

Diozonolysen von acyclischen konjugierten Dienen in Methanol

Karl Griesbaum* und Gerhard Zwick

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

Eingegangen am 23. April 1985

Bei der Diozonolyse von Isopren (**1a**), 2-Methyl-3-phenyl-1,3-butadien (**1b**), 2,3-Diphenyl-1,3-butadien (**26**) und 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien (**30**) in Methanol führten Folgereaktionen der primären Spaltprodukte zu anomalen Produkten, welche durch Spaltung sowohl der beiden Doppelbindungen als auch der Einfachbindungen der Diensysteme entstanden sind. Die Diozonolyse von **26** und **30** in Methanol ergab zusätzlich Produkte, in welchen eine der Doppelbindungen der entsprechenden Diensysteme epoxidiert war. Die Entstehungsweise der anomalen Spaltprodukte wurde durch Ozonolyse von Zwischenprodukten, nämlich von α,β -ungesättigten Methoxyhydroperoxiden und von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, aufgeklärt.

Diozonolyses of Acyclic Conjugated Dienes in Methanol

In the diozonolyses of isoprene (**1a**), 2-methyl-3-phenyl-1,3-butadiene (**1b**), 2,3-diphenyl-1,3-butadiene (**26**), and 2,3,4,5-tetramethyl-2,4-hexadiene (**30**) in methanol subsequent reactions of the primary cleavage products afforded abnormal products, which arose from cleavage of both the double bonds and the single bonds of the diene systems. In addition, the diozonolyses of **26** and of **30** gave products, in which one of the double bonds of the respective diene system has been epoxidized. The mode of formation of the abnormal cleavage products has been elucidated by the ozonolysis of intermediate products, *viz.* of α,β -unsaturated methoxyhydroperoxides and of α,β -unsaturated carbonyl compounds.

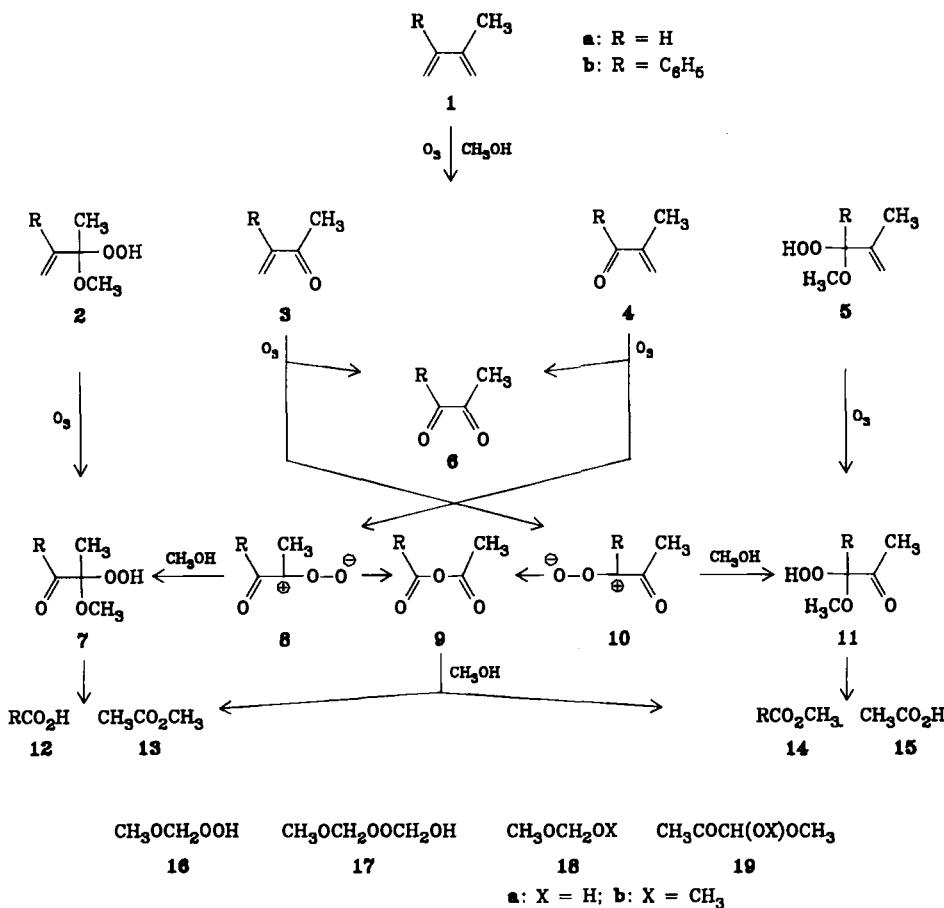
Diozonolysen von konjugierten Dienen, d.h. deren Umsetzung mit zwei Mol-äquivalenten Ozon, wurden bisher nicht systematisch untersucht. Aus Einzelergebnissen verschiedener Autoren war allerdings zu entnehmen, daß neben normalen auch anomale Produkte auftreten können, welche formal durch Spaltung der beiden Doppelbindungen sowie der Einfachbindung des Diensystems entstanden waren^{1,2)}. Zur Klärung von Substituenteneinflüssen auf den Spaltungsablauf und die Spaltprodukte haben wir die Diozonolysen von Isopren (**1a**), 2-Methyl-3-phenyl-1,3-butadien (**1b**), 2,3-Diphenyl-1,3-butadien (**26**) und 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien (**30**) in Methanol untersucht.

Die Ozonolysen wurden mit Ausnahme der des schwerlöslichen **26** bei tiefen Temperaturen (−50 bzw. −78 °C) durchgeführt. Die Rohprodukte wurden entweder direkt oder nach Zufügen von [D₆]Dimethylsulfid auf Raumtemperatur erwärmt und so lange (ca. 1–2 Tage) stehengelassen, bis Folgereaktionen beendet waren, d.h. bis keine Veränderungen in der Produktverteilung mehr festgestellt

wurden. Die Produkte wurden mit Hilfe von authentischen Substanzen durch ^1H -NMR- und, sofern anwendbar, durch GC- und GC/MS-Analysen identifiziert. Die quantitative Produkterfassung erfolgte mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie. Dazu wurden die Substrate jeweils in Gegenwart eines internen Standards ozonisiert und die Rohprodukte wie vorstehend beschrieben behandelt.

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

Die Diozonolysen von **1a** und **1b** lieferten jeweils peroxidische Rohprodukte, welche beim Erwärmen auf Raumtemperatur exotherm reagierten. In den direkt erwärmten Rohgemischen wurden neben den Spaltstücken **16–18**, welche aus den endständigen Methylengruppen stammten, nur Produkte gefunden, die aus einer anomalen Spaltung der Diensysteme herrührten, nämlich **13**, **14a** und **15** aus **1a** (Tab. 1) sowie **12b**, **13** und **14b** aus **1b** (Tab. 2). Die mit $[\text{D}_6]\text{DMS}$ versetzten



Rohgemische aus den Ozonolysen von **1a** und **1b** ergaben beim Erwärmen auf Raumtemp. keine exothermen Reaktionen, und als Spaltprodukte wurden überwiegend **18a** sowie die entsprechenden Dicarbonylverbindungen **6** erhalten (Tab. 1 und 2), von denen **6a** in der methanolischen Lösung in Form des Halbketals **19a** vorlag.

Die vorstehenden Ergebnisse deuteten darauf hin, daß die anomalen Produkte nicht aus den eigentlichen Ozonolysereaktionen, sondern aus Folgereaktionen stammten, in deren Verlauf offenbar Produkte mit einer noch intakten zentralen

Tab. 1. Produkte und Ausbeuten bei den Ozonolysen von **1a**–**5a** in Methanol
(RT = Raumtemp.)

| Substrat | <u>1a</u> 48 h, RT | <u>2a</u> 20 h, RT | <u>5a</u> 20 h, RT | <u>3a</u> 22 h, RT | <u>4a</u> 22 h, RT | <u>1a</u> DMS | <u>2a</u> DMS | <u>5a</u> DMS | <u>3a</u> DMS | <u>4a</u> DMS |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Nachbehandlung | | | | | | | | | | |
| Produkte und Ausbeuten, mol% | | | | | | | | | | |
| <chem>HC(=O)C(=O)CH3</chem> <u>6a</u> | - | - | - | 7 | 20 | 55 | 78 | 90 | 67 | 46 |
| <chem>HC(=O)O</chem> <u>12a</u> | - | - | - | - | - | - | - | - | 10 | 1 |
| <chem>CH3COOCH3</chem> <u>13</u> | 45 | 44 | 42 | 23 | 17 | 14 | 6 | 3 | 6 | 4 |
| <chem>HC(=O)OC(=O)CH3</chem> <u>14a</u> | 80 ^{c)} | 50 | 46 | 45 | 38 | 10 | 5 | 7 | 15 | 27 |
| <chem>CH3COOH</chem> <u>15</u> | 5 | - | - | 16 | 21 | - | - | - | - | 18 |
| <chem>CH3OCH2COOH</chem> <u>16</u> | 11 | 37 | 33 | - | 2 | - | - | - | - | - |
| <chem>CH3OCH2OOCH2OH</chem> <u>17</u> | 16 | 24 | 12 | 15 | 27 | 8 | - | 12 | - | 30 |
| <chem>CH3OCH2OX</chem> <u>18a,b</u> | 28 | - | 11 | 53 | 35 | 72 | 91 | 66 | 95 | 45 |

a) Die Ausbeuten wurden so berechnet, daß die Maximalausbeuten der Fragmente aus den endständigen CH₂-Gruppen und der Fragmente aus der zentralen Struktureinheit des Substrates jeweils 100% ergaben. — b) Liegt überwiegend als Halbketal **19a** vor. — c) Bei der Diozonolyse von **1a** kann **14a** nicht nur aus der anomalen Spaltung der zentralen Struktureinheit CH—C(CH₃), sondern auch aus den endständigen CH₂-Gruppen von **1a** gebildet werden, wodurch 50% überstiegen werden.

Tab. 2. Produkte und Ausbeuten bei den Ozonolysen von **1b**–**5b** in Methanol
(RT = Raumtemp.)

| Substrat | <u>1b</u> 24 h, RT | <u>2b</u> 24 h, RT | <u>5b</u> 19 h, RT | <u>3b</u> 25 h, RT | <u>4b</u> 27 h, RT | <u>1b</u> DMS | <u>2b</u> DMS | <u>5b</u> DMS | <u>3b</u> DMS | <u>4b</u> DMS |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Nachbehandlung | | | | | | | | | | |
| Produkte und Ausbeuten, mol% | | | | | | | | | | |
| <chem>C6H5COCOCH3</chem> <u>6b</u> | - | - | - | 20 | 67 | 90 | 84 | 88 | 87 | 85 |
| <chem>C6H5COOH</chem> <u>12b</u> | 20 | +c) | +c) | 30 | 14 | - | - | - | - | - |
| <chem>CH3COOCH3</chem> <u>13</u> | 43 | 50 | 46 | 35 | 12 | - | 5 | - | - | - |
| <chem>HC(=O)OC(=O)CH3</chem> <u>14a</u> | 8 | - | - | 30 | 10 | - | - | - | - | - |
| <chem>C6H5COOCH3</chem> <u>14b</u> | 16 | 14 | 50 | 15 | - | - | 7 | 6 | - | - |
| <chem>CH3COOH</chem> <u>15</u> | - | - | - | 4 | - | - | - | - | - | - |
| <chem>CH3OCH2COOH</chem> <u>16</u> | 24 | 68 | 62 | 8 | 26 | - | - | - | - | - |
| <chem>CH3OCH2OOCH2OH</chem> <u>17</u> | 23 | 12 | 14 | 3 | 30 | - | - | - | - | - |
| <chem>CH3OCH2OX</chem> <u>18a,b</u> | 20 | 6 | 7 | 47 | - | 100 | 100 | 100 | 87 | 98 |

a) Siehe a) in Tab. 1. — b) Der Anteil von **12b** wurde ermittelt aus der Gesamtintensität von Signalen aromatischer Protonen, vermindert um die Summe der Intensitäten von Signalen der aromatischen Protonen aller übrigen phenylsubstituierten Produkte. — c) Nur qualitativ erfaßt.

Einfachbindung an dieser Bindung gespalten wurden. Aus vorangehenden Untersuchungen³⁾ war bekannt, daß die Diene **1a** und **1b** bei der Monoozonolyse in Methanol keine anomalen Spaltprodukte, sondern die Fragmente **2a** (35%), **3a** (1%), **4a** (20%) und **5a** (44%) bzw. **2b** (32%), **3b** (1%), **4b** (13%) und **5b** (54%) sowie die zu **2–5** komplementären Spaltprodukte **16–18** liefern⁴⁾. Es wurde deshalb vermutet, daß die anomalen Spaltungen von **1a,b** bei deren Diozonolysen durch Folgereaktionen derjenigen Produkte eintreten, welche bei der weiteren Ozonolyse der Monoozonolyseprodukte **2–5** gebildet werden. Zur Klärung dieser Frage wurden **2a–5a** und **2b–5b** in Methanol individuell ozonisiert und die Rohprodukte wie vorstehend für die Ozonolyseprodukte von **1a** und **1b** beschrieben aufgearbeitet.

In den direkt erwärmten und ausreagierten Rohgemischen aus den Ozonolysen der α,β -ungesättigten Methoxyhydroperoxide **2** und **5** wurden neben den Spaltstücken **16–18**, welche aus den endständigen Methylengruppen stammten, nur Produkte gefunden, welche aus einer anomalen Spaltung herrührten, nämlich **13** und **14a** aus **2a** bzw. **5a** (Tab. 1), sowie **12b**, **13** und **14b** aus **2b** bzw. **5b** (Tab. 2). In den analog behandelten Rohgemischen aus den Ozonolysen der α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen **3** und **4** wurden ebenfalls anomale Spaltprodukte gebildet, nämlich **13**, **14a** und **15** aus **3a** bzw. **4a** (Tab. 1) sowie **12b**, **13** und **14b** aus **3b** bzw. **12b** und **13** aus **4b** (Tab. 2). Darüber hinaus wurden jedoch in jedem Falle auch die entsprechenden Dicarbonylverbindungen **6** erhalten. Durch Zusatz von [D₆]DMS zu den kalten Rohgemischen aus den Ozonolysen der Substrate **2–5** wurde die Bildung der entsprechenden Dicarbonylverbindungen **6** stark vermehrt und die Bildung von anomalen Spaltprodukten vermindert, im Falle der Substrate **3b** und **4b** sogar verhindert (Tab. 1 und 2).

Über den Ablauf der Ozonspaltung der Fragmente **2–5** und somit über den Verlauf der Diozonolysen der Diene **1a,b** können nun die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden:

Aus den Anteilen von **16** in frischen Rohgemischen der Ozonolysen von **2–5** wurde gefolgert, daß **2a** mit 100% zu **7a**, **3a** und **4a** mit 86%⁵⁾ bzw. 66% zu **6a**, **5a** mit 54% zu **11a**, **2b** mit 92% zu **7b**, **3b** und **4b** mit 71% bzw. 81% zu **6b** und **5b** mit 88% zu **11b** gespalten wurden. Die Anwesenheit der entsprechenden Spaltprodukte **6**, **7**⁶⁾ und **11** in den betreffenden Rohgemischen konnte am Auftreten von zutreffenden ¹H-NMR-Signalen erkannt und für **6a,b** sowie **7b**⁷⁾ mit Hilfe von authentischen Substanzen bestätigt werden. Die Existenz von **7a** und **11a** wurde zusätzlich durch Ozonolysen von **2a** bzw. **5a** in CD₂Cl₂ bei –78°C bewiesen. Dabei traten in den ¹H-NMR-Spektren neben den Signalen von Oligomeren des Zwitterions **21** die Signale der Konformeren **22a** und **23a** (Abb. 1) bzw. **22b** und **23b** auf, welche vermutlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OOH- und den Carbonylgruppen von **7a** bzw. **11a** entstanden sind²⁾.

Die α -Oxomethoxyhydroperoxide **7** und **11** sind, in Übereinstimmung mit früheren Befunden an anderen Vertretern dieser Verbindungsklasse^{7,8)}, thermisch instabil. Der Zerfall begann bereits bei Temperaturen unter 0°C und war bei Raumtemperatur je nach der Natur der Substituenten R mehr oder weniger rasch vollständig. In CD₂Cl₂ entstanden als Hauptprodukte aus **7a** bzw. den cyclischen

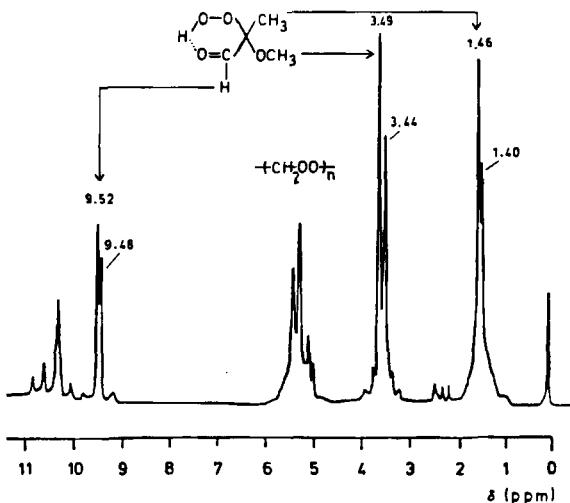
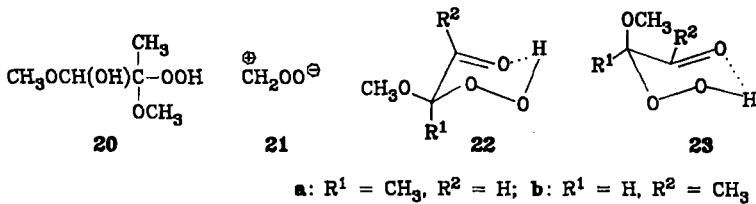


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum eines frischen Rohproduktes aus der Ozonolyse von **2a** in CD_2Cl_2 bei -78°C

Konformeren **22a** und **23a** ca. äquimolare Anteile von **12a** und **13** sowie aus **11a** bzw. den cyclischen Konformeren **22b** und **23b** ca. äquimolare Anteile von **14a** und **15**. In Methanol wurden dagegen aus **7a** und aus **11a** ausschließlich sowie aus **7b** und aus **11b** überwiegend die entsprechenden Methylester **13** und **14** erhalten, vermutlich infolge nachträglicher Veresterung der primären Spaltprodukte **12** und **15**.

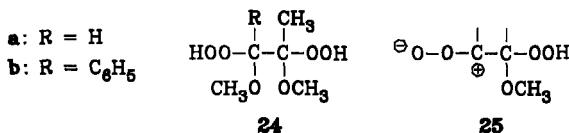


Für den Zerfall von α -Oxomethoxyhydroperoxiden wurde früher⁸⁾ eine heterolytische Spaltung postuliert. Experimentelle Befunde in dieser sowie in vorangehenden Untersuchungen²⁾ weisen jedoch darauf hin, daß solche Spaltungen zumindest teilweise radikalisch ablaufen. In den ^1H -NMR-Spektren der Rohprodukte wurden nämlich beim Erwärmen Emissionssignale beobachtet, insbesondere ein Quartett bei $\delta = 9.80$ beim Zerfall von **11a** und ein Singulett bei $\delta = 10.03$ beim Zerfall von **7b**, was auf die Bildung von Acetaldehyd bzw. von Benzaldehyd durch Wasserstoffabstraktion der entsprechenden Acylradikale hindeutet. Weiterhin wurde beim Zerfall von **7b** in Methanol/CCl₄ das Auftreten von Benzoylchlorid, Chlorbenzol und Hexachlorethan beobachtet, was durch Reaktion eines Benzoyl- bzw. eines Phenylradikals mit CCl₄ und anschließende Kopplung der entstandenen Trichlormethylradikale erklärt werden kann.

Die Dicarbonylverbindungen **6a** und **6b** waren nach längerem Stehenlassen der Ozonolyserohprodukte von **3a** und **4a** bzw. von **3b** und **4b** ebenfalls größtenteils

verschwunden. Sie wurden durch die im Gemisch vorhandenen Hydroperoxide, insbesondere durch **16**, in Anwesenheit von Methanol in die entsprechenden Fragmente **12 – 15** gespalten⁹⁾. Mit diesen oxidativen Spaltungen der Dicarbonylverbindungen **6** stehen andere Verbrauchsreaktionen für **16** in Konkurrenz, insbesondere die Umsetzung von **16** mit Formaldehyd zu **17**¹⁰⁾ sowie die säurekatalysierte Dehydratisierung von **16** unter Bildung von **14a**¹⁰⁾. Dies ist vermutlich der Grund dafür, daß die Dicarbonylverbindungen **6** in den Rohprodukten aus den Diozonolysen der Diene **1** völlig, in denen aus den Ozonolysen von **3** und **4** dagegen nicht vollständig verschwunden waren, da im ersteren Falle das Verhältnis **16**:**6** erheblich größer war als in den letzteren Fällen.

Aus dem Vorliegen von **18a** in den frischen Rohgemischen hätte man bei den Ozonolysen von **5a**, **2b** und **5b** die Bildung der entsprechenden Fragmente **24** und bei den Ozonolysen von **3** bzw. **4** die Bildung der entsprechenden Fragmente **11** bzw. **7** erwarten können. Für das Vorliegen von Produkten der bisher unbekannten Stoffklasse **24** gab es keine Beweise. Lediglich bei der Ozonolyse von **5a** wurden im ¹H-NMR-Spektrum des frischen Rohproduktes Signale beobachtet, welche mit der Struktur **24a** zu vereinbaren wären. Wir vermuten, daß die Verbindungen **24** oder bereits deren Vorläufer **25** rasch unter oxidativer Spaltung der zentralen Kohlenstoffeinfachbindung und unter Bildung von anomalen Spaltprodukten zerfallen. In analoger Weise führten die Ozonolysen von **3** und **4** nur im Falle von **3b** zu erfassbaren Anteilen eines α -Oxomethoxyhydroperoxids, nämlich von **11b**. Offenbar sind die Zwitterionen **8a,b** und **10a**¹¹⁾ so kurzlebig, daß sie nicht von Methanol abgefangen werden, sondern spontan weiterreagieren, vermutlich über die entsprechenden Anhydride **9** zu den anomalen Spaltprodukten **12 – 15**. In den frischen Rohprodukten aus der Ozonolyse von **1b** konnten in der Tat ca. 18% **9b** nachgewiesen werden.

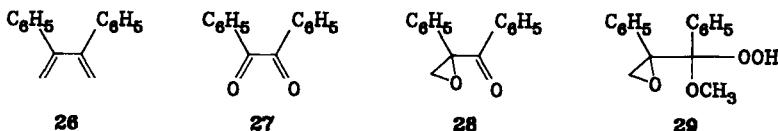


2,3-Diphenyl-1,3-butadien (**26**)

Die Diozonolyse von **26** wurde wegen dessen geringer Löslichkeit in einem Gemisch von Methanol und Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt. Eine qualitative und quantitative Erfassung der Produkte im Rohgemisch mittels der ¹H-NMR-Analyse war wegen Signalüberlappungen, insbesondere im Bereich der aromatischen Protonen, nicht möglich. Aus dem Rohprodukt konnten die Verbindungen **27** (3%), **28** (24%) und **29** (7%) isoliert werden. Die Struktur des bisher unbekannten Hydroperoxids **29** wurde durch dessen Reduktion mit [D₆]DMS zu **28** nachgewiesen.

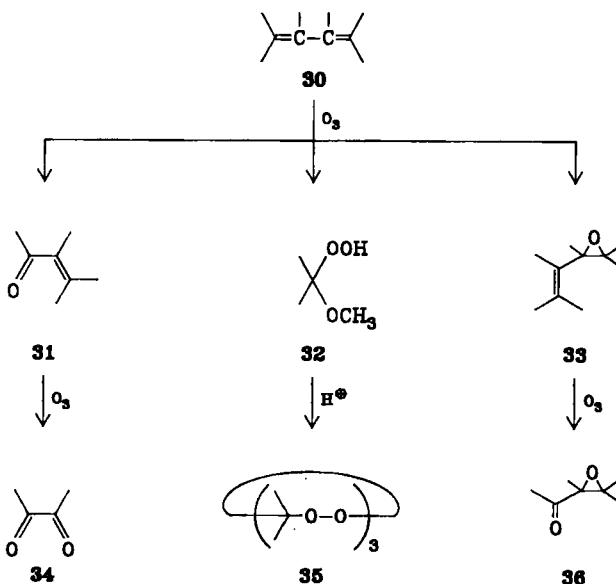
Die niedrige Gesamtausbeute an Spaltprodukten von ca. 34% ist nicht überraschend, da auch bei der Monoozonolyse von **26** nur ca. 40% an Spaltprodukten isoliert werden konnten³⁾. Wir vermuten, daß das reaktive Dien **26** Nebenreak-

tionen, möglicherweise Polymerisationsreaktionen, eingeht. Trotz der unvollständigen Produktbilanz ist jedoch ersichtlich, daß sich das Ergebnis der Diozonolyse von **26** von dem der Diozonolysen von **1a** und **b** dadurch unterscheidet, daß die Einfachbindung des Diensystems in ca. 35% der Produkte noch erhalten war. Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, daß – wie wir inzwischen festgestellt haben⁹⁾ – Diketon **27** von Methoxymethylhydroperoxid (**16**) nicht oxidativ gespalten wird.



2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien (30)

Die Diozonolyse von **30** in Methanol/Dichlormethan bei -78°C ergab eine gelbe, peroxidische Lösung, die bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages farblos wurde. ¹H-NMR-Analyse nach 7 Tagen zeigte die Signale von Essigsäure-methyl-ester (**13**), Essigsäure (**15**), von trimarem Acetonperoxid (**35**) und Aceton im Molverhältnis von ca. 1:1:2:2. Sofortige Reduktion eines rohen Ozonolyseproduktes mit [D₆]DMS dagegen lieferte **34** (69%), **36** (25%) und Aceton (90%).



Aus einer früheren Untersuchung³⁾ ist bekannt, daß als Monoozonolyseprodukte von **30** in Methanol die Fragmente **31**–**33** entstehen. Weiterhin haben wir gezeigt, daß die Ozonolyse von **31** in Methanol als Primärprodukte **32** und **34**, jedoch keine erfassbaren Anteile an **36** liefert. Der Diozonolyseschritt besteht somit in der Spaltung von **31** zu **32** und **34** sowie in der Spaltung von **33** zu **32** und

36. In langen Folgereaktionen wird dann **34** von dem Hydroperoxid **32** oxidativ zu Essigsäure-methylester (**13**) und Essigsäure (**15**) gespalten. Weiterhin wird das im Überschuß vorhandene **32**, vermutlich katalysiert durch DCI aus dem Zerfall von CDCl_3 , in **35** übergeführt. Die oxidative Spaltung von **34** durch **32** wurde in einer Modellreaktion nachgewiesen; die HCl-katalysierte Reaktion von **32** zu **35** hatten wir bereits früher demonstriert¹²⁾. Ungeklärt ist dagegen, warum **36** nach 7 Tagen nicht mehr im Ozonolyseprodukt vorhanden war.

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

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 60 bzw. WH 300; TMS als Standard. — IR-Spektren: Beckman 4260 und Acculab 1. — Massenspektren: Hewlett-Packard 5985 B. — Analytische Gaschromatographie: Shimadzu GC-6A. Bedingungen Nr. 1: Glassäule $0.3 \times 500 \text{ cm}$, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Bedingungen Nr. 2: Glassäule $0.3 \times 300 \text{ cm}$, 5% Nitrilsiliconöl XE 60 auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Die für die Identifizierung verwendeten ¹H-NMR-, GC- und MS-Daten sind z.T. in Tab. 3 zusammengefaßt. — Präparative Gaschromatographie (PGC): Perkin Elmer F-21; Glassäule $0.7 \times 300 \text{ cm}$, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; $60-160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$.

Diozonolysen von Isopren (**1a**) in Methanol

a) *Identifizierung der Reaktionsprodukte:* Eine Lösung von 0.96 g (14.1 mmol) **1a** in 5.9 ml Methanol wurde bei -78°C bis zur Gelbgrünfärbung ozonisiert. Das O_3/O_2 -Gemisch enthielt 1.1 mmol Ozon pro Liter¹³⁾. Überschüssiges Ozon wurde mit Stickstoff aus der Lösung entfernt und das Reaktionsgefäß über einen Rückflußkühler und einen Schlauch mit einer Gasmaus verbunden. Dann wurde das Kühlbad entfernt und die viskose, gelbe Reaktionslösung im Ozongefäß erwärmen gelassen. Bei ca. -12°C wurde die Lösung farblos¹⁴⁾ und bei ca. -5°C setzte unter Gasentwicklung eine exotherme Reaktion ein, welche die Lösung rasch zum Sieden brachte. Während dieser Zeit wurde die Lösung bis zum Wiedererkalten mit einem schwachen Stickstoffstrom gespült, um die entwickelten Gase in die Gasmaus überzuführen. Die wieder erkalte farblose, leicht bewegliche Lösung ergab einen positiven Peroxidtest. — ¹H-NMR-Analyse zeigte die Signale von **12a**, **13**, **14a**, **15**, **16**, **17** und **18**. GC- und GC/MS-Analyse bestätigte die Anwesenheit von **13**, **14a** und **15**. — Aus einer Probe der Lösung wurden mittels PGC **13** sowie ein Gemisch aus ca. 93% **14a** und 7% Acetaldehyd ($\delta = 2.21 \text{ d}$ und 9.81 q , $J = 3.0 \text{ Hz}$) isoliert. — Die in der Gasmaus gesammelten Gase wurden photometrisch (Binos-Gerät) als ein 2:1-Gemisch von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid identifiziert. Der Anteil bezogen auf eingesetztes Isopren betrug ca. 2% CO₂ und ca. 1% CO.

b) *Ermittlung der Produktverteilung:* Eine Lösung von 29.0 mg (0.43 mmol) **1a**, 58.9 mg (1.84 mmol) Methanol und 45.9 mg (0.27 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.5 ml CDCl_3 wurde bei -50°C bis zur Blaufärbung ozonisiert, mit Stickstoff gespült und erwärmen gelassen. ¹H-NMR-Analyse nach 48 h lieferte die in Tab. 1 gezeigten Daten.

c) *Reduktion mit Dimethylsulfid:* Eine Lösung von 0.59 g (8.7 mmol) **1a** in 7.7 ml Methanol wurde bei -78°C bis zur Gelbgrünfärbung ozonisiert, mit Stickstoff gespült und die gelbe Lösung in ein Kühlbad von -25°C gebracht. Nach Zugabe von 1.7 g (27.4 mmol) Dimethylsulfid wurde kurz durchmischt und innerhalb von 15 h auf Raumtemp. erwärmen ge-

Tab. 3. Analysendaten von Ozonolyseprodukten der Substrate 1–5

| | ¹ H-NMR-Daten ^{a)} δ , ppm | GC- und GC/MS-Daten | | |
|------------|--|---------------------|----------------------|--------------|
| | | GC-Bedgg. Nr. | t _R , min | m/z |
| <u>6b</u> | 2.53, s | 2 | 26.1 | 148, 105, 77 |
| <u>12a</u> | 8.03, s | - | - | |
| <u>12b</u> | 7.49 – 8.19 | 2 | 35.0 | |
| <u>13</u> | 2.07, s; 3.67, s | 1 | 5.3 | 74, 43 |
| <u>14a</u> | 3.76, d; 8.08, q | 1 | 4.3 | 60, 45, 44 |
| <u>14b</u> | 3.92, s | 2 | 20.5 | 136, 105, 77 |
| <u>15</u> | 2.09, s | 1 | 24.2 | 60, 45, 43 |
| <u>16</u> | 4.96, s | - | - | |
| <u>17</u> | 3.52, s; 5.05, s; 5.16, s | - | - | |
| <u>18a</u> | 3.44, s; 4.75, s | - | - | |
| <u>18b</u> | 3.37, s; 4.59, s | 1 | 4.0 | 75, 45 |
| <u>19a</u> | 2.29, s; 3.50, s; 4.82, s | - | - | |
| <u>19b</u> | 2.20, s; 3.42, s; 4.44, s | 1 | 15.1 | 87, 75 |

a) In CDCl₃/TMS.

lassen, wobei die Lösung farblos¹⁴⁾ wurde. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Signale von **13**, **14a**, **17**¹⁵⁾, **18a** und **19a**. – Das Rohprodukt (8.39 g) wurde bei Raumtemp. der Reihe nach bei 12 Torr, 2 Torr und 10⁻² Torr destilliert. Bei 10⁻² Torr wurde in der Vorlage bei –78°C eine gelbe Flüssigkeit erhalten, welche beim Erwärmen auf Raumtemp. wieder farblos¹⁴⁾ wurde. Sie wurde mit 0.5 ml wasserfreiem salzaurem Methanol versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich zwei flüssige Phasen ausbildeten. Aus der unteren Phase wurden mittels PGC **18b** und **19b** isoliert und durch Vergleich der ¹H-NMR- und MS-Daten mit denen von authentischen Substanzen identifiziert.

Zur Ermittlung der Produktverteilung wurde eine Lösung von 29.8 mg (0.44 mmol) **1a**, 64.8 mg (2.0 mmol) Methanol und 71.5 mg (0.43 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml CDCl₃ bei –50°C ozonisiert, mit 10 ml [D₆]DMS versetzt und zunächst 1 h bei –10°C und dann 5 h bei Raumtemp. gehalten. ¹H-NMR-Analyse ergab die in Tab. 1 gezeigten Daten.

Diozonolysen von 2-Methyl-3-phenyl-1,3-butadien (**1b**) in Methanol

a) Identifizierung der Reaktionsprodukte und Ermittlung der Produktverteilung: Eine Lösung von 756 mg (5.25 mmol) **1b** und 1.73 g (54.0 mmol) Methanol in 1 ml CDCl₃ wurde bei –78°C ozonisiert. Das O₃/O₂-Gemisch enthielt 1.1 mmol Ozon pro Liter¹³⁾; es wurden insgesamt 12 l verwendet. Überschüssiges Ozon wurde mit Stickstoff aus der Lösung entfernt und die Lösung erwärmen gelassen, wobei die Temp. auf ca. 30°C anstieg. Nach dem Ende der exothermen Reaktion wurde dem Rohprodukt (3.52 g) eine Probe von 295.0 mg (8.4%) entnommen, und 84.0 mg (0.50 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurden zugefügt. ¹H-NMR-Analyse dieser Probe nach 2 h zeigte die Signale von **6b** (3%), **9b** (δ = 2.39, s; 18%), **13** (28%), **14b** (20%), **16** (40%), **17** (10%) und **18** (37%). ¹H-NMR-Analyse nach 24 h ergab die in Tab. 2 gezeigten Daten.

Der Rest des Rohproduktes wurde in 20 ml Ether gelöst und die Lösung mit 20 ml einer gesättigten wässrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat extrahiert. Aus der Etherphase wurden säulenchromatographisch (Säule 2.5 × 65 cm, Silicagel 60, Pentan/Ether 80:20) 182 mg (25%) **14b** isoliert und durch ¹H-NMR-, GC- und GC/MS-Analyse identifiziert. –

Die wässrige Phase wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, mit Ether extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet und der Ether abdestilliert. Als Rückstand verblieben 259 mg (40.5%) **12b**, Schmp. 122 °C (Lit.¹⁶ 122 °C).

Ein Gemisch von 40.8 g (0.4 mol) Acetanhydrid und 36.6 g (0.30 mol) Benzoesäure wurde bei 60 °C 2 h gerührt. ¹H-NMR-Analyse in CDCl₃, bei Raumtemp. zeigte neben den Signalen für Essigsäure (**15a**) und Acetanhydrid das Signal für **9b** bei δ = 2.39.

b) *Reduktion mit Dimethylsulfid*: Eine Lösung von 720 mg (5.0 mmol) **1b** und 1.75 g (54.7 mmol) Methanol in 0.8 ml CDCl₃ wurde bei -50 °C bis zur Gelbgrünfärbung ozonisiert, bei -40 °C mit 740 mg (12.0 mmol) DMS versetzt und innerhalb von 15 h auf 0 °C erwärmt. Von der tiefgelben Lösung (4.32 g) wurden 276 mg entnommen und mit 144 mg (0.86 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan versetzt. ¹H-NMR-Analyse ergab die in Tab. 2 gezeigten Daten. – Der Rest des Rohproduktes wurde bei Raumtemp. i. Vak. eingeengt, der Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und der Ether bei Raumtemp. i. Vak. entfernt. Aus dem Rückstand wurden säulenchromatographisch (Säule 3 × 65 cm, Silicagel 60, Pentan/Ether 80:20) 390 mg (53%) **6b** isoliert und durch ¹H-NMR-, GC- und GC/MS-Analyse identifiziert.

Ozonolysen der Fragmente **2a–5a** sowie **2b–5b**

Allgemeines zur Reaktionsdurchführung: Die Ozonolysen wurden in NMR-Proberöhrchen durchgeführt, welche mit einer Gaseinleitungskapillare versehen waren. Es wurde bis zum Auftreten der Blaufärbung Ozon eingeleitet und das überschüssige Ozon durch Spülen mit Stickstoff verdrängt.

*Ozonolyse von **2a** in CDCl₃/Methanol*: Eine Lösung von 26.6 mg (0.23 mmol) **2a**³⁾, 23.5 mg (0.73 mmol) Methanol und 30.9 mg (0.18 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml CDCl₃ wurde bei -50 °C ozonisiert. ¹H-NMR-Analyse unmittelbar nach Reaktionsende zeigte die Signale von **16** (100%), **7a** (δ = 1.36, s, CH₃C, 9.51, s, CH; 12%)¹⁷⁾ und **20** (δ = 1.30, s, CH₃C, 4.68, s, CH; 49% und 1.33, s, CH₃C, 4.72, s, CH; 36%)¹⁷⁾. – Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. erwärmen gelassen. ¹H-NMR-Analyse nach 20 h ergab die in Tab. 1 gezeigten Daten.

*Ozonolyse von **2a** in CDCl₃/Methanol und Reduktion mit [D₆]DMS*: Eine Lösung von 23.8 mg (0.20 mmol) **2a**³⁾, 31.1 mg (0.97 mmol) Methanol und 50.7 mg (0.30 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml CDCl₃ wurde bei -50 °C ozonisiert und nach Zugabe von 10 Tropfen [D₆]DMS auf Raumtemp. erwärmen gelassen. ¹H-NMR-Analyse nach 2 h ergab die in Tab. 1 gezeigten Daten. – Die Lösung wurde mit 10 Tropfen wasserfreiem salzaurem Methanol versetzt und 1 d stehengelassen. GC-Analyse zeigte die Peaks von **18b** und **19b**.

*Ozonolyse von **2a** in CD₂Cl₂*: Eine Lösung von 30 mg (0.25 mmol) **2a**³⁾ in 0.5 ml CD₂Cl₂ wurde bei -78 °C ozonisiert. ¹H-NMR-Analyse bei -70 °C (Abb. 1) zeigte die Signale für Oligomere von **21** (δ = 5.30–5.50) sowie für **22a** und **23a** (δ = 1.40, s, 1.46, s, CH₃C; 3.44, s, 3.49, s, CH₃O; 9.48, s, 9.52, s, CH; eine individuelle Zuordnung der Signale zu den beiden Konformeren war nicht möglich). ¹H-NMR-Analyse der erwärmmten Probe nach 7 d zeigte die Komponenten **12a**, **13**, **14a** und **15** in relativen Anteilen von 37, 38, 7 bzw. 18%.

*Ozonolyse von **5a** in CDCl₃/Methanol*: Eine Lösung von 111.0 mg (0.94 mmol) **5a**³⁾, 124.0 mg (3.87 mmol) Methanol und 79.0 mg (0.47 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml CDCl₃ wurde bei -50 °C ozonisiert. ¹H-NMR-Analyse unmittelbar nach Reaktionsende zeigte die Signale für **16** (54%), **18a** (46%), **11a** (δ = 2.31, s, CH₃CO, 3.58, s, CH₃O, 4.92, s, CH; ca. 60%) und möglicherweise **24a** (δ = 1.26, s, CH₃C, 3.38 und 3.68, s, CH₃O, 5.06, s, CH; ca. 40%). – Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. erwärmen gelassen. ¹H-NMR-Analyse nach 20 h ergab die in Tab. 1 gezeigten Daten.

Ozonolyse von 5a in $CDCl_3$ /Methanol und Reduktion mit $[D_6]DMS$: Eine Lösung von 26.8 mg (0.23 mmol) 5a³⁾, 29.3 mg (0.91 mmol) Methanol und 51.9 mg (0.31 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml $CDCl_3$ wurde bei $-50^\circ C$ ozonisiert, mit 10 Tropfen $[D_6]DMS$ versetzt und auf Raumtemp. erwärmen gelassen. 1H -NMR-Analyse nach 45 min ergab die in Tab. 1 gezeigten Daten. — Die Lösung wurde mit 5 Tropfen wasserfreiem salzaurem Methanol versetzt und 1 d stehengelassen. GC-Analyse zeigte die Peaks von 18b und 19b.

Ozonolyse von 5a in CD_2Cl_2 : Eine Lösung von 30.0 mg (0.25 mmol) 5a³⁾ in 0.5 ml CD_2Cl_2 wurde bei $-78^\circ C$ ozonisiert. 1H -NMR-Analyse bei $-70^\circ C$ zeigte die Signale für 22b und 23b ($\delta = 2.39$, s, 2.41, s, CH_3CO ; 3.55, s, 3.68, s, CH_3O ; 5.09, s, 5.16, s, CH) sowie für Oligomere von 21 ($\delta = 5.10 - 5.50$). — 1H -NMR-Analyse der erwärmten Probe nach 4 d zeigte die Komponenten 12a, 13, 14a und 15 in relativen Anteilen von 13, 3, 43 und 41%.

Ozonolyse von 3a in $CDCl_3$ /Methanol: Eine Lösung von 35.6 mg (0.51 mmol) 3a, 53.6 mg (1.68 mmol) Methanol und 57.5 mg (0.34 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml $CDCl_3$ wurde bei $-50^\circ C$ ozonisiert. 1H -NMR-Analyse unmittelbar nach Reaktionsende zeigte die Signale von 16 (86%), 18a (14%) und 19a (86%). — 1H -NMR-Analyse der erwärmten Probe nach 22 h ergab die in Tab. 1 gezeigten Daten.

Ozonolyse von 3a in $CDCl_3$ /Methanol und Reduktion mit $[D_6]DMS$: Eine Lösung von 41.6 mg (0.59 mmol) 3a, 84.4 mg (2.64 mmol) Methanol und 88.0 mg (0.53 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.4 ml $CDCl_3$ wurde bei $-50^\circ C$ ozonisiert, mit 8 Tropfen $[D_6]DMS$ versetzt und auf Raumtemp. erwärmen gelassen. 1H -NMR-Analyse nach 30 min ergab die in Tab. 1 gezeigten Daten. — Die Lösung wurde mit 5 Tropfen wasserfreiem salzaurem Methanol versetzt und 1 d bei Raumtemp. stehengelassen. GC-Analyse zeigte die Peaks von 13, 18b und 19b; der Peak von 14a war überlagert von dem von $[D_6]DMS$.

Ozonolyse von 4a in $CDCl_3$ /Methanol: Eine Lösung von 38.6 mg (0.55 mmol) 4a, 58.3 mg (1.82 mmol) Methanol und 76.0 mg (0.45 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml $CDCl_3$ wurde bei $-50^\circ C$ ozonisiert. 1H -NMR-Analyse unmittelbar nach Reaktionsende zeigte die Signale für 16 (66%), 18a (34%) und 19a (65%). — 1H -NMR-Analyse der erwärmten Probe nach 22 h ergab die in Tab. 1 gezeigten Daten.

Ozonolyse von 4a in $CDCl_3$ /Methanol und Reduktion mit $[D_6]DMS$: Eine Lösung von 45.9 mg (0.66 mmol) 4a, 60.6 mg (1.89 mmol) Methanol und 47.0 mg (0.28 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml $CDCl_3$ wurde bei $-50^\circ C$ ozonisiert, mit 10 Tropfen $[D_6]DMS$ versetzt und auf Raumtemp. erwärmen gelassen. 1H -NMR-Analyse nach 45 min ergab die in Tab. 1 gezeigten Daten. — Die Lösung wurde mit 5 Tropfen wasserfreiem salzaurem Methanol versetzt und 1 d bei Raumtemp. stehengelassen. GC-Analyse zeigte die Peaks von 13, 18b und 19b. Der Peak von 14a war überlagert von dem von $[D_6]DMS$.

Ozonolyse von 2b in $CDCl_3$ /Methanol: Eine Lösung von 58.8 mg (0.30 mmol) 2b³⁾, 129.5 mg (4.05 mmol) Methanol und 129.7 mg (0.77 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml $CDCl_3$ wurde bei $-50^\circ C$ ozonisiert und in zwei gleiche Teile geteilt.

1H -NMR-Analyse des ersten Teiles unmittelbar nach Reaktionsende zeigte die Signale für 7b ($\delta = 1.63$, s, 3.52, s, 7.40–8.27, m; 87%), 16 (92%) und 18a (8%). — 1H -NMR-Analyse nach 24 h bei Raumtemp. ergab die in Tab. 2 gezeigten Daten. — 1H -NMR-Daten von unabhängig hergestelltem⁷⁾ 7b ($CDCl_3$): $\delta = 1.63$ (s, 3H), 3.56 (s, 3H), 7.43–8.31 (m, 5H).

Der zweite Teil des Ozonolyseproduktes wurde sofort mit 6 Tropfen $[D_6]DMS$ versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. 1H -NMR-Analyse nach 30 min ergab die in Tab. 2 gezeigten Daten. GC-Analyse zeigte die Peaks von 6b und von 14b.

Reaktionen von authentischem **7b**

a) *Ermittlung der Zerfallshalbwertszeiten:* Lösungen von **7b** in CDCl_3 bzw. C_6D_6 wurden bei Raumtemp. aufbewahrt und der Zerfall von **7b** mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Das Ausmaß des Zerfalls wurde ermittelt aus dem Verhältnis der Intensität des CH_3C -Signals von **7b** ($\delta = 1.63$ in CDCl_3 , 1.30 in C_6D_6) und der Gesamtintensität aller CH_3C -Signale. Die Analyse ergab Zerfallshalbwertszeiten für **7b** von 8 min in CDCl_3 bzw. 72 min in C_6D_6 . $^1\text{H-NMR}$ -Analyse nach 24 h zeigte nur noch Signale im Aromatenbereich ($\delta = 7.45 - 8.20$ in CDCl_3 , 6.96 – 8.20 in C_6D_6), welche wir **12b** zuordneten, sowie die Signale von **13** (CH_3C bei $\delta = 2.06$ in CDCl_3 , 1.61 in C_6D_6 und CH_3O bei 3.67 bzw. 3.34). GC-Analyse zeigte den Peak von **12b**.

b) *Zerfall von **7b** in $\text{CCl}_4/\text{Methanol}$:* Frisch hergestelltes **7b** wurde bei -10°C in einer Mischung aus 0.6 ml Methanol und 1.7 ml Tetrachlormethan gelöst und das Gemisch auf Raumtemp. erwärmen gelassen. Dabei entwickelten sich Gasblasen, und die Lösung wurde gelb. GC/MS-Analyse (Bedingungen Nr. 2) zeigte neben den Hauptprodukten **12b** und **13** die Peaks von Chlorbenzol ($t_{\text{R}} = 8.3$ min; $m/z = 114, 112, \text{M}^+$; 77 [$\text{C}_6\text{H}_5]^+$), Benzoylchlorid ($t_{\text{R}} = 19.5$ min; $m/z = 142, 140, \text{M}^+$; 105 [$\text{M} - \text{Cl}]^+$; 77 [$\text{C}_6\text{H}_5]^+$) und Hexachlorethan ($t_{\text{R}} = 13.5$ min; $m/z = 207, 205, 203, 201, 199 [\text{M} - \text{Cl}]^+$; 170, 168, 166, 164 [$\text{M} - \text{Cl}_2]^+$; 121, 119, 117 [$\text{M}/2]^+$). Die authentischen Verbindungen ergaben übereinstimmende Retentionszeiten und MS-Daten.

c) *Reduktion von **7b** mit $[\text{D}_6]\text{DMS}$:* Eine Lösung von **7b** in CDCl_3 wurde mit 5 Tropfen $[\text{D}_6]\text{DMS}$ versetzt. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der gelben Lösung zeigte die Signale für **6b** (96%) und **13** (4%).

*Ozonolyse von **5b** in $\text{CDCl}_3/\text{Methanol}$:* Eine Lösung von 51.1 mg (0.26 mmol) **5b**³⁾, 183.8 mg (5.74 mmol) Methanol und 198.1 mg (1.18 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml CDCl_3 wurde bei -50°C ozonisiert und in zwei gleiche Teile geteilt.

$^1\text{H-NMR}$ -Analyse des ersten Teiles unmittelbar nach Reaktionsende zeigte die Signale für **11b** ($\delta = 2.20, \text{s}, 3.23, \text{s}, 7.44, \text{s}; 87\%$), **16** (88%) und **18a** (12%). – $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der erwärmten Probe nach 19 h ergab die in Tab. 2 gezeigten Daten.

Der zweite Teil des Ozonolyseproduktes wurde sofort mit 6 Tropfen $[\text{D}_6]\text{DMS}$ versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse nach 1 h ergab die in Tab. 2 gezeigten Daten. GC-Analyse zeigte die Peaks von **6b** und **14b**.

*Ozonolyse von **3b** in $\text{CDCl}_3/\text{Methanol}$:* Eine Lösung von 65.6 mg (0.45 mmol) **3b**, 100.5 mg (3.14 mmol) Methanol und 95.5 mg (0.57 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml CDCl_3 wurde bei -50°C ozonisiert. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse unmittelbar nach Reaktionsende zeigte die Signale für **6b** (70%), **11b** ($\delta = 2.21, \text{s}, 3.26, \text{s}; 25\%$), **16** (71%) und **18a** (29%). – $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der erwärmten Probe nach 25 h ergab die in Tab. 2 gezeigten Daten.

*Ozonolyse von **3b** in $\text{CDCl}_3/\text{Methanol}$ und Reduktion mit $[\text{D}_6]\text{DMS}$:* Eine Lösung von 35.5 mg (0.24 mmol) **3b**, 79.6 mg (2.49 mmol) Methanol und 132.7 mg (0.79 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml CDCl_3 wurde bei -50°C ozonisiert, mit 7 Tropfen $[\text{D}_6]\text{DMS}$ versetzt und erwärmen gelassen. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse nach ca. 30 min ergab die in Tab. 2 gezeigten Daten. GC-Analyse zeigte den Peak von **6b**.

*Ozonolyse von **4b** in $\text{CDCl}_3/\text{Methanol}$:* Eine Lösung von 39.9 mg (0.27 mmol) **4b**, 44.3 mg (1.38 mmol) Methanol und 94.0 mg (0.56 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml CDCl_3 wurde bei -50°C ozonisiert. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse unmittelbar nach Reaktionsende zeigte die Signale für **6b** (80%), **16** (81%), **18a** (19%) sowie weitere Singulets geringer Intensität bei $\delta = 1.63$ und 2.40. – $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der erwärmten Probe nach 27 h ergab die in Tab. 2 gezeigten Daten.

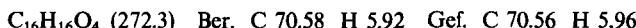
Ozonolyse von 4b in $CDCl_3$ /Methanol und Reduktion mit $[D_6]DMS$: Eine Lösung von 27.1 mg (0.19 mmol) **4b**, 42.2 mg (1.32 mmol) Methanol und 46.5 mg (0.28 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml $CDCl_3$ wurde bei $-50^\circ C$ ozonisiert, mit 6 Tropfen $[D_6]DMS$ versetzt und erwärmt gelassen. 1H -NMR-Analyse nach 20 min bei Raumtemp. ergab die in Tab. 2 gezeigten Daten. GC-Analyse zeigte den Peak von **6b**.

Diozonolyse von 26 in CH_2Cl_2 /Methanol: Eine Lösung von 2.15 g (10.4 mmol) **26**³⁾ in 32 ml Methanol und 8 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemp. bis zur Blaufärbung ozonisiert. Das O_3/O_2 -Gemisch enthielt 0.9 mmol Ozon pro Liter¹³⁾. Überschüssiges Ozon wurde mit Stickstoff aus der Lösung entfernt, nicht umgesetztes **26** (320 mg) abfiltriert und das Filtrat bei Raumtemp. und 12 Torr eingeengt. Aus dem gelben, leicht viskosen Rückstand (2.47 g) wurden mittels Säulenchromatographie (Säule 3 × 55 cm, Kieselgel 60, *n*-Hexan/Diethylether 80:20) die Verbindungen **27–29** isoliert.

Benzil (27): Ausb. 60 mg (3.2%). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.48 - 7.71$ (m; 6H) und 7.91–8.08 (m; 4H). — MS (% rel. Int.): $m/z = 210$ (5) M^+ , 105 (100) $[M/2]^+$, 77 (68) $[C_6H_5]^+$.

2-Benzoyl-2-phenyloxiran (28): Ausb. 480 mg (24%). — 1H -NMR ($CDCl_3$): AB-System mit $\delta_A = 3.08$ (1H), $\delta_B = 3.40$ (1H), $J_{AB} = 5.3$ Hz, 7.35–7.56 (m; 8H), 7.96–8.13 (m; 2H). Die Daten stimmten überein mit denen von authentischem **28**³⁾.

2-(Hydroperoxymethoxyphenylmethyl)-2-phenyloxiran (29): Farbloser Feststoff, Schmp. (nach Sublimation) 89–91 °C, Ausb. 167 mg (6.9%). — 1H -NMR ($CDCl_3$): AB-System mit $\delta_A = 2.88$ (1H), $\delta_B = 3.71$ (1H), $J_{AB} = 5.5$ Hz, 3.28 (s; 3H), 7.16 (s; 5H), 7.26 (s; 5H). — ^{13}C -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 50.69$ (q, $J = 143.7$ Hz), 51.87 (dd, $J = 172.7$ und 170.1 Hz), 64.37 (s), 104.74 (s), 126.59 (d, $J = 161.0$ Hz), 126.62 (d, $J = 161.0$ Hz), 127.36 (d, $J = 161.0$ Hz), 128.24 (d, $J = 161.0$ Hz), 134.32 (s), 135.19 (s). — IR ($CDCl_3$): 3350, 3060, 2950, 1450, 1350, 1230, 1160, 1110, 1065, 1025, 850 cm^{-1} . Die Substanz reagiert spontan mit Natriumiodid in Eisessig unter Iodbildung.



Reduktion von 29 mit $[D_6]DMS$: Eine Lösung von **29** in $CDCl_3$ wurde mit einigen Tropfen $[D_6]DMS$ versetzt. 1H -NMR-Analyse zeigte die Signale von **28** (AB-System bei $\delta_A = 3.09$, $\delta_B = 3.37$) und von Methanol ($\delta = 3.45$, CH_3).

Diozonolyse von 30 in CH_2Cl_2 /Methanol: Eine Lösung von 1.24 g (9.0 mmol) **30**¹⁸⁾ in 1.8 ml Methanol und 2.5 ml Dichlormethan wurde bei $-78^\circ C$ bis zur Gelbgrünfärbung ozonisiert. Das O_3/O_2 -Gemisch enthielt 1.2 mmol Ozon pro Liter¹³⁾. Überschüssiges Ozon wurde mit Stickstoff entfernt und die gelbe, peroxidische Lösung auf Raumtemp. erwärmt. Nach ca. 1 d wurde die Lösung farblos. 1H -NMR-Analyse nach 7 d zeigte die Anwesenheit von **13**, **15**, **35** ($\delta = 1.46$, s) und Aceton (2.18, s) im molaren Verhältnis 1:1:2:2. — Das Rohprodukt wurde bei Raumtemp. und 12 Torr im Rotationsverdampfer eingeengt. Aus dem Rückstand fiel beim Abkühlen **35** aus. Ausb. 155 mg (12%), Schmp. 87–88 °C (Lit.¹⁹⁾ 90–93 °C). 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.46$ (s).

Diozonolyse von 30 in $CDCl_3$ /Methanol und Reduktion mit $[D_6]DMS$: Eine Lösung von 68.9 mg (0.50 mmol) **30**, 97.8 mg (3.06 mmol) Methanol und 79.8 mg (0.48 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 0.3 ml $CDCl_3$ wurde bei $-78^\circ C$ ozonisiert, mit 10 Tropfen $[D_6]DMS$ versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. 1H -NMR-Analyse: **34** ($\delta = 2.33$, s; 69%), **36** ($\delta = 1.24$, s, 1.33, s, 1.37, s, 2.21, s; 25%), Aceton ($\delta = 2.18$, s; 90%). — GC/MS-Analyse (Bedingungen Nr. 1): **34** ($t_R = 6.8$ min; $m/z = 86$, M^+ , 43 $[M/2]^+$), **36** ($t_R = 13.8$ min; $m/z = 113$ $[M - CH_3]^+$, 86, 71, 57, 43 $[CH_3CO]^+$), Aceton ($t_R = 4.2$ min; $m/z = 58$, M^+ , 43

$[\text{CH}_3\text{CO}]^+$). Die Identifizierung der Produkte geschah durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten sowie der GC-Retentionszeiten mit denen von authentischem **34**, **36**²⁰⁾ und Aceton.

*Ozonolyse von **31** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$:* Eine Lösung von 0.78 mg (7.0 mmol) **31**¹⁸⁾ in 1.8 ml Methanol und 2 ml Dichlormethan wurde bei -78°C ozonisiert, mit Stickstoff gespült und auf Raumtemp. erwärmen gelassen. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von **32** ($\delta = 1.41$, s, 3.31, s) und **34** (2.34, s) im Molverhältnis von ca. 1:1. Die Signale von **36** waren nicht vorhanden.

*Oxidative Spaltung von **34** durch **32**:* Eine Lösung von 12.5 mg (0.15 mmol) **34** und 17.5 mg (0.16 mmol) Cyclooctan (als interner Standard für die quantitative $^1\text{H-NMR}$ -Analyse) in 5 ml CDCl_3 wurde bei Raumtemp. mit 27.0 mg einer Lösung von 66% (entsprechend 0.17 mmol) **32**²¹⁾ in Methanol versetzt. $^1\text{H-NMR}$ -Analysen zeigten, daß das Signal von **34** ($\delta = 2.33$, s) kontinuierlich abnahm und etwa gleichlaufend damit die Signale von Essigsäuremethylester (**13**), Essigsäure (**15**) und Aceton ($\delta = 2.18$, s) zunahmen. Nach ca. 5.5 h war **34** verschwunden, und die Folgeprodukte **13**, **15** und Aceton lagen im Molverhältnis von ca. 1:1:1 vor.

¹⁾ Zusammenfassung typischer Beispiele: K. Griesbaum, H. Keul, S. Agarwal und G. Zwick, Chem. Ber. **116**, 409 (1983).

²⁾ K. Griesbaum, G. Zwick, S. Agarwal, H. Keul, B. Pfeffer und R. W. Murray, J. Org. Chem., im Druck.

³⁾ K. Griesbaum und G. Zwick, Chem. Ber. **118**, 3041 (1985).

⁴⁾ Aus den Methoxyhydroperoxiden der Strukturen **2** und **5** entstanden in Folgereaktionen mit Formaldehyd beim längeren Stehenlassen oder beim Einengen der Rohprodukte zusätzlich die entsprechenden Peroxyhemiketale der allgemeinen Struktur $\text{R}-\text{OO}-\text{CH}_2\text{OH}$. Letztere sollten jedoch bei der durchgehenden Diozonolyse von **1a** bzw. von **1b** in der Kälte nicht auftreten, da **2** bzw. **5** weiterozonisiert werden, ehe sie mit Formaldehyd reagieren können.

⁵⁾ Von anderen Autoren wurde ein Anteil von 64% angegeben. Diese Daten wurden jedoch nicht durch $^1\text{H-NMR}$ -Analysen von frischen, sondern von eingegangenen Proben erhalten. Dabei könnten Veränderungen im Verhältnis von **16**:**18** eingetreten sein. S. Fliszár und M. Granger, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3361 (1970).

⁶⁾ In methanolischer Lösung lag **7a** überwiegend in Form der zwei Stereoisomeren des Halbketals **20** vor.

⁷⁾ P. S. Bailey und S. S. Bath, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3120 (1957).

⁸⁾ P. S. Bailey, Y. G. Chang und W. W. L. Kwie, J. Org. Chem. **27**, 1198 (1962).

⁹⁾ Solche Reaktionen wurden von uns an mehreren Paaren von Dicarbonylverbindungen und Methoxyhydroperoxiden demonstriert. Details dazu werden nach Abschluß der noch laufenden Untersuchungen publiziert.

¹⁰⁾ M. Meister, G. Zwick und K. Griesbaum, Can. J. Chem. **61**, 2385 (1983).

¹¹⁾ Entgegen dieser Ansicht wurde früher berichtet, daß bei der Ozonolyse von Mesityloxid in Methanol das Zwitterion **10a** zum Methoxyhydroperoxid **11a** abgefangen worden war. Als Beweis für **11a** wurden $^1\text{H-NMR}$ -Singulette bei $\delta = 2.05$ für die CH_3CO - und bei $\delta = 3.43$ für die CH_3O -Gruppe angeführt. Diese stimmen jedoch nicht mit den von uns bei der Ozonolyse von **5a** erhaltenen Daten für **11a** überein. Weiterhin wurden keine Angaben zur Lage des CH-Signals von **11a** gemacht, welches nach unserer Erfahrung als scharfes Singulett bei $\delta = 4.92$ erscheint. Y. Yamamoto, E. Niki und Y. Kamiya, J. Org. Chem. **46**, 250 (1981).

¹²⁾ H. Keul und K. Griesbaum, Can. J. Chem. **58**, 2049 (1980).

¹³⁾ Bei Anwendung höherer O_3/O_2 -Verhältnisse besteht bei konjugierten Dienen die Gefahr der Selbstentzündung und/oder Verpuffung. Vgl. dazu K. Griesbaum, H. Keul und G. Zwick, Nachr. Chem. Tech. Lab. **30**, 34 (1982).

¹⁴⁾ Die gelbe Farbe stammt von der Dicarbonylverbindung **6a**. Die Entfärbung der Lösung ist auf die Bildung des farblosen Halbketals **19a** zurückzuführen.

- ¹⁵⁾ Peroxyhalbketale der Struktur ROOCCH_2OH werden, wie früher gezeigt^{1,3)}, von DMS bei Raumtemp. nur sehr langsam reduziert.
- ¹⁶⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 60th Edition, S. C-180, CRC-Press, Boca Raton, Fla., USA (1980).
- ¹⁷⁾ Die Signale der CH_3O -Gruppen konnten wegen Überlappung mit anderen Signalen nicht zugeordnet werden.
- ¹⁸⁾ A. Colonge und K. Mostavi, Bull. Soc. Chim. Fr. **6**, 335 (1939).
- ¹⁹⁾ R. Criegee und G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **583**, 6 (1953).
- ²⁰⁾ J. Cantacuzene und A. Keramat, C. R. Acad. Sci., Ser. C **264**, 618 (1967).
- ²¹⁾ S. D. Razumovskii und Y. N. Yuriev, J. Org. Chem. USSR **4**, 1716 (1968) [Chem. Abstr. **70**, 19488g (1969)].

[85/85]