1b**), 2,3-Diphenyl-1,3-butadien (**25**) und 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien (**34**) in Pentan sowie auch in Methanol durchgeführt. Dabei sollte der Einfluß von Substituenten auf die Selektivität der Monoozonolyse, auf die Regioselektivität des Ozonangriffes an unsymmetrisch substituierten Diensystemen sowie auf die Spaltungsrichtung der intermediären  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Primärozonide geprüft werden.

### Isopren (**1a**) und 2-Methyl-3-phenyl-1,3-butadien (**1b**)

Die Umsetzung von Isopren (**1a**) mit ca. 0.8 Moläquivalenten Ozon bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Pentan lieferte eine stark peroxidische Lösung. Die gaschromatographische Analyse zeigte vier Produktpeaks, welche später den Ozoniden **2a** (ca. 32%)<sup>2)</sup> und **3a** (ca. 41%) sowie den Carbonylverbindungen **4a** (ca. 1%) und **5a** (17%) zugeordnet werden konnten. Bei dem Versuch, die Ozonide **2a** und **3a** destillativ

zu isolieren, trat eine heftige Explosion des Destillationsrückstandes ein, nachdem das Pentan sowie ca. 60% der Ozonide abdestilliert waren. Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie konnten dagegen die Ozonide **2a** und **3a** jeweils rein isoliert werden.

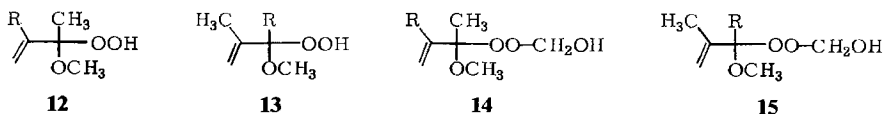
Die Umsetzung von 2-Methyl-3-phenyl-1,3-butadien (**1b**) mit ca. 0.9 Moläquivalenten Ozon bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Pentan lieferte ebenfalls eine stark peroxidische Lösung, aus der die Ozonide **2b** und **3b** sowie die Carbonylverbindungen **4b** und **5b** isoliert werden konnten.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse eines eingeeengten Rohgemisches zeigte Anteile von 42% für **2b**, 49% für **3b**, 3% für **4b** und 6% für **5b**.



Die vier  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ozonide **2a, b**, **3a, b** waren jeweils farblose, bei Raumtemperatur stabile, stark peroxidische Flüssigkeiten. Die isomeren Ozonide **2** und **3** zeigten unterschiedliches Verhalten bei chemischen Reaktionen: Die Umsetzung eines Gemisches von **2b** und **3b** mit Triphenylphosphan bei  $0^{\circ}\text{C}$  und kurzer Reaktionsdauer führte zur bevorzugten Reduktion des am Ring phenylsubstituierten Ozonids **3b** unter Bildung von **5b**. Weiterhin wurde auf Zugabe von DMSO zu einem Gemisch von **2a** und **3a** das Ozonid **3a** umgewandelt zu Methacrylsäure (**6**) und polymerem Formaldehyd. Für diese Reaktion, welche auch am isolierten Ozonid **3a** durchgeführt wurde, nehmen wir analog zu früheren Autoren<sup>3)</sup> einen Angriff von DMSO an dem allylständigen Wasserstoff von **3a** an. Die obengenannten selektiven Reaktionen können genutzt werden zur Isolierung der Ozonide **2a** bzw. **b** aus Gemischen mit dem jeweiligen Isomeren **3**, da die Gemische von **2a** und **6** bzw. **2b** und **5b** wesentlich leichter zu trennen sind als die der Ozonide **2** und **3**. Die Ringöffnung von **3a** mit DMSO hat zur Konsequenz, daß bei der Reaktion von **3a** mit DMS nicht nur das Reduktionsprodukt **5a**, sondern infolge des dabei gebildeten DMSO auch Methacrylsäure (**6**) entsteht.

Die Umsetzung eines Gemisches von **2a** und **3a** mit DMS lieferte demgemäß ein Gemisch von **4a**, **5a** und **6**.

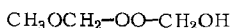
Mit Brom reagierten die Monoozonide **2a** bzw. **3a** spontan und nahezu quantitativ zu den stabilen Dibromozoniden **7** bzw. **8**, welche durch anschließende Reduktion mit DMS die entsprechenden Dibromcarbonylverbindungen **9** bzw. **10** lieferten. Das Ozonid **7** wurde außerdem auch bei der Ozonolyse von **11** in Pentan erhalten. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Ozonide **7** und **8** traten alle Signale entweder verbreitert oder mit sehr geringen Unterschieden in den chemischen Verschiebungen doppelt auf. Daraus wurde geschlossen, daß jeweils Gemische von Diastereomeren der Ozonide **7** und **8** vorlagen. Eine Trennung dieser Gemische, d.h. die Isolierung der individuellen Diastereomeren ist allerdings nicht gelungen.



**a:** R = H    **b:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



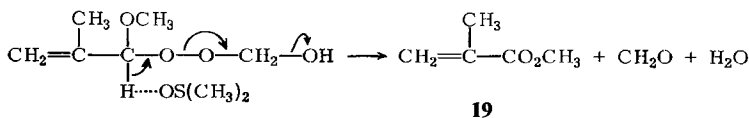
**16**



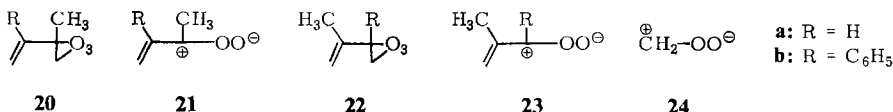
**17**



**18**



**19**



**a:** R = H  
**b:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Die Umsetzung von Isopren (**1a**) mit einem Unterschub an Ozon in Methanol bei  $-78^\circ\text{C}$  ergab eine farblose peroxidische Lösung, aus der die Verbindungen **12a**–**15a** und **17** isoliert wurden. Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse wurden in dieser Lösung außerdem die Verbindungen **5a**, **16** und **18** nachgewiesen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ermittelten Ausbeuten<sup>4)</sup> betrugen 18% für **5a**, 26% für **12a**, 33% für **13a**, 4% für **14a**, 5% für **15a**, 18% für **16** und 60% für **18**. Der Anteil von **17** konnte nicht ermittelt werden.

Die Umsetzung von 2-Methyl-3-phenyl-1,3-butadien (**1b**) mit ca. einem Mol-äquivalent Ozon bei  $-78^\circ\text{C}$  in Methanol lieferte eine schwach gelbe, stark peroxidische Lösung, aus der die Verbindungen **3b**–**5b**, **12b**–**15b** sowie 1-Phenyl-1,2-propandion isoliert wurden. Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse wurden in dieser Lösung außerdem **16**–**18** sowie Benzoesäure-methylester nachgewiesen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ermittelten Ausbeuten<sup>4)</sup> betrugen 4% für **3b**, ca. 1% für

**4b**, 11% für **5b**, 21% für **12b**, 33% für **13b**, 5% für **14b**, 9% für **15b**, 10% für **16**, 13% für **17**, 31% für **18**, 3% für 1-Phenyl-1,2-propandion und 2% für Benzoesäure-methylester.

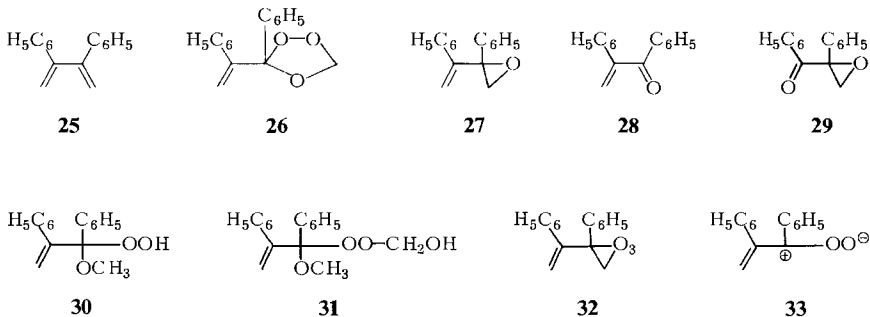
Die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Peroxyverbindungen **12a–15a** und **12b–14b** waren Flüssigkeiten, das Peroxid **15b** war ein Feststoff. Die Verbindungen waren im Kühlschrank längere Zeit haltbar und konnten ohne merklichen Zerfall bei Raumtemperatur gehandhabt werden. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen an analogen Verbindungen<sup>1)</sup> wurden die Methoxyhydroperoxide **12a** und **13a** mit Dimethylsulfid bei Raumtemperatur rasch, die Peroxide **14a** und **15a** dagegen nur sehr langsam zu den entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen reduziert. Bei der Reaktion von **15a** trat neben dem erwarteten Aldehyd **5a** auch Methacrylsäure-methylester (**19**) auf. Dies kann wie bei **3a** durch Angriff des bei der Reduktion gebildeten DMSO an dem allylständigen Wasserstoff von **15a** erklärt werden<sup>3)</sup>. Die molaren Anteile betrugen 19% für **15a**, 71% für **5a** und 10% für **19**. Daraus folgt, daß die eigentliche Reduktion von **15a** mit Dimethylsulfid nicht erheblich rascher verläuft als die von **14a**.

Zur Ermittlung der Regioselektivität des Ozonangriffes an den beiden unterschiedlichen Doppelbindungen der Diene **1a** und **1b** wurden jeweils frische Rohgemische aus der Ozonolyse in Methanol reduziert und mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie die relativen Anteile der betreffenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen **4** und **5** ermittelt. Diese betrugen 38% für **4a** und 62% für **5a** bzw. 40% für **4b** und 60% für **5b**. Daraus folgt, daß beide Diene **1a** und **1b** zu ca. 40% an der methylierten und zu ca. 60% an der unsubstituierten bzw. an der phenylsubstituierten Doppelbindung des jeweiligen Diensystems angegriffen wurden. Im Fall von Isopren (**1a**) könnte die leichte Bevorzugung der nicht methylierten Doppelbindung sterische Gründe haben, im Fall von **1b** dagegen müßten wohl elektronische Eigenschaften für die Bevorzugung der phenylsubstituierten Doppelbindung maßgeblich sein.

Die Produktverteilungen bei den Ozonolysen in Methanol lassen auch Rückschlüsse zu über die Spaltungsrichtungen der Primärozonide **20** bzw. **22**: Aus der Abwesenheit von **4a** im Rohprodukt der Ozonolyse von Isopren (**1a**) wurde geschlossen, daß das Primärozonid **20a** selektiv zu dem Zwitterion **21a** und Formaldehyd gespalten wurde. Dies ist im Einklang mit der ebenfalls selektiv verlaufenden Spaltung bei der Monoozonolyse von 2,3-Dimethylbutadien<sup>1)</sup>. Das isomere Primärozonid **22a** wurde dagegen nur zu 68% zu dem Zwitterion **23a** und zu 32% zu dem Aldehyd **5a** gespalten, wie aus den relativen Anteilen von **13a** (59%) und **15a** (9%) einerseits sowie von **5a** (32%) andererseits hervorgeht. Die zweite Spaltungsrichtung von **22a** liefert neben **5a** das Zwitterion **24**. Das methylysubstituierte Primärozonid **20b** wurde ebenfalls überwiegend (96%) in eine Richtung, nämlich zum Zwitterion **21b** und Formaldehyd, gespalten, wie aus den Anteilen von **4b** (1%), **12b** (21%) und **14b** (5%) im Rohgemisch hervorgeht. Die Spaltung des isomeren Primärozonids **22b** war dagegen weniger selektiv und ergab zu 79% die Fragmente **23b** und Formaldehyd sowie zu 21% die Fragmente **5b** und **24**. Dies wurde aus den Anteilen von **5b** (11%), **13b** (33%) und **15b** (9%) im Rohgemisch ermittelt.

## 2,3-Diphenyl-1,3-butadien (**25**)

Die Umsetzung von **25** mit 0.9 Moläquivalenten Ozon in einem 1:1-Gemisch von Pentan und Dichlormethan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ergab eine peroxidische Lösung, aus der die Verbindungen **26** und **27** sowie ein Gemisch von **28** und **29** isoliert wurden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse des eingeeengten Rohgemisches ergab niedrige Ausbeutewerte<sup>4)</sup>, nämlich 26% für **26**, 17% für **27**, 4% für **28** und ca. 8% für **29**. Es wird deshalb vermutet, daß ein beträchtlicher Anteil des Substrates **25** Nebenreaktionen, möglicherweise eine Polymerisation, einging.



Die Umsetzung von **25** mit 0.9 Moläquivalenten Ozon in Methanol und in Gegenwart eines Chlorkohlenwasserstoffes als Lösungsvermittler lieferte peroxidische Lösungen, aus denen die Verbindungen **27**, **30** und **31** sowie ein 3:1-Gemisch von **28** und **29** isoliert wurden. Eine  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Ermittlung der Ausbeuten war wegen der gegenseitigen Überlappung der Signalgruppen nicht möglich. Die Ausbeuten an isolierten Produkten betrugen 7% für **27**, ca. 10% für das 3:1-Gemisch von **28** und **29**, 21% für **30** und 1% für **31**. Das Hydroperoxid **30** wurde mit DMS glatt zu dem Keton **28**, das Peroxid **31** wurde dagegen bei Raumtemperatur weder von DMS noch von Triphenylphosphan reduziert.

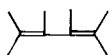
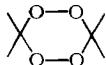
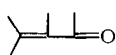
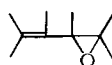
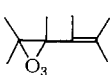
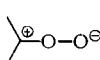
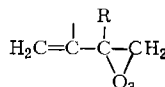
Eine Bilanz der Anteile der isolierten Produkte **27**–**31** ergibt, daß 93% der Verbindungen, nämlich **27**, **28**, **30** und **31**, durch Angriff von Ozon an nur einer und 7%, nämlich **29**, durch Ozonangriff an beiden Doppelbindungen von **25** entstanden sind. Im Gegensatz zu den voranstehenden Beispielen führte der Ozonangriff nicht ausschließlich, sondern nur zu ca. 80% zur Spaltung und zu ca. 20% zur Epoxidierung der angegriffenen Doppelbindung. Aus den relativen Anteilen der Spaltprodukte der Monoozonolyse, nämlich der Verbindungen **28**–**31**, ist zu ersehen, daß das als Zwischenprodukt angenommene Primärozonid **32** zu ca. 76% in das Zwitterion **33** und Formaldehyd und zu ca. 24% in das Zwitterion **24** und das Keton **28** zerfällt. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit dem vorstehend berichteten Ergebnis der Ozonolyse von 2-Methyl-3-phenyl-1,3-butadien (**1b**), bei der das phenylsubstituierte Primärozonid **22b** ebenfalls in beide möglichen Richtungen, und zwar zu 79% in das Zwitterion **23b** und zu 21% in das Keton **5b**, zerfiel.

## 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien (34)

Die Umsetzung von **34** mit einem Moläquivalent Ozon bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Pentan ergab eine stark peroxidische gelbliche Lösung. Bei der Aufarbeitung wurde in sehr geringer Ausbeute (ca. 2%) das dimere Peroxid **35** isoliert; die übrigen Produkte wurden nicht aufgeklärt.

Die Umsetzung von **34** mit 0.8 Moläquivalenten Ozon in Methanol/ $\text{CDCl}_3$  bei  $-50^{\circ}\text{C}$  lieferte eine gelbe, peroxidische Lösung.  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse zeigte neben unverbrauchtem Substrat **34** die folgenden Produkte und relativen Produktanteile: Aceton (10%), **36** (20%), **37** (13%), **38** (10%) und **39** (47%). Beim Stehenlassen des Rohproduktes traten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auch noch zwei Singulettsignale mit gleicher Intensität bei  $\delta = 2.29$  und  $3.32$  auf, welche möglicherweise dem Halbacetal von **38** zuzuordnen sind. Aus dem vorstehend beschriebenen Produktgemisch wurde das Methoxyhydroperoxid **39** isoliert und zu Aceton reduziert.

Die Reduktion eines Ozonolyserohproduktes mit Triphenylphosphan ergab eine peroxidfreie Lösung, in der gaschromatographisch die Produkte Aceton, **36**–**38** sowie unverbrauchtes **34** nachgewiesen wurden. Mittels PGC wurden daraus **36** und **37** sowie ein Gemisch von **34** und **38** isoliert.

**34****35****36****37****38****39****40****41****42****43**

Die Produktbilanz zeigt, daß ca. 77% der Produkte, nämlich **36** und **37**, durch Angriff von Ozon an nur einer und ca. 23%, nämlich **38**, durch Angriff von Ozon an beiden Doppelbindungen von **34** entstanden sind. Ähnlich wie bei **25** führte die Umsetzung mit Ozon nur zu ca. 70% zur Spaltung und zu ca. 30% zur Epoxidierung der angegriffenen Doppelbindung. Das bei der Ozonspaltung als Zwischenprodukt angenommene Primärozonid **40** zerfällt ganz überwiegend in das Keton **36** und das Zwitterion **41**. Das Auftreten von Aceton im Ozonolyserohgemisch könnte a priori auch auf einen teilweisen Zerfall von **40** in die andere prinzipiell mögliche Richtung unter Bildung des Zwitterions **42** hindeuten. Für das intermediäre Auftreten von **42** und dessen erwartetes Abfangprodukt mit Methanol wurden jedoch keine Hinweise erhalten. Es ist deshalb ungeklärt, ob Aceton direkt aus dem Primärozonid **40** oder als Sekundärprodukt über das Methoxyhydroperoxid **39** entstand.

Als Gesamtergebnis der Untersuchungen kann man feststellen: 1) Alle vier eingesetzten Diene wurden von Ozon zunächst nur an einer der beiden Doppelbindungen angegriffen. Das Ausmaß des Monoangriffes war allerdings für die ein-

zelen Substrate verschieden und für das permethylierte Dien **34** mit 77% am geringsten. Dies könnte durch den starken induktiven Effekt der Methylgruppen und der dadurch verursachten hohen Elektronendichte und somit erhöhten Reaktivität der Doppelbindungen für den elektrophilen Angriff des Ozons bedingt sein. 2) Die unsymmetrisch substituierten Diene **1a** und **1b** ergaben, wie übrigens auch das bereits früher untersuchte 2,3-Dimethylbutadien<sup>1)</sup>, ausschließlich Produkte, welche von einer Spaltung der angegriffenen Doppelbindungen herrührten. In den Dienen **25** und **34** trat dagegen die Bildung von Epoxiden mit 20% bzw. 30% in Konkurrenz zu der Ozonspaltung der Doppelbindung. Dies ist vermutlich auf eine zunehmende sterische Abschirmung der Doppelbindungen durch die sperrigen Phenylgruppen in **25** bzw. durch eine große Anzahl von Methylgruppen in **34** zurückzuführen. 3) Die Spaltungsreaktionen bei den Monoozonolysen verliefen ausnahmslos normal nach dem Criegee-Mechanismus. Die Spaltungsrichtungen der angenommenen Primärozonide wurden offenbar beeinflusst von der Natur und der Stellung von Substituenten. Primärozonide des Typs **43**, d.h. 4,4-disubstituierte 1,2,3-Trioxolane, wurden überwiegend so gespalten, daß ein allylisches Zwitterion und Formaldehyd gebildet wurden. Für R = Methyl, d.h. bei Einsatz der Diene 2,3-Dimethylbutadien<sup>1)</sup>, **1a** bzw. **b**, betrug das Ausmaß dieser Spaltungsrichtung 95–100%, für R = Phenyl, d.h. bei Einsatz von **1b** bzw. von **25**, betrug es ca. 75–80%, und für R = Wasserstoff betrug es ca. 70%. Das vollständig substituierte Primärozonid **40** wurde dagegen ganz überwiegend in die entgegengesetzte Richtung, nämlich zu **36** und zu **41**, gespalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WP-60 und, wo speziell erwähnt, Bruker WM-250. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP-60 und, wo speziell erwähnt, Bruker WH-300. — IR-Spektren: Beckman-4260 und Acculab 1. — Massenspektren: Hewlett-Packard-5985 B; 70 eV. — Analytische Gaschromatographie: Shimadzu-6A. — Präparative Gaschromatographie (PGC): Perkin-Elmer-F21. — Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC): Siemens S 100 mit UV-Detektor der Fa. Knauer; Säule: 16 × 250 mm Lichrosorb Si-100; Druck 10 bar. — Niederdruckchromatographie: Gerät der Fa. ABIMED mit UV-Detektor Spektrochrom M.

*Allgemeine Arbeitsweise bei Ozonolysereaktionen:* Lösungen der entsprechenden Substrate in Pentan bzw. Methanol wurden i. allg. bei –78°C mit einem O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Strom behandelt. Das O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisch enthielt bei Reaktionen in Pentan ca. 0.6–1.0 und bei Reaktionen in Methanol ca. 0.9–1.3 mmol Ozon pro Liter<sup>5)</sup>. Nachdem die berechnete Menge Ozon eingetragen war, wurde kurz mit Stickstoff gespült, auf Raumtemp. erwärmt und im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. und ca. 12 Torr eingengt. Die bisher unbekannten, zumeist peroxidischen Spaltprodukte wurden jeweils isoliert und mit den üblichen Methoden charakterisiert. Die Identifizierung der bereits bekannten Spaltprodukte **4a/b**, **5a/b**, **6**, **16**, **17**, **18**, **28**, **29**, **35**, **36**, **38**, Aceton, Benzoesäure-methylester und 1-Phenyl-1,2-propandion geschah durch Vergleich von GC-, GC/MS- und/oder <sup>1</sup>H-NMR-Daten mit denen von authentischen Substanzen bzw. mit entsprechenden Daten in der Literatur.

**Monoozonolyse von 1a in Pentan:** Eine Lösung von 4.74 g (69.6 mmol) **1a** in 140 ml Pentan wurde mit 2.68 g (55.8 mmol) Ozon behandelt. GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 300 cm, 5% Nitrilsiliconöl XE 60 auf Chromosorb G; 70°C; Injektortemp. 65°C) zeigte die Peaks von **2a** ( $t_R$  4.6 min; 32%), **3a** ( $t_R$  7.1 min; 41%), **4a** ( $t_R$  3.1 min; ca. 1%) und **5a** ( $t_R$  2.0 min; 17%), sowie unstrukturierte Peaks geringer Intensität im Bereich von  $t_R$  13–20 min. — Aus dem farblosen, flüssigen Rückstand (4.2 g) wurden mittels PGC (Glassäule 0.7 × 100 cm, 5% Nitrilsiliconöl auf Chromosorb G; 70°C; Injektortemp. 100°C; Verteilerteil 110°C) **2a** und **3a** isoliert. In einem anderen Experiment wurde der flüssige Rückstand i.Vak. destilliert. Es wurden bei 30°C/12 Torr ca. 60% eines farblosen Destillats erhalten. Danach trat bei einer Badtemp. von ca. 50°C im Destillationskolben eine heftige Explosion ein.

**3-Methyl-3-vinyl-1,2,4-trioxolan (2a):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 1.58 (s; 3H), Olefinteil: ABX-System mit  $\delta_A$  = 5.30 (1H),  $\delta_B$  = 5.52 (1H),  $\delta_X$  = 5.89 (1H),  $J_{AB}$  = 1.2,  $J_{AX}$  = 10.7,  $J_{BX}$  = 17.4 Hz; Ozonidteil: 5.14 (s; 1H), 5.20 (s; 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 21.57 (q,  $J$  = 128.8 Hz), 94.38 (dd,  $J$  = 170.8 und 167.8 Hz), 106.91 (s), 117.76 (dd,  $J$  = 159.7 und 156.0 Hz), 135.97 (d,  $J$  = 157.8 Hz). — IR (Film): 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — MS (rel. Int. %):  $m/e$  = 101 (69)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ , 89 (28)  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ , 84 (47)  $[\text{M} - \text{O}_2]^+$ , 55 (91)  $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$ , 43 (100)  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ . —  $t_R$  (Bedingungen wie vorstehend) 4.6 min.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$  (116.1) Ber. C 51.72 H 6.95 Gef. C 51.80 H 6.99

**3-Isopropenyl-1,2,4-trioxolan (3a):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS): Olefinteil: ABX<sub>3</sub>-System mit  $\delta_X$  = 1.79 (3H),  $\delta_A$  = 5.32 (1H),  $\delta_B$  = 5.23 (1H); Kopplungskonstanten nicht ermittelt, Ozonidteil: 5.14 (s; 1H), 5.28 (s; 1H), 5.42 (s, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 15.74 (q, m,  $J$  = 128 und 3 Hz), 94.79 (d, d,  $J$  = 167 und 172 Hz), 104.69 (d, m,  $J$  = 173 und 3 Hz), 119.78 (d, d, m,  $J$  = 158, 161 und 3 Hz), 138.17 (s, m,  $J$  = 3 Hz). — IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1655  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — MS (rel. Int. %):  $m/e$  = 116 (11)  $\text{M}^+$ , 84 (62)  $[\text{M} - \text{O}_2]^+$ , 69 (64)  $[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}]^+$ , 55 (49)  $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}]^+$ , 41 (69)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ , 39 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ . —  $t_R$  (Bedingungen wie vorstehend) 7.1 min.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$  (116.1) Ber. C 51.72 H 6.95 Gef. C 51.70 H 6.91

**Reaktion von 3a mit DMSO:** Eine Lösung von 0.5 g (4.3 mmol) **3a** in 5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde mit 0.33 g (4.2 mmol) DMSO versetzt, bei Raumtemp. 3 d gerührt, filtriert und bei Raumtemp. und  $10^{-2}$  Torr eingengt, der flüssige Rückstand in Ether aufgenommen und mit einer wäßrigen  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung extrahiert. Der Extrakt wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, mit Ether extrahiert, der Etherextrakt über Natriumsulfat getrocknet und der Ether abdestilliert. Es verblieben 65 mg (22%) *Methacrylsäure* (**6**).

**Reaktion eines Gemisches von 2a und 3a mit DMSO:** Eine Lösung von 6.67 g (57.4 mmol) eines Gemisches von **2a** und **3a** in 10 ml Dichlormethan wurde unter Eiskühlung mit 4.48 g (57.4 mmol) DMSO versetzt, bei Raumtemp. 90 h gerührt, filtriert und bei Raumtemp. und 12 Torr eingengt. Der Rückstand wurde mittels Flashchromatographie<sup>6)</sup> [Säule 3 × 40 cm, 90 g Silicagel, 1 l Pentan/Ether (94:6)] getrennt. Die Fraktionen 20–29 (jeweils 25 ml) enthielten insgesamt 174 mg des Ozonids **2a**.

**Umsetzung eines Gemisches von 2a und 3a mit Dimethylsulfid:** Ein Gemisch von **2a** und **3a** (1.41 g, 12.1 mmol) wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit 0.79 g (12.7 mmol) Dimethylsulfid versetzt und bei Raumtemp. 3 d gerührt. GC-Analyse (Glassäule 0.3 × 500 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160°C bei 4°C/min) zeigte die Peaks von **4a** ( $t_R$  6.5 min), **5a** ( $t_R$  5.3 min), **6** ( $t_R$  31.5 min), Dimethylsulfid und DMSO.



**Bromierung von 2a:** Eine Lösung von 60 mg (0.52 mmol) **2a** in 3 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit 83 mg (0.52 mmol) Brom versetzt, das Gemisch auf eine  $1 \times 20$ -cm-Silicagelsäule gegeben, mit Dichlormethan eluiert und anschließend bei Raumtemp. i. Vak. eingeeengt. Es verblieben 0.13 g (91%) **7**.

**3-(1,2-Dibromethyl)-3-methyl-1,2,4-trioxolan (Diastereomergemisch) (7):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.69$  (s) und  $1.70$  (s), zusammen 3H; zwei nahe beisammen liegende ABX-Systeme mit  $\delta_A$  ca. 4.21 (1H),  $\delta_B = 3.94$  und  $4.02$  (zusammen 1H),  $\delta_X = 3.52$  und  $3.53$  (zusammen 1H),  $J_{AB}$  ca. 3.2,  $J_{AX}$  ca. 9.7,  $J_{BX}$  ca. 11.3 Hz; 5.05 (d,  $J = 0.6$  Hz) und 5.08 (d,  $J = 0.9$  Hz), zusammen 1H, 5.34–5.35 (m; 1H).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_3$  (275.9) Ber. C 21.76 H 2.92 Gef. C 21.73 H 2.86

**Herstellung und Ozonolyse von 11:** Eine Lösung von 25.2 g (0.37 mol) **1a** in 70 ml Tetrachlormethan wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 59.1 g (0.38 mol) Brom in 40 ml Tetrachlormethan versetzt. Es wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt, im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. und 12 Torr eingeeengt und aus dem Rückstand über eine 20-cm-Füllkörperkolonne **11** abdestilliert. Sdp.  $30^\circ\text{C}/12$  Torr, Ausb. 3.5 g (4%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\text{ABX}_3$ -System mit  $\delta_A = 5.22$  (1H),  $\delta_B = 5.12$  (1H),  $\delta_X = 1.85$  (3H); 3.47–4.01 (m; 2H), 4.65–4.92 (m; 1H). — MS (rel. Int. %):  $m/e = 226, 228, 230$  (7, 13, 6)  $\text{M}^+$ , 147, 149 (97, 100)  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ .

Eine Lösung von 2.43 g (10.7 mmol) **11** in 50 ml Pentan wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  bis zur Blaufärbung ozonisiert und anschließend auf Raumtemp. erwärmt. Es wurden 2 ml Tetrachlormethan zugefügt, im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. und 12 Torr eingeeengt und der Rückstand zweimal dünnenschichtchromatographisch gereinigt [ $20 \times 20$ -cm-Kieselgelplatten, Pentan/Ether (99:1) bei der ersten und Pentan/Dichlormethan (75:25) bei der zweiten Reinigung]. Es wurden 0.15 g (5%) **7** erhalten, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit denen des vorstehend beschriebenen **7** übereinstimmten.

**Reduktion von 7:** Eine Lösung von **7** in  $\text{CDCl}_3$  wurde in einem NMR-Röhrchen mit wenig Dimethylsulfid versetzt und 3 d stehengelassen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (TMS) zeigte die Signale von Dimethylsulfid, von DMSO und von **9**:  $\delta = 2.40$  (s; 3H),  $\text{ABX}$ -System mit  $\delta_A = 3.69$  (1H),  $\delta_B = 3.96$  (1H),  $\delta_X = 4.54$  (1H),  $J_{AB} = 9.9$ ,  $J_{AX} = 4.9$ ,  $J_{BX} = 10.1$  Hz. Diese Daten waren in Übereinstimmung mit denen von authentischem **9**, welches durch Bromierung von **4a** erhalten wurde.

**Bromierung von 3a:** Aus 350 mg (3.0 mmol) **3a** und 480 mg (3.0 mmol) Brom wurden nach der bei der Bromierung von **2a** beschriebenen Vorschrift 0.72 g (86%) **8** erhalten.

**3-(1,2-Dibrom-1-methylethyl)-1,2,4-trioxolan (Diastereomergemisch) (8):** Gelbliche Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.87$  (s;  $\text{CH}_3$ ),  $\text{A}_2$ -System bei  $\delta = 3.80$  und  $\text{AB}$ -System mit  $\delta_A = 3.78$ ,  $\delta_B = 3.91$ ,  $J_{AB} = 10.8$  Hz ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ); 5.20 (s) und 5.31 (s) ( $\text{CH}_2$  im Ozonidring); 5.39 (s) und 5.43 (s) (CH). Aus dem Intensitätsverhältnis der Signale des  $\text{A}_2$ - und des  $\text{AB}$ -Systems wurde ermittelt, daß die beiden Diastereomeren im Verhältnis 60:40 vorlagen.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_3$  (275.9) Ber. C 21.76 H 2.92 Gef. C 22.21 H 3.04

**Reduktion von 8:** Ebenso wie vorstehend für **7** beschrieben wurde **8** mit Dimethylsulfid reduziert und das gebildete **10** identifiziert. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\text{ABX}_3$ -System mit  $\delta_A = 4.04$  (1H),  $\delta_B = 3.81$  (1H),  $\delta_X = 1.96$  (3H);  $J_{AB} = 10.6$ ,  $J_{AX} = 0.4$ ,  $J_{BX} = 0$  Hz; 9.28 (s; 1H). — Diese Daten waren in Übereinstimmung mit denen von authentischem **10**, welches durch Bromierung von **5a** erhalten wurde.

**Monoozonolyse von 1b in Pentan:** Eine Lösung von 1.87 g (13.0 mmol) **1b**<sup>7)</sup> in 23 ml Pentan wurde mit 0.56 g (11.6 mmol) Ozon behandelt. Es fiel ein farbloser Feststoff aus, der sich beim Erwärmen des Gemisches auf Raumtemp. auflöste. Nach Einengen bei Raumtemp. verblieben 2.3 g eines farblosen, stark peroxidischen flüssigen Rückstandes.

a) **Isolierung von 3b, 4b und 5b:** Durch Flashchromatographie des vorstehenden Rückstandes [Säule 3 × 45 cm, 160 g Silicagel 60, 1.3 l Pentan/Dichlormethan (1:1), 0.7 l Dichlormethan] wurde in den Fraktionen 8–12 (jeweils 30 ml) ein ca. 1:1-Gemisch der Ozonide **2b** und **3b** (1.18 g), in den Fraktionen 50–60 das noch verunreinigte Keton **4b**<sup>8–11)</sup> und in den Fraktionen 24–34 das Keton **5b**<sup>12)</sup> erhalten. Aus dem Gemisch der Ozonide **2b** und **3b** wurde durch erneute Flashchromatographie [Säule 3 × 50 cm, 190 g Silicagel 60, 1.8 l Pentan/Ether (100:1), 22 Fraktionen zu je 50 ml, 70 Fraktionen zu je 10 ml] in den Fraktionen 35–40 das Ozonid **3b** (25 mg) erhalten.

b) **Isolierung von 2b:** Eine Lösung von 400 mg (2.1 mmol) des vorstehenden 1:1-Gemisches von **2b** und **3b** in 8 ml Dichlormethan wurde unter Eiskühlung mit 0.5 g (1.9 mmol) Triphenylphosphan versetzt, anschließend 25 min bei Raumtemp. gerührt und dann sofort chromatographiert [Säule 3 × 50 cm, 190 g Silicagel 60, 1 l Pentan/Dichlormethan/Ether (855:100:45)]. Aus den Fraktionen 36–54 (jeweils 10 ml) wurde das Ozonid **2b** (96 mg), aus den Fraktionen 60–90 das Keton **5b** (100 mg) isoliert.

c) **Bestimmung der Anteile von 2b–5b im Rohprodukt:** <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des oben erhaltenen Destillationsrückstandes ergab aufgrund der relativen Intensitäten der jeweiligen Methylsignale Produktanteile von 42% für **2b** ( $\delta = 1.56$ ), 49% für **3b** ( $\delta = 1.78$ ), 3% für **4b** ( $\delta = 2.43$ ) und 6% für **5b** ( $\delta = 2.08$ ).

**3-Methyl-3-(1-phenylvinyl)-1,2,4-trioxolan (2b):** Farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 1.56$  (s; 3H), 5.20 (s; 1H), 5.25 (s; 1H), AB-System mit  $\delta_A = 5.33$  (1H),  $\delta_B = 5.69$  (1H),  $J_{AB} = 1.3$  Hz; 7.31–7.41 (m; 5H). — IR (CDCl<sub>3</sub>): 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (192.2) Ber. C 68.74 H 6.29 Gef. C 68.74 H 6.34

**3-Isopropenyl-3-phenyl-1,2,4-trioxolan (3b):** Farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): ABX<sub>3</sub>-System mit  $\delta_A = 5.23$  (1H),  $\delta_B = 5.15$  (1H),  $\delta_X = 1.79$  (3H),  $J_{AB} = 1.47$ ,  $J_{AX} = 1.1$ ,  $J_{BX} = 0.9$  Hz. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 18.27$  (q,  $J = 138.4$  Hz), 95.12 (t,  $J = 169.7$  Hz), 109.57 (s), 116.37 (t,  $J = 157.1$  Hz), 126.41 (d,  $J = 159.3$  Hz), 128.18 (d,  $J = 159.3$  Hz), 128.90 (d,  $J = 160.8$  Hz), 137.65 (s), 141.85 (s).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (192.2) Ber. C 68.74 H 6.29 Gef. C 68.26 H 6.40

**Monoozonolyse von 1a in Methanol:** Eine Lösung von 3.97 g (58.4 mmol) **1a** in 110 ml Methanol wurde mit 1.40 g (29.2 mmol) Ozon behandelt. Nach dem Einengen verblieben 9.4 g eines flüssigen Rückstandes. Daraus wurden mittels HPLC [Hexan/Ether (90:10), UV-Detektor bei 208 nm, Probenaufgabe 30  $\mu$ l] **12a–15a** und durch Flashchromatographie [Säule 3 × 60 cm, 180 g Silicagel 60, 1 bar, Pentan/Ether (3 l 90:10, 2 l 80:20, 1 l 60:40), 0.5 l Ether] ein Gemisch von **16** (9%)<sup>13)</sup>, **17** (79%) und **18** (12%) in einer Gesamtmenge von 450 mg isoliert. Dieses Gemisch wurde bei Raumtemp. und 10<sup>-3</sup> Torr über eine Kurzwegapparatur destilliert. In einer Vorlage, welche auf 0°C gekühlt war, wurden 170 mg **17** erhalten.

**(1-Methoxy-1-methyl-2-propenyl)hydroperoxid (12a):** Farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 1.46$  (s; 3H), 3.35 (s; 3H), ABX-System mit  $\delta_A = 5.33$  (1H),  $\delta_B = 5.46$  (1H),  $\delta_X = 5.87$  (1H),  $J_{AB} = 1.2$ ,  $J_{AX} = 11.0$ ,  $J_{BX} = 17.6$  Hz [Lit.<sup>14)</sup> <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 1.45$  (s; 3H), 3.32 (s; 3H), 5–6.2 (m; 3H)]. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 21.53$  (q,  $J = 129$  Hz), 49.68 (q,  $J = 143$  Hz), 105.16 (s), 117.82 (td,  $J = 160$

und 4 Hz), 136.93 (dm,  $J = 164$  Hz). — IR (Film): 3370 (OH),  $1640\text{ cm}^{-1}$  (C=C) [Lit.<sup>14)</sup> IR (Film): 3380,  $1631\text{ cm}^{-1}$ ].

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$  (118.1) Ber. C 50.84 H 8.53 Gef. C 51.16 H 8.32

(1-Methoxy-2-methyl-2-propenyl)hydroperoxid (**13a**): Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\text{ABX}_3$ -System mit  $\delta_{\text{A}} = 5.21$  (m; 1H),  $\delta_{\text{B}} = 5.10$  (m; 1H),  $\delta_{\text{X}} = 1.77$  (3H), Kopplungskonstanten nicht ermittelt, 3.50 (s; 3H), 5.04 (s; 1H), 8.30 (s; 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 17.85$  (qm,  $J = 127.0$  Hz), 55.89 (qd,  $J = 143.2$  und 4.1 Hz), 109.14 (dm,  $J = 163.4$  Hz), 115.96 (tm,  $J = 157.9$  Hz), 139.55 (s). — IR (Film): 3360 (OH),  $1655\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$  (118.1) Ber. C 50.84 H 8.53 Gef. C 50.97 H 8.33

(Hydroxymethyl)(1-methoxy-1-methyl-2-propenyl)peroxid (**14a**): Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.48$  (s; 3H), 3.38 (s, 3H), 3.64 (breites s; 1H), 5.15 (breites s; 2H),  $\text{ABX}$ -System mit  $\delta_{\text{A}} = 5.31$  (1H),  $\delta_{\text{B}} = 5.45$  (1H),  $\delta_{\text{X}} = 5.88$  (1H),  $J_{\text{AB}} = 1.2$ ,  $J_{\text{AX}} = 10.9$ ,  $J_{\text{BX}} = 17.5$  Hz. — IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3600,  $3440\text{ cm}^{-1}$  (OH). — Die Substanzmenge war nicht ausreichend für eine Elementaranalyse.

(Hydroxymethyl)(1-methoxy-2-methyl-2-propenyl)peroxid (**15a**): Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 3.52$  (s; 3H), 4.02 (breites s; 1H), 5.14 (s; 1H), 5.17 (m; 2H),  $\text{ABX}_3$ -System mit  $\delta_{\text{A}} = 5.21$  (m; 1H),  $\delta_{\text{B}} = 5.09$  (m; 1H),  $\delta_{\text{X}} = 1.78$  (m; 3H), Kopplungskonstanten nicht ermittelt. — IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3600,  $3440$  (OH),  $1655\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$  (148.2) Ber. C 48.64 H 8.16 Gef. C 48.54 H 7.95

Produktausbeuten bei der Ozonolyse von **1a** in Methanol: Eine Lösung von 1.27 g (18.7 mmol) **1a** in 9.3 ml Methanol wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 0.45 g (9.4 mmol) Ozon behandelt. Von der erhaltenen farblosen Flüssigkeit (8.56 g) wurden 0.89 g (10.4%) entnommen, mit 84.2 mg (0.59 mmol) Dichloressigsäure-methylester als Standard und 0.3 ml  $\text{CDCl}_3$  sowie TMS versetzt und mit Hilfe eines 250-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums die Anteile der Komponenten ermittelt. Dazu wurden die Intensitäten der im folgenden genannten Signale der einzelnen Komponenten zur Intensität des Methylsignals von Dichloressigsäure-methylester in Beziehung gesetzt. Es ergaben sich folgende Ausbeuten<sup>4)</sup>: 18% für **5a** ( $\delta = 9.55$ ), 26% für **12a** ( $\delta = 1.46$ ), 33% für **13a** ( $\delta = 1.77$ ), 4% für **14a** ( $\delta = 1.48$ ), 5% für **15a** ( $\delta = 3.52$ ), 18% für **16** ( $\delta = 4.94$ )<sup>13)</sup> und 60% für **18** ( $\delta = 3.43$  und 4.72)<sup>11)</sup>.

Reduktion von **12a** mit Dimethylsulfid: Eine Lösung von **12a** in  $\text{CDCl}_3$  wurde im NMR-Röhrchen mit einem Überschuß an Dimethylsulfid versetzt und ca. 4 h bei Raumtemp. stehengelassen.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (TMS) zeigte die Signale von überschüssigem DMS ( $\delta = 2.12$ ), DMSO ( $\delta = 2.61$ ), Methanol ( $\delta = 3.47$ ) und **4a** [ $\delta = 2.29$  (s; 3H), 5.79–6.38 (m; 3H)]. DMSO, Methanol und **4a** lagen im molaren Verhältnis von ca. 1:1:1 vor.

Reduktion von **13a** mit Dimethylsulfid: In analoger Weise wurde **13a** mit Dimethylsulfid umgesetzt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte die Signale von DMS, DMSO, Methanol und **5a** [ $\text{ABX}_3$ -System mit  $\delta_{\text{A}} = 6.30$  (1H),  $\delta_{\text{B}} = 5.99$  (1H),  $\delta_{\text{X}} = 1.85$  (3H),  $J_{\text{AB}} = J_{\text{BX}} = 1.0$ ,  $J_{\text{AX}} = 1.47$  Hz, 9.57 (s; 1H)]. DMSO, Methanol und **5a** lagen wieder im Verhältnis von 1:1:1 vor. Im Anschluß an die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse wurde aus der Lösung das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von **5a** ausgefällt, dünnschichtchromatographisch gereinigt (Bedingungen wie vorstehend) und aus Aceton umkristallisiert. Schmp.  $203^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>15)</sup>  $201^\circ\text{C}$ ).

Reduktion von **14a** mit Dimethylsulfid: In analoger Weise wurde **14a** mit Dimethylsulfid umgesetzt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte selbst nach 14tägigem Stehenlassen bei Raum-

temp. neben den Signalen von DMS, DMSO, Methanol und **4a** ( $\delta = 2.29$  sowie  $5.79-6.38$ ) noch die Signale von **14a** ( $\delta = 1.48, 3.38$  und  $5.12-6.16$ ). Die relativen Anteile betrugen 36% für **14a** und 64% für **4a**.

**Reduktion von 15a mit Dimethylsulfid:** In analoger Weise wurde **15a** mit Dimethylsulfid umgesetzt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte nach 14 d neben den Signalen von DMSO, Methanol, **5a** ( $\delta = 1.85, 5.99, 6.30, 9.57$ ) und **15a** ( $\delta = 1.78, 3.52, 5.14$ ) noch die Signale von **19** ( $\delta = 1.95, 3.76, 5.57, 6.11$ ). Die molaren Anteile betrugen 19% für **15a**, 71% für **5a** und 10% für **19**.

#### Monoozonolyse von **1b** in Methanol

**a) Isolierung von 3b–5b, 12b, 13b und 1-Phenyl-1,2-propandion:** Eine Lösung von 1.44 g (10 mmol) **1b** in 10 ml Methanol und 0.5 ml Dichlormethan wurde mit 0.43 g (9.0 mmol) Ozon behandelt. Aus dem flüssigen Rückstand (5.56 g) wurden mittels Flashchromatographie [Säule  $3 \times 60$  cm, 200 g Silicagel, Pentan/Ether (85:15; 2 l), (50:50; 1 l), Fraktionenvolumen 40 ml, 0.8 bar] Gemische von **3b** und **5b** (Fraktionen 8 und 9), von **5b** und 1-Phenyl-1,2-propandion (Fraktionen 10–13) und von **4b** und **13b** (Fraktionen 15–17) sowie die reinen Verbindungen **12b** (Fraktionen 20–23) und **13b** (Fraktion 14) erhalten. Aus den vorstehenden Gemischen wurden anschließend durch Niederdruckchromatographie (Fertigsäule  $2.5 \times 31$  cm, Silicagel 60, UV-Detektor bei 260 nm, Pentan/Ether ca. 90:10) die Verbindungen **3b** ( $t_R$  24 min), **4b** ( $t_R$  48 min), **5b** ( $t_R$  38 min) und 1-Phenyl-1,2-propandion isoliert.

**(1-Methoxy-1-methyl-2-phenyl-2-propenyl)hydroperoxid (12b):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.49$  (s; 3H), 3.39 (s; 3H), AB-System mit  $\delta_A = 5.43$  (1H),  $\delta_B = 5.66$  (1H),  $J_{AB} = 1.47$  Hz; 7.34–7.39 (m; 5H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 21.1$  (q,  $J = 129.4$  Hz), 50.9 (q,  $J = 148.6$  Hz), 125.6 (t,  $J = 159.7$  Hz), 128.1 (d,  $J = 163.3$  Hz), 128.2 (d,  $J = 163.3$  Hz), 128.7 (d,  $J = 163.3$  Hz), 146.9 (s). — IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3520 (OH),  $1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 67.68 H 7.26

**(1-Methoxy-2-methyl-1-phenyl-2-propenyl)hydroperoxid (13b):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS): ABX<sub>3</sub>-System mit  $\delta_A = 5.46$  (1H),  $\delta_B = 5.12$  (1H),  $\delta_X = 1.57$  (3H),  $J_{AB} = 1.65$ ,  $J_{AX} = 0.92$ ,  $J_{BX} = 1.47$  Hz, 3.30 (s; 3H), 7.31–7.52 (m; 5H), 7.57 (s; 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 18.66$  (q,  $J = 127.3$  Hz), 49.71 (q,  $J = 143.7$  Hz), 106.66 (s), 113.80 (t,  $J = 156.3$  Hz), 125.88 (d,  $J = 160.8$  Hz), 127.43 (d,  $J = 160.8$  Hz), 127.59 (d,  $J = 160.0$  Hz), 137.42 (s), 142.17 (s). — IR (Film): 3400 (OH),  $1640\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 67.70 H 7.11

**b) Isolierung von 14b und 15b:** Eine Lösung von 2.61 g (18.2 mmol) **1b** in 40 ml Methanol und 0.5 ml Dichlormethan wurde mit 0.87 g (18.2 mmol) Ozon (1.02 mmol  $\text{O}_3/\text{l}$ ) behandelt und der gelbliche flüssige Rückstand (4.5 g) mittels HPLC aufgetrennt [Hexan/Ether (86:14), Probenaufgabe 30  $\mu\text{l}$ , UV-Detektor bei 220 nm]. In der Reihenfolge zunehmender Retentionszeiten wurden folgende Produkte isoliert: **1b**, **3b**, ein Gemisch von **5b** und Benzoesäure-methylester, **4b**, **13b**, **12b**, **15b** und **14b**.

**(Hydroxymethyl)(1-methoxy-1-methyl-2-phenyl-2-propenyl)peroxid (14b):** Gelbliche Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.53$  (s; 3H), 3.40 (s; 3H), 5.17 (breites s; 2H), AB-System mit  $\delta_A = 5.41$  (1H),  $\delta_B = 5.64$  (1H),  $J_{AB} = 1.47$  Hz; 7.30–7.42 (m; 5H). — IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3590 (OH), 3340 (OH),  $1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 62.95 H 7.25

(Hydroxymethyl) (1-methoxy-2-methyl-1-phenyl-2-propenyl)peroxid (**15b**): Farbloser Feststoff, Schmp. 36–37°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\text{ABX}_3$ -System mit  $\delta_{\text{A}} = 5.48$  (1H),  $\delta_{\text{B}} = 5.11$  (1H),  $\delta_{\text{X}} = 1.57$  (3H),  $J_{\text{AB}} = 1.62$ ,  $J_{\text{AX}} = 0.73$ ,  $J_{\text{BX}} = 0.92$  Hz, 3.32 (s; 3H), 5.21 (breites s; 2H), 7.30–7.59 (m; 5H). Eine teilweise Überlagerung des Signals von  $\text{H}_{\text{A}}$  durch das Signal der  $\text{CH}_2\text{OO}$ -Gruppe konnte durch Zugabe von  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  als Shift-reagenz behoben werden:  $\delta_{\text{A}} = 6.22$ ,  $\delta_{\text{B}} = 5.49$ ,  $\delta_{\text{X}} = 2.10$ ,  $\delta_{\text{CH}_2\text{O}_2} = 8.57$ ,  $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5} = 7.40$ –8.30. — IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3600 (OH), 3450  $\text{cm}^{-1}$  (OH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 62.80 H 7.31

*Produktausbeuten bei der Ozonolyse von 1b in Methanol:* Eine Lösung von 2.61 g (18.1 mmol) **1b** in 40 ml Methanol und 0.5 ml Dichlormethan wurde mit 0.87 g (18.1 mmol) Ozon behandelt. Im Rückstand (4.50 g gelbliche Flüssigkeit) wurden nach Zusatz von  $\text{CDCl}_3$  und TMS durch  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse die molaren Produktanteile bestimmt. Sie ergaben sich zu 4% für **3b** ( $\delta = 1.79$ ; 3H), ca. 1% für **4b** ( $\delta = 2.44$ ; 3H), 11% für **5b** ( $\delta = 2.08$ ; 3H), 21% für **12b** ( $\delta = 1.49$ ; 3H), 33% für **13b** ( $\delta = 3.30$ ; 3H), 5% für **14b** ( $\delta = 3.40$ ; 3H), 9% für **15b** ( $\delta = 3.32$ ; 3H), 10% für **16** ( $\delta = 4.96$ ; 2H), 13% für **17** (3.52; 3H), 31% für **18** ( $\delta = 4.74$ ; 2H), 3% für 1-Phenyl-1,2-propandion ( $\delta = 2.53$ ; 3H) und 2% für Benzoesäure-methylester ( $\delta = 3.92$ ; 3H).

*Reduktion von 12b mit Dimethylsulfid:* In analoger Weise wie für **12a** beschrieben wurde **12b** reduziert.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (TMS) zeigte die Signale von DMS, DMSO, Methanol und **4b** ( $\delta = 2.44$ ,  $\delta_{\text{A}} = 5.98$ ,  $\delta_{\text{B}} = 6.19$ , 7.34). GC-Analyse (Glassäule 0.3  $\times$  300 cm, 5% Nitrilsiliconöl XE 60 auf Chromosorb G; 60–160°C bei 4°C/min) ergab  $t_{\text{R}}$  27.7 min ebenso wie die authentische Substanz **4b**.

*Reduktion von 13b mit Dimethylsulfid:* In analoger Weise wurde aus **13b** eine Lösung erhalten, in welcher **5b** durch  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse [ $\delta_{\text{B}} = 5.91$ ,  $\delta_{\text{A}} = 5.63$ ,  $\delta_{\text{X}} = 2.08$  (teilweise überlagert); 7.39–7.80] und GC-Analyse ( $t_{\text{R}} = 24.9$  min; Bedingungen wie vorstehend) nachgewiesen wurde.

*Reduktion von 14b mit Triphenylphosphan:* Eine Lösung von **14b** in  $\text{CDCl}_3$  wurde im NMR-Röhrchen mit Triphenylphosphan versetzt und 20 h bei Raumtemp. stehengelassen. Durch  $^1\text{H-NMR}$ - ( $\delta = 2.43$ , 6.17 und 5.96) und GC-Analyse ( $t_{\text{R}} = 27.7$  min; Bedingungen wie vorstehend) konnte **4b** nachgewiesen werden.

*Reduktion von 15b mit Triphenylphosphan:* In analoger Weise wurde **15b** 6 d reagieren gelassen und danach **5b** durch  $^1\text{H-NMR}$ - ( $\delta = 2.07$ , 5.62 und 5.90) sowie GC-Analyse ( $t_{\text{R}} = 24.9$  min) nachgewiesen.

*Regioselektivität des Ozonangriffes an 1a:* Eine Lösung von 0.563 g (8.3 mmol) **1a** in 1 ml Methanol wurde mit 0.23 g (4.8 mmol) Ozon behandelt, auf  $-15^\circ\text{C}$  erwärmt und mit 0.3 g (4.8 mmol) Dimethylsulfid versetzt. Nach 15 h bei Raumtemp. wurden von der farblosen Lösung 187 mg entnommen, mit 138 mg (0.82 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard vermischt und nach Zusatz von  $\text{CDCl}_3$  und TMS  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die Ausbeuten an **4a** und **5a** ermittelt. Dazu wurden die Intensitäten der Signale für **4a** ( $\delta = 2.29$ ; 3H) und für **5a** ( $\delta = 9.56$ ; 1H) zur Intensität des Signals des Standards ( $\delta = 5.97$ ; 2H) in Beziehung gesetzt. Es ergaben sich Ausbeuten<sup>4)</sup> von 33% für **4a** und von 53% für **5a** bzw. relative Anteile von 38% für **4a** und von 62% für **5a**.

*Regioselektivität des Ozonangriffes an 1b:* Eine Lösung von 1.16 g (8.05 mmol) **1b** in 0.8 ml Methanol und 1 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde mit 0.193 g (4.03 mmol) Ozon behandelt, auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt, mit 1.30 g (4.96 mmol) Triphenylphosphan versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Von der gelb-orangen Lösung wurden 1.61 g entnommen, mit 0.16 g (1.20 mmol)

1,1,1-Trichlorethan als Standard ( $\delta = 2.73$ ; 3H) vermischt und nach Zusatz von  $\text{CDCl}_3$  und TMS  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch wie vorstehend die Ausbeuten von **4b** ( $\delta = 2.44$ ; 3H) und von **5b** ( $\delta = 2.08$ ; 3H) ermittelt. Es ergaben sich Ausbeuten<sup>4)</sup> von 36% für **4b** und von 53% für **5b** bzw. relative Anteile von 40% für **4b** und von 60% für **5b**.

**Monoozonolyse von 25 in Pentan/Dichlormethan:** Eine Lösung von 1.65 g (8.0 mmol) **25**<sup>8)</sup> in 82 ml Pentan und 82 ml Dichlormethan wurde mit 0.35 g (7.3 mmol) Ozon behandelt und der gelb-orange, flüssige Rückstand (1.82 g) durch Flashchromatographie aufgetrennt [Säule  $3 \times 55$  cm, 180 g Silicagel 60, 0.7 bar, 3.5 l Pentan/Benzol (9:1), 0.5 l Pentan/Ether (6:4)]. Aus den Fraktionen 31–52 (jeweils 50 ml) wurde das Ozonid **26** (411 mg; 20%), aus den Fraktionen 60–80 das Epoxid **27** (193 mg; 11%) und aus den Fraktionen 87–93 ein Gemisch von Keton **28**<sup>16)</sup> und Ketoepoxid **29**<sup>17)</sup> (291 mg) im relativen Verhältnis von 1:1.7 erhalten.

**3-Phenyl-3-(1-phenylvinyl)-1,2,4-trioxolan (26):** Farbloser Feststoff. Schmp. (Subl. bei  $40^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr)  $36^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS): Ozonidteil:  $\delta = 5.31$  (s; 1H), 5.33 (s; 1H). Olefinteil: AB-System mit  $\delta_A = 5.59$  (1H) und  $\delta_B = 5.73$  (1H),  $J_{AB} = 1.1$  Hz; Aromatenteil: 7.26 (s; 5H), 7.30–7.67 (m; 5H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 95.14$  (t,  $J = 170.10$  Hz), 109.23 (s), 118.48 (dd,  $J = 158.80$  und  $161.10$  Hz), 126.70 (d,  $J = 165.2$  Hz), 127.64 (d,  $J = 160.2$  Hz), 127.85 (d,  $J = 162.5$  Hz), 128.25 (d,  $J = 165.2$  Hz), 129.04 (d,  $J = 169.8$  Hz), 137.35 (s), 138.02 (s), 146.11 (s).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (254.3) Ber. C 75.57 H 5.55 Gef. C 75.50 H 5.66

**Reduktion von 26:** Eine Lösung von **26** in  $\text{CDCl}_3$  wurde in einem NMR-Röhrchen bei Raumtemp. mit einer Spatelspitze Triphenylphosphan versetzt.  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse zeigte die Signale der olefinischen Protonen des Ketons **28** bei  $\delta = 5.64$  und  $6.06$ . GC/MS-Analyse (Säule  $0.3 \times 50$  cm, 5% Nitrilsiliconöl XE 60 auf Chromosorb G;  $60-180^\circ\text{C}$  bei  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ):  $m/e$  (rel. Int. %) = 208 (38)  $\text{M}^+$ , 105 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}]^+$ , 77 (56)  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ . —  $t_R$  (Bedingungen wie vorstehend) 16.3 min.

**2-Phenyl-2-(1-phenylvinyl)oxiran (27):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS): Epoxidteil: AB-System mit  $\delta_A = 3.14$  (1H),  $\delta_B = 3.31$  (1H),  $J_{AB} = 5.68$  Hz; Olefinteil: AB-System mit  $\delta_A = 5.55$  (1H),  $\delta_B = 5.84$  (1H),  $J_{AB} = 1.0$  Hz; Aromatenteil: 7.18–7.48 (m; 10H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 56.82$  (t,  $J = 175.80$  Hz), 61.91 (s), 116.50 (t,  $J = 158.80$  Hz), 126.24 (d,  $J = 160.60$  Hz), 126.79 (d,  $J = 160.60$  Hz), 127.73 (d,  $J = 162.00$  Hz), 127.91 (d,  $J = 162.00$  Hz), 128.31 (d,  $J = 160.20$  Hz), 137.71 (s), 139.02 (s), 145.42 (s). — GC/MS-Analyse (Bedingungen wie bei **26**):  $m/e$  (rel. Int. %) = 222 (90)  $\text{M}^+$ , 221 (62)  $[\text{M} - \text{H}]^+$ , 115 (100)  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{O}]^+$ , 91 (37)  $[\text{C}_7\text{H}_5]^+$ , 77 (18)  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ . —  $t_R$  (Bedingungen wie bei **26**) 17.3 min.

**Herstellung von 27:** Eine Lösung von 1.24 g (6.0 mmol) **25** und 1.06 g (6.1 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 45 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemp. 3 h gerührt, anschließend mit wäbriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Aus dem Rückstand wurden durch Säulenchromatographie [Säule  $3 \times 100$  cm, 300 g Silicagel 60, Pentan/Ether (12:1)] 300 mg (22%) **27** erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und GC/MS-Daten sowie die GC-Retentionszeit waren identisch mit den vorstehend beschriebenen Daten für **27** aus der Ozonolysereaktion.

**Ermittlung der Produktanteile im Ozonolyseprodukt:** In einer Lösung von 38.2 mg des gelb-orangen Rückstandes aus der Ozonolyse von **25** und von 25.4 mg (0.14 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in  $\text{CDCl}_3$  und im Beisein von TMS wurden  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch die folgenden Produktanteile ermittelt: 26% für **26** ( $\delta = 5.73$ , 1H), 17% für **27** ( $\delta = 5.84$ , 1H),

4% für **28** ( $\delta = 5.64$ , 1H) und ca. 8% für **29**. Wegen teilweiser Überlappung der Signale von **29** bei  $\delta = 3.08$  und  $3.40$  mit den Signalen von **27** bei  $\delta = 3.14$  und  $3.31$  wurde der Anteil von **29** aus der Differenz des gesamten Integrationswertes dieser Signale und dem anteiligen Integrationswert der Signale für **27** bei  $\delta = 3.14$  und  $3.31$  ermittelt. Der anteilige Integrationswert für **27** wurde aus dessen Integrationswert des Signals bei  $\delta = 5.84$  berechnet.

**Monoozonolyse von 25 in Methanol:** Eine Lösung von  $1.94$  g ( $9.4$  mmol) **25** in  $18$  ml Methanol und  $4$  ml  $\text{CDCl}_3$  wurde bei Raumtemp. mit  $0.34$  g ( $7.1$  mmol) Ozon behandelt und der Rückstand ( $5.9$  g) durch Flashchromatographie aufgetrennt [Säule  $3 \times 60$  cm,  $200$  g Silicagel 60,  $1.5$  l Pentan/Ether ( $9:1$ ),  $1$  l Hexan/Ether ( $4:1$ ),  $2$  l Hexan/Ether ( $1:1$ )]. Aus den Fraktionen  $15-21$  (jeweils  $50$  ml) wurde **27** ( $151$  mg,  $7\%$ ), aus den Fraktionen  $23-28$  ein  $3:1$ -Gemisch von **28** und **29** (zusammen  $180$  mg), aus den Fraktionen  $50-56$  wurde **30** ( $472$  mg,  $21\%$ ) und aus den Fraktionen  $61-67$  wurde **31** ( $35$  mg,  $1\%$ ) isoliert.

**(1-Methoxy-1,2-diphenyl-2-propenyl)hydroperoxid (30):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 3.33$  (s; 3H), AB-System mit  $\delta_A = 5.56$  (1H),  $\delta_B = 5.91$  (1H),  $J_{AB} = 1.30$  Hz;  $7.16$  (s; 5H),  $7.24-7.45$  (m; 5H),  $7.57$  (breites s; 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 49.80$  (q,  $J = 143.7$  Hz),  $106.24$  (s),  $118.01$  (dd,  $J = 160.8$  und  $157.8$  Hz),  $126.39$  (d,  $J = 160.8$  Hz),  $126.82$  (d,  $J = 160.0$  Hz),  $127.12$  (d,  $J = 159.3$  Hz),  $127.40$  (d,  $J = 160.8$  Hz),  $127.46$  (d,  $J = 160.8$  Hz),  $127.77$  (d,  $J = 160.8$  Hz),  $137.36$  (s),  $138.18$  (s),  $146.60$  (s). — IR (Film):  $3400\text{ cm}^{-1}$  (OH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (256.3) Ber. C  $74.98$  H  $6.29$  Gef. C  $75.38$  H  $6.64$

**(Hydroxymethyl)(1-methoxy-1,2-diphenyl-2-propenyl)peroxid (31):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.82$  (s; 1H),  $3.21$  (s; 3H),  $4.03$  (s; 1H),  $4.05$  (s; 1H), AB-System mit  $\delta_A = 5.50$  (1H),  $\delta_B = 5.60$  (1H),  $J_{AB} = 0.92$  Hz,  $7.05-7.36$  (m; 10H). — IR (Film):  $3400\text{ cm}^{-1}$  (OH). — Mit einer Lösung von Natriumiodid in Eisessig reagierte die Substanz unter Bildung von Iod.

**Reduktion von 30:** Eine Lösung von **30** in  $\text{CDCl}_3$  wurde bei Raumtemp. mit einigen Tropfen Dimethylsulfid versetzt. Anschließende  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (TMS) zeigte die Signale von **28** ( $\delta = 5.65$ ,  $6.08$ ,  $7.25-8.00$ ), von Methanol ( $\delta = 3.48$ ) und von Dimethylsulfoxid ( $\delta = 2.62$ ). Die molaren Anteile der drei Substanzen waren etwa gleich.

**Versuche zur Reduktion von 31:** Lösungen von **31** in  $\text{CDCl}_3$  wurden mit Dimethylsulfid bzw. mit Triphenylphosphan versetzt und bei Raumtemp. stehengelassen. Periodisch durchgeführte  $^1\text{H-NMR}$ -Analysen zeigten selbst nach  $8$  d keine Abnahme der Signale von **31** und keine Signale für das erwartete Reduktionsprodukt **28**.

**Monoozonolyse von 34 in Pentan:** Eine Lösung von  $2.18$  g ( $15.8$  mmol) **34**<sup>18,19)</sup> in  $50$  ml Pentan wurde mit  $0.76$  g ( $15.8$  mmol) Ozon behandelt.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des flüssigen Rückstandes ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) zeigte eine Vielzahl von Signalen im Bereich von Methylgruppen, die nicht zugeordnet werden konnten. Der Rückstand wurde bei Raumtemp. weiter eingengt. Bei Raumtemp. und  $1$  Torr wurde in einer auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlten Vorlage **35**<sup>20)</sup> erhalten.

#### Monoozonolyse von 34 in Methanol

a) **Isolierung von 39:** Eine Lösung von  $2.56$  g ( $18.6$  mmol) **34**<sup>18,19)</sup> in  $8.4$  ml Methanol und  $10$  ml Dichlormethan wurde mit  $0.45$  g ( $9.4$  mmol) Ozon behandelt. Das gelbe Rohprodukt wurde bei Raumtemp. und  $1$  Torr eingengt, wobei  $257$  mg des farblosen flüssigen Methoxyhydroperoxids **39** als Rückstand verblieben. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.42$  (s; 6H),  $3.32$  (s; 3H),  $8.06$  (breites s; 1H). — Nach Zugabe von einigen Tropfen Dimethyl-

sulfid zeigte das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Signale von Aceton ( $\delta = 2.17$ ), Methanol ( $\delta = 3.48$ ) und Dimethylsulfoxid ( $\delta = 2.62$ ).

b) *Isolierung von 36–38*: Eine Lösung von 1.61 g (11.7 mmol) **34**<sup>18,19</sup> in 9.7 ml Methanol und 8.9 ml Dichlormethan wurde mit 0.56 g (11.7 mmol) Ozon behandelt. Das Rohprodukt wurde unter Eiskühlung und Rühren portionsweise mit insgesamt 3.1 g (11.8 mmol) Triphenylphosphan versetzt. GC-Analyse (Säule  $0.3 \times 500$  cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G;  $60-160^\circ\text{C}$  bei  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ) zeigte die Peaks von Aceton ( $t_R = 4.2$  min), **34** ( $t_R = 6.0$  min), **36** ( $t_R = 16.0$  min), **37** ( $t_R = 12.0$  min) und von **38** ( $t_R = 8.1$  min). – Das Rohprodukt wurde bei Raumtemp. und 12 Torr ohne Kolonne in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat wurde bei Normaldruck mit einer aufgesetzten 10-cm-Vigreux-Kolonne eingengt, wobei die Kopftemperatur maximal  $60^\circ\text{C}$  erreichte. Aus dem Destillationsrückstand wurden mittels PGC (Säule  $0.7 \times 300$  cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G;  $60-180^\circ\text{C}$  bei  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) die Verbindungen **36**<sup>21</sup> und **37** sowie ein Gemisch von **34** und **38** isoliert.

*2-(1,2-Dimethyl-1-propenyl)-2,3,3-trimethyloxiran (37)*: Farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.16$  (s; 3H), 1.32 (s; 3H), 1.36 (s; 3H), 1.63 (s; 9H). – MS (rel. Int. %):  $m/e = 139$  (46)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ , 81 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_9]^+$ , 41 (11)  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ . –  $t_R$  (Bedingungen wie vorstehend) 12.0 min.

*Unabhängige Herstellung von 37*: Eine Lösung von 300 mg (2.2 mmol) **34**<sup>18,19</sup> in 10 ml Dichlormethan wurde unter Eiskühlung mit 440 mg (2.6 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit einer gesättigten wäßrigen  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat bei Raumtemp. und 12 Torr eingengt. Als Rückstand verblieben 162 mg (48%) **37**. –  $^1\text{H}$ -NMR- und MS-Daten waren identisch mit denen von **37** aus der Ozonolysereaktion. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 13.95$  (q,  $J = 125$  Hz), 18.94 (q,  $J = 125$  Hz), 19.42 (q,  $J = 124$  Hz), 20.15 (qm,  $J = 123$  Hz), 20.94 (qm,  $J = 123$  Hz), 21.86 (qm,  $J = 124$  Hz), 63.91 (s), 67.44 (s), 125.02 (s), 128.55 (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (154.3) Ber. C 77.86 H 11.76 Gef. C 77.88 H 11.68

- <sup>1)</sup> K. Griesbaum, H. Keul, S. Agarwal und G. Zwick, Chem. Ber. 116, 409 (1983).
- <sup>2)</sup> Jeweils GC-Flächenprozent. Bei höheren Retentionszeiten waren noch weitere unstrukturierte Peaks aufgetreten, welche möglicherweise Zersetzungsprodukten zugeordnet werden müssen.
- <sup>3)</sup> R. M. Ellam und J. M. Padbury, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 1086, und 1972, 1094.
- <sup>4)</sup> Ausbeuten bezogen auf das im Unterschub eingesetzte, quantitativ verbrauchte Ozon und ermittelt durch  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse des eingengten Rohgemisches im Beisein eines Standards. Zur Ausbeuteberechnung wurden die Folgeprodukte des  $\text{CH}_2$ -Bruchstückes und die Folgeprodukte des größeren Restbruchstückes getrennt bewertet, so daß deren Summe theoretisch jeweils 100% betragen sollte.
- <sup>5)</sup> Bei Anwendung von höheren  $\text{O}_3/\text{O}_2$ -Verhältnissen besteht bei konjugierten Dienlen die Gefahr der Selbstentzündung und/oder der Verpuffung. Vgl. dazu K. Griesbaum, H. Keul und G. Zwick, Nachr. Chem. Tech. Lab. 30, 34 (1982).
- <sup>6)</sup> W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra, J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).
- <sup>7)</sup> J. Jaques, C. Weidmann und A. Horeau, Bull. Soc. Chim. Fr. 1959, 424.
- <sup>8)</sup> K. Alder und J. Haydn, Liebigs Ann. Chem. 570, 201 (1950).
- <sup>9)</sup> W. Sowa und G. H. S. Thomas, Can. J. Chem. 44, 836 (1966).



- <sup>10)</sup> V. J. Traynelis und W. L. Hergenrother, J. Am. Chem. Soc. **86**, 298 (1964).  
<sup>11)</sup> R. Jacquier, M. Mousseron und S. Boyer, Bull. Soc. Chim. Fr. **1956**, 1653.  
<sup>12)</sup> J. H. Burckhalter und R. C. Fuson, J. Am. Chem. Soc. **70**, 4184 (1948).  
<sup>13)</sup> M. Meister, G. Zwick und K. Griesbaum, Can. J. Chem. **61**, 2385 (1983).  
<sup>14)</sup> W. B. Hammond, Tetrahedron Lett. **1979**, 2309.  
<sup>15)</sup> P. R. Enslin, J. M. Hugo, K. B. Norton und D. E. A. Rivett, J. Chem. Soc. **1960**, 4779.  
<sup>16)</sup> H. Fiesselmann und J. Ribka, Chem. Ber. **89**, 27 (1956).  
<sup>17)</sup> H. O. House, D. Reif und R. L. Wasson, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2490 (1957).  
<sup>18)</sup> W. F. Forbes, R. Shilton und A. Balasubramanian, J. Org. Chem. **29**, 3528 (1964).  
<sup>19)</sup> R. Criegee, U. Zirngibl, H. Furrer, D. Seebach und G. Freund, Chem. Ber. **97**, 2942 (1964).  
<sup>20)</sup> R. Criegee und K. Metz, Chem. Ber. **89**, 1714 (1956).  
<sup>21)</sup> A. Colonge und K. Mostavi, Bull. Soc. Chim. Fr. **6**, 335 (1939).

[252/84]