

Über die Ozonspaltung von Chloropren und von 2-Chlor-3-methyl-1,3-butadien in Methanol

Karl Griesbaum* und Martin Meister

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

Eingegangen am 19. März 1987

Chloropren (**1a**) und 2-Chlor-3-methyl-1,3-butadien (**1b**) werden bei Monoozonolysen in Methanol zu über 90% an den nicht chlorierten Doppelbindungen und zu 96 bzw. 80% zu α,β -ungesättigten Oxo-Verbindungen (**2**) gespalten. Diese gehen mit Methanol, **2a** auch mit dem komplementären Methoxymethylhydroperoxid (**5**) Folgereaktionen ein. Die ebenfalls erhaltenen α,β -ungesättigten Methoxyhydroperoxide **3** sind instabiler als analoge nicht α -chlorierte Methoxyhydroperoxide ähnlicher Struktur. Diozonolysen von **1a** und **1b** in Methanol lieferten zu ca. 50–60% die entsprechenden α -Oxocarbonsäureester (**21**) und/oder deren Ketale. Daneben wurden jedoch auch anomale Produkte erhalten, nämlich ca. 15% Hydroxyessigsäure-methylester (**12d**) aus **1a** und aus **1b**, sowie ca. 30% Oxalsäure-dimethylester (**27b**) aus **1a** bzw. 35% Essigsäure-methylester (**13**) aus **1b**. Aufgrund von Modellreaktionen wurde die Bildungsweise dieser Produkte formuliert.

In vorangehenden Untersuchungen hatten wir gezeigt, daß Diozonolysen einer Reihe von acyclischen konjugierten Dienen in Methanol zu anomalen Reaktionen führten, bei denen neben den beiden Doppelbindungen jeweils auch die Einfachbindungen der Diensysteme gespalten wurden^{1,2}. Analoge Ergebnisse wurden erhalten bei Diozonolysen von Monochlordienen, welche den Chlorsubstituenten endständig am Diensystem tragen^{3,4}. In der vorliegenden Arbeit wird geprüft, wie Monochlordiene mit Chlorsubstituenten in 2-Position eines konjugierten Diensystems gespalten werden. Dazu wurden die Titelverbindungen **1a** und **1b** in Methanol den Bedingungen einer Mono- und einer Diozonolyse unterworfen.

Monoozonolysen

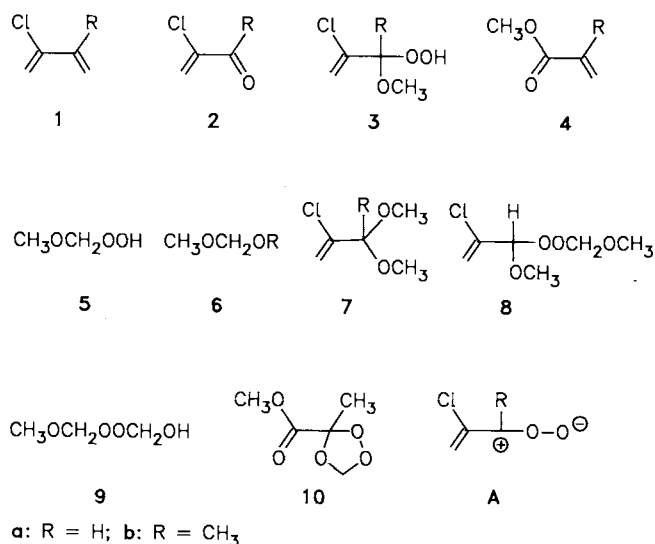
Umsetzungen von **1a** bzw. **1b** mit ca. 0.8–0.9 Moläquivalenten Ozon bei -78°C führten mit Regioselektivitäten von 97 bzw. 93% zum Ozonangriff an den nicht chlorierten Doppelbindungen. Dies ging aus den relativen Anteilen der Bruchstücke **7** und **4** hervor, die nach Reduktion der rohen Ozonolyseprodukte und nachfolgender Ketalisierung der Oxo-Bruchstücke **2** erhalten wurden (Tab. 1).

Die nicht chlorierten Doppelbindungen in **1a** bzw. **1b** wurden ganz überwiegend, nämlich in Selektivitäten von 96 bzw. 80%, zu den entsprechenden Primärfragmenten **2** und nur in Selektivitäten von 4 bzw. 20% zu den entsprechenden Primärfragmenten **3** gespalten, wie aus den Molverhältnissen (**2a** + **7a** + **8**): **3a** bzw. **2b**: **3b** hervorgeht. Zusätzlich wur-

About the Ozone Cleavage of Chloroprene and of 2-Chloro-3-methyl-1,3-butadiene in Methanol

Monoozonolyses of chloroprene (**1a**) and of 2-chloro-3-methyl-1,3-butadiene (**1b**) in methanol occur with more than 90% at the non-chlorinated double bonds to afford the corresponding α,β -unsaturated oxo compounds **2** with selectivities of 96 and 80% respectively. The latter subsequently react with methanol, and **2a** also with the complementary fragment methoxymethyl hydroperoxide (**5**). The α,β -unsaturated methoxy hydroperoxides **3** which have also been obtained, are less stable than similarly structured, non- α -chlorinated methoxy hydroperoxides. Diozonolyses of **1a** and **1b** in methanol afforded in 50–60% the corresponding α -oxocarboxylates (**21**) and/or the corresponding ketals. In addition, anomalous products were obtained viz. ca. 15% of methyl hydroxyacetate (**12d**) from **1a** and **1b**, as well as ca. 30% of dimethyl oxalate (**27b**) from **1a** and ca. 35% of methyl acetate (**13**) from **1b**. The modes of formation of these products have been postulated according to model reactions.

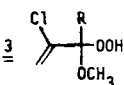
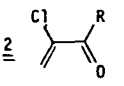
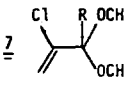
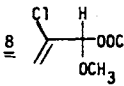
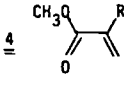
den jeweils die aus den terminalen CH_2 -Gruppen resultierenden komplementären Fragmente **5** bzw. **6a** erhalten. Die beobachtete Spaltungsrichtung steht im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Monoozonolysen von nicht chlorierten^{5,6} und von 1-chlorierten Dienen⁴, bei denen mit Ausnahme von 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien ganz überwiegend die Bildung von α,β -ungesättigten Methoxyhydroperoxiden beobachtet worden war. Dies bedeutet, daß der Chlorsubstituent in der 2-Position, d.h. in direkter Nachbarschaft zum entstehenden positiven Zentrum, die Bildung eines allylischen Zwitterions **A** stark benachteiligt.



Die chlorierten Doppelbindungen in **1a** bzw. **1b** wurden jeweils zu den Bruchstücken **4** (Tab. 1) und **5** sowie Chlorwasserstoff gespalten. Dies ist in Übereinstimmung mit der bisher beobachteten Spaltungsrichtung von Substraten mit monochlorsubstituierten Doppelbindungen⁷⁾.

Durch Folgereaktionen von primären Ozonolyseprodukten wurden, z. T. katalysiert durch Chlorwasserstoff, bei der Ozonolyse von **1a** und von **1b** jeweils die Verbindungen **6b** und **9** sowie bei der Ozonolyse von **1a** zusätzlich **7a** und **8** gebildet (Tab. 1). Weiterhin traten in Anteilen von weniger als 5% Diozonolyseprodukte auf. So wurde z. B. bei der Ozonolyse von **1b** in ca. 1% Ausbeute das Ozonid **10** erhalten.

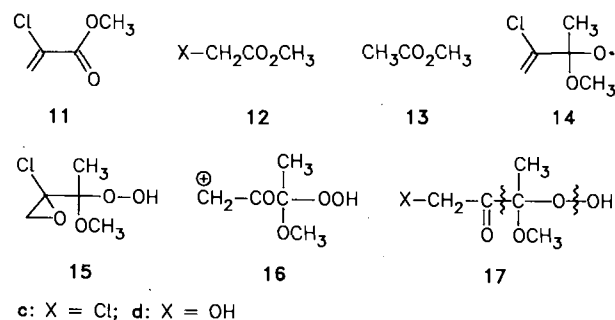
Tab. 1. Produkte aus den Monoozonolysen von **1a** und **1b** in Methanol^{b)}

Substrat Nachbehandlung	1a DMS ^{a)}	1a keine	1b DMS ^{a)}	1b keine
	Produkte und Produktanteile, mol%			
R	H	H	CH ₃	CH ₃
	4	-	19	-
	14	-	74	-
	64	97	-	93
	15	-	-	-
	3	3	7	7

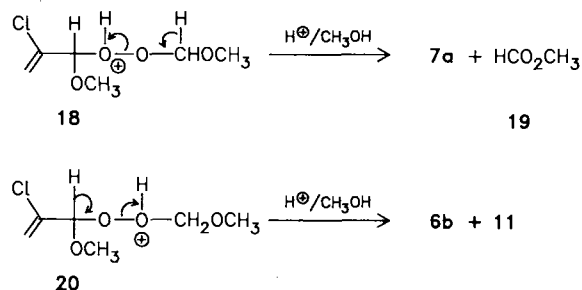
^{a)} Zugabe von Dimethylsulfid, Trimethoxymethan und salzsaurem Methanol zum Rohprodukt nach der Ozonolyse. — ^{b)} Fragmente aus den terminalen CH₂-Gruppen sowie Diozonolyseprodukte sind in der Tabelle nicht erfaßt.

Die bisher unbekannten Methoxyhydroperoxide **3a** und **3b** sind instabiler als analoge α,β -ungesättigte Methoxyhydroperoxide, welche an der Stelle von Chlor Wasserstoff⁵⁾ oder Methyl-^{5, 6)} bzw. Phenylsubstituenten⁶⁾ tragen. In Lösung waren sie lange genug haltbar, um die spektroskopischen Eigenschaften zu ermitteln und um sie zu den entsprechenden Oxo-Verbindungen **2** zu reduzieren. In Substanz zersetzte sich jedoch **3a** im Kühlschrank in wenigen Tagen und **3b** sofort nach der Isolierung in einer heftigen Reaktion. Die kontrollierte Zersetzung von **3b** in CDCl₃-Lösung lieferte Methanol sowie die folgenden Produkte in den angegebenen relativen Anteilen: **2b** (21%), **11** (3%), **12c** (14%), **12d** (27%) und **13** (35%). Die Bildung von **2b** und **11** erfolgte vermutlich durch homolytischen Bruch der Per-

oxidbindung in **3b** und nachfolgende Abspaltung der Methoxy- bzw. Methylgruppe aus dem Radikal **14**. Die Bildung von Chloressigsäure-methylester (**12c**) kann erklärt werden durch teilweise Epoxidierung von **3b** zu **15**, Isomerisierung von **15** zu **17c**, Zerfall von **17c** zu **13** und Chloressigsäure sowie Veresterung der letzteren mit dem aus der Zersetzung von **3b** erhaltenen Methanol. Die Bildung von Hydroxyessigsäure-methylester (**12d**) könnte so erklärt werden, daß die Isomerisierung von **15** zu **17c** schrittweise erfolgt und daß das dabei auftretende Kation **16** z. T. von Wasser zu **17d**, abgefangen wird, welches dann analog wie **17c** weiterreagiert. Für die vorstehend postulierte Isomerisierung von chlorierten Epoxiden⁸⁾ bzw. für den spontanen Zerfall von α -Oxomethoxyhydroperoxiden^{1,2)} in der angegebenen Weise gibt es Analogien in der Literatur.



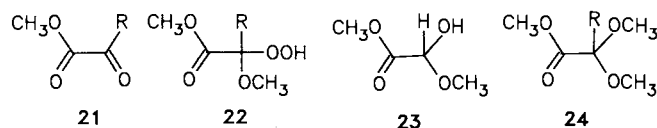
Das bisher ebenfalls unbekannte Peroxid **8** ist vermutlich durch Reaktion des Methoxyhydroperoxids **5** mit dem Aldehyd **2a** oder dessen Ketal **7a** in dem schwach salzsauren methanolischen Ozonolyserohprodukt entstanden. Es stellt somit ein weiteres Beispiel für Folgereaktionen zwischen Methoxyhydroperoxiden und reaktiven Aldehyden dar, wie wir sie in neuerer Zeit bei Ozonolysen von Olefinen in Methanol mehrfach beobachtet hatten^{5,6,9,10)}. Die unabhängige Synthese von **8** aus **5** und **7a** in salzsaurem Methanol unterstützt diese Vermutung. In Substanz sowie in neutraler Lösung war **8** bei Raumtemperatur stabil. In salzsaurem Methanol trat jedoch langsam Zersetzung ein, die nach 30 Stunden nahezu beendet war und die folgenden Produkte in den angegebenen Anteilen lieferte: **5** (30%), **6b** (12%), **7a** (40%), **11** (10%) und **19** (12%). Das Entstehen von **5** und **7a** stellt die Umkehr der Bildungsreaktion für **8** dar. Die Bildung von zusätzlichem **7a** und **19** kann durch Zerfall des Kations **18** erklärt werden, und die Bildung von **6b** sowie **11** durch Zerfall des Kations **20**, jeweils eingeleitet durch einen Bruch der Peroxidbindung in **8**.



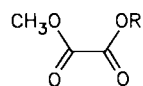
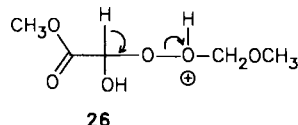
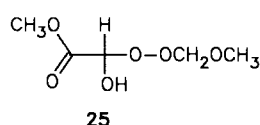
Diozonolysen

Erschöpfende Ozonolysen von **1a** bzw. **1b** in Methanol bei -78°C lieferten peroxidische, stark saure Produktgemische. Beim Erwärmen auf ca. 45°C traten exotherme Reaktionen ein, in deren Verlauf der Peroxidgehalt verschwand und geringe Mengen Chlor sowie aus dem Ozonolyseprodukt von **1b** ca. 17% CO_2 und ca. 9% CO gebildet wurden. Die ausreagierten Produktgemische enthielten Formaldehyd-dimethylacetal (**6b**) und Ameisensäure-methylester (**19**) als Folgeprodukte der terminalen CH_2 -Gruppen sowie die in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen als Folgeprodukte der zentralen Struktureinheiten von **1a** bzw. **1b**.

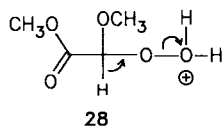
Die Bildung von **6b** und **19** kann durch HCl-katalysierte Acetalisierung von **6a** bzw. HCl-katalysierte Dehydratisierung von **5**¹⁰ erklärt werden. Die Bildungsweise der in Tab. 2 aufgeführten Fragmente wurde durch individuelle Ozonolysen der Monoozonolyseprodukte **2a**, **2b**, **3b**¹¹, **4a** und **4b** ermittelt. Dabei wurden **2a** und **2b** zu ca. 85–90% und **3b** sowie **4a** und **4b** jeweils vollständig an den Doppelbindungen gespalten. Als Primärsplaltprodukte entstanden aus **2a** bzw. **2b** die Fragmente **21a** bzw. **21b**, aus **4a** bzw. **4b** die Fragmente **21a** (97%)¹² und **22a** (3%)¹² bzw. **21b** (65%) und **22b** (35%) sowie aus **3b**¹¹ das Fragment **22b**. Diese Primärsplaltprodukte gingen in den stark salzsaurigen Reaktionsmedien beim Erwärmen, d.h. unter den Bedingungen, welchen die Rohprodukte aus den Diozonolysen von **1a** und **1b** ausgesetzt waren, Folgereaktionen ein. Mengenmäßig am bedeutensten ist dabei die Bildung des Halbketals **23** und der Ketale **24a** bzw. **24b** aus **21a** bzw. **21b** (Tab. 2).



a: R = H; b: R = CH_3



27a: R = H
27b: R = CH_3

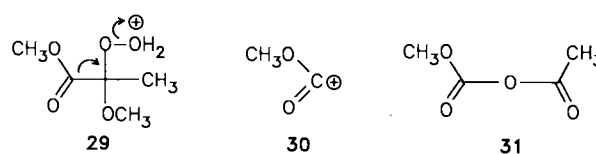


28

Der unerwartete Oxalsäure-dimethylester (**27b**) bei der Ozonolyse von **1a** bzw. von **2a** (Tab. 2) entsteht auf zwei Wegen. Der erste Weg verläuft über die Bildung des Hemiperketals **25** aus **5** und **21a**. Die HCl-katalysierte Spaltung von **25** über **26** liefert zunächst Oxalsäure-monomethylester (**27a**), welcher unter den herrschenden Bedingungen rasch zu **27b** verestert wird. Ein möglicher zweiter Weg ist die

HCl-katalysierte Dehydratisierung von **22a** über die Zwischenstufe **28**, wobei direkt **27b** gebildet wird. Auf diesem Wege könnten bei der Diozonolyse von **1a** maximal 5% **27b** entstehen, da **3a** und **4a** als Vorläufer für **22a** bei der Monoozonolyse von **1a** nur zu 4 bzw. 3% entstehen (Tab. 1), und da **4a** von Ozon nur zu ca. 3% zu **22a** gespalten wird. Die Bildung geringer Anteile von Oxalsäure-dimethylester (**27b**) bei der Diozonolyse von **1b** (Tab. 2) könnte durch Baeyer-Villiger-Oxidation von **21b** durch **5** erfolgen.

Das anomale Splaltprodukt Essigsäure-methylester (**13**) aus der Ozonolyse von **1b** bzw. von **2b** (Tab. 2) kann ebenfalls auf zwei Wegen entstehen. Hauptreaktion ist in diesem Falle die HCl-katalysierte Spaltung von **22b**, vermutlich über die Zwischenstufe **29**, zu **13** und **30**. Der weitere Zerfall von **30** erklärt das Auftreten von Kohlenoxiden, wie es beim Aufwärmen des Diozonolyseproduktes beobachtet worden war. Der zweite Weg zu **13** verläuft über die Baeyer-Villiger-Oxidation von **21b** mit **5**, möglicherweise über die Zwischenstufe **31**.



Tab. 2. Produkte aus den Diozonolysen von **1a** und **1b** sowie aus den Ozonolysen von **2a** und **2b** in Methanol

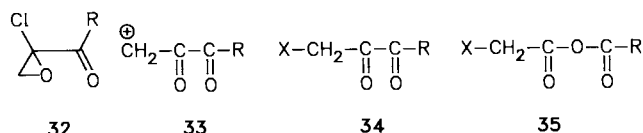
Substrat	<u>1a</u>	<u>2a</u>	<u>1b</u>	<u>2b</u>
R	H	H	CH_3	CH_3
23	11	18	-	-
24	40	44	47	62
27b	30	18	3	<1
13	-	-	35	30
12c	1	1	5	1
12d	14	14	5	5

^{a)} Fragmente aus den terminalen CH_2 -Gruppen sind nicht aufgeführt. Die Abweichungen von 100% in den Bilanzen gehen u.a. auf die Anwesenheit geringer Mengen von chlorierten Produkten wie $\text{ClCH}_2\text{COCO}_2\text{CH}_3$ und $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ zurück.

Alle vorstehend aufgeführten Folgereaktionen der Primärsplaltprodukte **21a**, **21b**, **22a** und **22b** wurden in unabhängigen Versuchen bestätigt. Dafür wurden die bisher unbekannten peroxidischen Verbindungen **22a**, **22b** und **25** hergestellt, und zwar **22a** durch Ozonolyse von Malein-

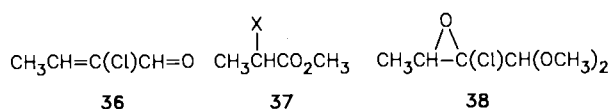
säure-dimethylester in Methanol, **22b** durch Ozonolyse von 2,3-Dimethylmaleinsäure-dimethylester in Methanol und **25** durch Umsetzung von **5** mit **23a**. Das Methoxyhydroperoxid **22a** erwies sich als sehr labil und konnte deshalb nicht in analysenreiner Form erhalten werden; das homologe **22b** war im Gegensatz dazu und zu analog strukturierten Methoxyhydroperoxiden, welche eine α -Keto-^{1,2)} statt einer α -Methoxycarbonylgruppe tragen, thermisch sehr stabil.

Die Bildung der ebenfalls anomalen Produkte Chloressigsäure-methylester (**12c**) und Hydroxyessigsäure-methylester (**12d**) bei den Diozonolysen von **1a** und **1b** wird wie folgt erklärt: Die Monoozonolyseprodukte **2** werden von Ozon an der chlorierten Doppelbindung nicht nur gespalten, sondern z. T. auch zu **32** epoxidiert. Ringöffnung von **32** über die Zwischenstufe **33** führt zu **34c** oder durch Reaktion von **33** mit im Gemisch vorhandenem Wasser zu **34d**. Die Dicarbonylverbindungen der Struktur **34** können schließlich durch **5** zu **35** oxidiert werden, welches mit Methanol zu den substituierten Essigsäure-methylestern **12** solvolysiert wird. Die bei der Ozonolyse von **1b** prinzipiell ebenfalls denkbare Bildung von **12c** und **12d** aus **3b** über **15** scheidet aus, da **12c** und **12d** auch bei der Ozonbehandlung von **2b** entstanden, wobei **3b** gar nicht gebildet werden kann.



a: R = H; b: R = CH₃; c: X = Cl; d: X = OH

Versuche, die postulierte Reaktionsfolge **2** → **32** → **12** zu beweisen, scheiterten daran, daß die Epoxide der Struktur **2** nicht hergestellt werden konnten. Die Ergebnisse der nachfolgenden Reaktionen können jedoch als ein indirekter Beweis für die Reaktionsfolge angesehen werden: Ozonolyse von 2-Chlorcrotonaldehyd (**36**) in Methanol ergab ca. 3% 2-Hydroxypropionsäure-methylester (**37d**), und die Umsetzung des Chlorepoxyds **38** mit Methoxymethylhydroperoxid (**5**) in HCl/Methanol ergab in hoher Ausbeute 2-Chlorpropionsäure-methylester (**37c**). Die Tatsache, daß aus **38** kein Hydroxycarbonsäureester **37d** erhalten wurde, mag darin begründet sein, daß dabei keine Parallelreaktionen abliefen, bei denen Wasser gebildet wurde.



c: X = Cl; d: X = OH

Wir danken dem Sonderforschungsbereich 62 für die finanzielle Unterstützung sowie der Firma Bayer AG, Leverkusen, für die Überlassung von Chloropren.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 60 bzw. WH 300; TMS als Standard. — IR-Spektren: Beckman 4260 und Acculab 1. — GC/MS-Analysen: Hewlett-Packard 5985 B. — Analytische Gaschromato-

graphie: Shimadzu GC-6A. Bedingungen für GC- und GC/MS-Analysen: Glassäule 0.3 × 500 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160°C bei 4°C/min. Die für die Identifizierung von bereits bekannten Verbindungen verwendeten ¹H-NMR-, GC- und MS-Daten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. — Präparative Gaschromatographie (PGC): Perkin Elmer F-21; Glassäule 0.7 × 300 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G.

Ozonolysereaktionen wurden zwecks besserer Erkennung im ¹H-NMR-Spektrum z. T. in CH₃OD durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktionen wurde jeweils bei der Reaktionstemperatur so lange mit Stickstoff gespült, bis gelöstes Ozon ausgetrieben war.

Monoozonolysen von **1a** in Methanol

a) *Ermittlung der Regioselektivität des Ozonangriffes und Isolierung von **7a***: Eine Lösung von 1.017 g (11.4 mmol) **1a** in 3.37 ml CH₃OD wurde bei –78°C mit 7.1 mmol Ozon behandelt. Dann versetzte man mit 0.86 ml DMS und einer Lösung von 1.895 g (11.3 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 1 ml Tetrachlormethan und ließ innerhalb von 14 h langsam auf Raumtemp. erwärmen. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von **6a** und **6b** in Ausbeuten¹⁴⁾ von 75 bzw. 24% sowie von **7a** mit 93% Ausbeute. GC- und GC/MS-Analyse zeigte neben **6b** und **7a** auch die Anwesenheit von **4a**. Die Peakflächen für **4a** und **7a** standen im Verhältnis von 3:97.

Zur Isolierung von **7a** wurden wie vorstehend beschrieben 13.4 g (0.151 mol) **1a** in 35 ml Methanol mit 0.136 mol Ozon behandelt. Das Gemisch wurde mit 12.5 ml DMS, 30 ml Trimethoxymethan und 2 ml einer 3.6 M HCl/CH₃OH-Lösung versetzt, in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler langsam auf Raumtemp. erwärmt und 30 min auf 50°C erhitzt. Dann wurde unter Zutropfen von insgesamt 200 ml Dichlormethan das Methanol bei 30°C und 200 Torr azeotrop abdestilliert. Der Rückstand wurde mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und **7a** über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Sdp. 64–65°C/90 Torr, Ausb. 8.2 g (40%). — ¹H-NMR-, GC- und MS-Daten vgl. Tab. 3.

b) *Ermittlung der Produktverteilung*: Eine Lösung von 1.0 g (11.4 mmol) **1a** in 4.15 ml CH₃OD wurde bei –78°C mit 10 mmol Ozon behandelt, auf Raumtemp. erwärmt und mit 1.855 g (11.1 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan versetzt. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von **5** mit einer Ausbeute¹⁴⁾ von 82% sowie der in Tab. 1 aufgeführten Produkte.

c) *Isolierung von **3a**, **5** und **9***: Eine Lösung von 2.228 g (25 mmol) **1a** in 10.1 ml Methanol wurde bei –78°C mit 21.0 mmol Ozon behandelt, auf –20°C erwärmt, mit 0.6 g Natriumhydrogencarbonat und 0.6 g Natriumsulfat versetzt und bei 0°C so lange gerührt, bis sie neutral reagierte. Dann wurde vom Feststoff dekantiert und durch Flashchromatographie¹⁵⁾ (Säule 4 × 70 cm, 320 g Kieselgel 60, Ether/2,3-Dimethylbutan, 4 l im Verhältnis 1:8 und 1.5 l im Verhältnis 1:3) **3a** (Ausb. 80 mg; 2%), **5** (Ausb. 760 mg; 4%) sowie ein Gemisch von **5** und **9** (Ausb. 200 mg) isoliert. — Die Verbindungen **5** und **9** wurden mit Hilfe von authentischen Substanzen¹⁰⁾ identifiziert.

(2-Chlor-1-methoxy-2-propenyl)hydroperoxid (**3a**): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.57 (s; 3H), 5.12 (dd, J = 1.1 und 0.7 Hz; 1H), 5.88 (dd, J = 1.5 und 0.7 Hz; 1H), 5.78 (dd, J = 1.5 und 1.1 Hz; 1H) 8.3 (breites s; 1H). — IR (CCl₄): 3510, 3380 (OH), 1638 cm^{–1} (C=C). — Die Substanz zersetzte sich bei Raumtemp.; es wurde deshalb keine Elementaranalyse durchgeführt.

Reduktion von **3a**: Eine Lösung von 20 mg (0.14 mmol) **3a** in 0.4 ml CDCl₃ wurde mit 18 mg (0.29 mmol) DMS in 0.2 ml CDCl₃

Tab. 3. Zur Identifizierung verwendete analytische Daten von bekannten Verbindungen aus den Ozonolysen von **1a**, **1b** und Modellverbindungen

Verbindung	¹ H-NMR-Daten (CDCl ₃) δ (ppm)	GC-t _R (min)	GC/MS-Daten m/e (relative Intensität)
2a	AB-System mit δ _A 6.44, δ _B 6.60, J _{AB} =2.0 Hz (2H), 9.47 (s; 1H)	14.1	92, 90 (36, 100) M ⁺ , 63, 61 (12, 33) (M-CHO) ⁺
2b	2.46 (s; 3H), AB-System mit δ _A 6.39, δ _B 6.08, J _{AB} =2.0 Hz (2H)	14.4	106, 104 (26, 76) M ⁺ , 91, 89 (6, 19) (M-CH ₃) ⁺ , 43 (100) (CH ₃ CO) ⁺
4a		7.5	86 (2) M ⁺ , 55 (100) (M-OCH ₃) ⁺
4b	1.95 (dd, J=1.6 und 1.1 Hz; 3H), 3.76 (s; 3H), 5.56 (m; 1H), 6.11 (m; 1H)	9.1	100 (97) M ⁺ , 69 (100) (M-OCH ₃) ⁺
5	3.50 (s; 3H), 4.98 (s; 2H)	-	-
6a	3.45 (s; 3H), 4.76 (s; 2H)	-	-
6b	3.36 (s; 6H), 4.58 (s; 2H)	4.1	76 (2) M ⁺ , 75 (46) (M-H) ⁺ , 45 (100) (M-OCH ₃) ⁺
7a	3.36 (s; 6H), 4.75 (s; 1H), 5.52 (d,d; 1H), 5.68 (dd; 1H)	14.5	107, 105 (22, 66) (M-OCH ₃) ⁺ , 75 (100) (M-C ₂ H ₂ Cl) ⁺ , 63, 61 (7, 18) (C ₂ H ₂ Cl) ⁺
7b	1.48 (s; 3H), 3.22 (s; 6H), 5.48 (d, J=0.9 Hz; 1H), 5.75 (d; 1H)	13.2	137, 135 (7, 22) (M-CH ₃) ⁺ , 121, 119 (31, 100) (M-OCH ₃) ⁺ , 89 (60) (M-C ₂ H ₂ Cl) ⁺
9	3.52 (s; 3H), 5.05 (t, J=0.8 Hz; 2H), 5.16 (t; 2H)	-	-
11	3.85 (s; 3H), 6.02 (d, J=1.5 Hz; 1H), 6.54 (d; 1H)	15.7	122, 120 (18, 55) M ⁺ , 91, 89 (35, 100) (M-OCH ₃) ⁺ , 63, 61 (34, 97) (C ₂ H ₂ Cl) ⁺ , 59 (50) (CO ₂ CH ₃) ⁺
12c	3.81 (s; 3H), 4.08 (s; 2H)	14.5	110, 108 (5, 15) M ⁺ , 79, 77 (12, 39) (M-OCH ₃) ⁺ , 59 (100) (M-CH ₂ Cl) ⁺
12d	1.43 (d, J=7.0 Hz; 3H), 3.79 (s; 3H), 4.31 (q; 1H)	20.2	104 (0.1) M ⁺ , 45 (100)
13	2.06 (s; 3H), 3.67 (s; 3H)	5.2	74 (37) M ⁺ , 43 (100) (M-OCH ₃) ⁺
19	3.77 (d, J=0.8 Hz; 3H), 8.08 (q; 1H)	4.2	60 (100) M ⁺
21b	2.49 (s; 3H), 3.88 (s; 3H)	16.4	102 (13) M ⁺ , 43 (100) (CH ₃ CO) ⁺
23	3.50 (s; 3H), 3.84 (s; 3H), 4.89 (s; 1H)	-	-
24a	3.43 (s; 6H), 3.81 (s; 3H), 4.83 (s; 1H)	22.1	103 (5) (M-OCH ₃) ⁺ , 75 (100) (M-CO ₂ CH ₃) ⁺
24b	1.53 (s; 3H), 3.29 (s; 6H), 3.82 (s; 3H)	21.6	133 (3) (M-CH ₃) ⁺ , 117 (27) (M-OCH ₃) ⁺ , 89 (88) (M-CO ₂ CH ₃) ⁺ , 43 (100) (CH ₃ CO) ⁺
27b	3.92 (s)	22.3	118 (29) M ⁺ , 59 (100) M/2 ⁺
37c	1.70 (d, J=6.8 Hz; 3H), 3.80 (s; 3H), 4.42 (q; 1H)	15.1	93, 91 (5, 14) (M-OCH ₃) ⁺ , 83 (83) (M-Cl) ⁺ , 65, 63 (35, 100) (M-COOCH ₃) ⁺

versetzt. ¹H-NMR-Analyse nach 3 h zeigte die Anwesenheit von Methanol, DMSO und **2a** im molaren Verhältnis 1:1:1.

d) *Isolierung von 8*: Eine Lösung von 5.102 g (57 mmol) **1a** in 24 ml Methanol wurde bei -78°C mit 52 mmol Ozon behandelt, wie unter c) beschrieben neutralisiert und bei Raumtemp./0.1 Torr destilliert. In einer auf -5°C gekühlten Vorlage wurden 2.5 g Destillat erhalten, aus welchem **8** durch Dickschichtchromatographie isoliert wurde (Kieselgelplatten 2 × 200 × 200 mm, Methanol/Dichlormethan 1:6). Für die Elementaranalyse wurde eine Probe bei 5 × 10⁻³ Torr destilliert.

(2-Chlor-1-methoxy-2-propenyl)(methoxymethyl)peroxid (**8**): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.50 (s; 3H), 3.57 (s; 3H), 5-Spinsystem mit Zentren bei δ₁ = 5.00, δ₂ = 5.10, δ₃ = 5.18, δ₄ = 5.55, δ₅ = 5.78 und J_{1,2} = 10.3, J_{1,3} = 1.0, J_{2,3} = 0.8, J_{3,4} = 0.7, J_{3,5} = 1.1, J_{4,5} = 1.5 Hz. — IR (CCl₄): 1641 cm⁻¹ (C=C).

C₆H₁₁ClO₄ (182.6) Ber. C 39.46 H 6.07 Cl 19.42
Gef. C 39.46 H 5.89 Cl 19.67

Unabhängige Herstellung von 8: Eine Lösung von 1.013 g (7.4 mmol) **7a**¹⁶⁾ und 1.19 g (15.2 mmol) **5**¹⁰⁾ in 0.5 ml Dichlormethan wurde zu 0.25 ml einer 0.6 M Lösung von wasserfreiem Chlorwasserstoff in Methanol gegeben. Nach 40 h wurden 15 ml Dichlormethan und wenig Natriumhydrogencarbonat zugefügt, und bei Raumtemp./190 Torr wurde auf die Hälfte eingengt. Dieser Vor-

gang wurde wiederholt, der Rückstand mit 10 ml Pentan versetzt, filtriert und das Filtrat bei Raumtemp./40 Torr eingengt. Aus dem Rückstand (1.60 g) wurde **8** durch Dickschichtchromatographie (Bedingungen wie vorstehend) isoliert und bei 5 × 10⁻³ Torr destilliert. Ausb. 520 mg (39%).

Säurekatalysierte Zersetzung von 8: Ein Gemisch von 25.0 mg (0.14 mmol) **8** und 20.0 mg (0.12 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurde mit 0.5 ml einer 0.3 M Lösung von wasserfreiem Chlorwasserstoff in CD₃OD versetzt. ¹H-NMR-Analyse nach 30 h zeigte die Anwesenheit von 30% **5**, 12% **6b**, 40% **7a**, 10% **11** und 8% **19**.

Monoozonolysen von **1b**

a) *Ermittlung der Regioselektivität des Ozonangriffes und Isolierung von 7b*: Eine Lösung von 1.244 g (12.1 mmol) **1b**¹⁷⁾ in 4.9 ml CH₃OD wurde bei -78°C mit 9.4 mmol Ozon behandelt, mit 0.9 ml DMS, 2.9 ml Trimethoxymethan und 2 Tropfen einer 7.5 M Lösung von wasserfreiem HCl in Methanol versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. GC- und GC/MS-Analyse zeigte nach einem Tag die Anwesenheit von **4b** und **7b** im molaren Verhältnis 7:93 sowie **6b** und insgesamt ca. 6% der Diozonolyseprodukte **13**, **21b** und **24b**.

Das Gemisch wurde mit 15 ml Dichlormethan versetzt, bei Raumtemp./110 Torr eingengt und aus dem Rückstand (6.3 g) mittels Flashchromatographie¹⁵⁾ (Säule 4 × 55 cm, 260 g Kieselgel 60, Pentan/Ether 9:1) **7b** isoliert. Ausb. 700 mg (39%).

2-Chlor-3,3-dimethoxy-1-buten (7b): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ -, GC- und MS-Daten vgl. Tab. 3. — IR (CCl_4): 1625 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ (150.6) Ber. C 47.85 H 7.36 Cl 23.54
Gef. C 47.85 H 7.23 Cl 23.46

b) Ermittlung der Produktverteilung: Eine Lösung von 2.860 g (27.8 mmol) **1b** in 11.9 ml Methanol wurde bei -78°C mit 22.4 mmol Ozon behandelt, mit 0.7 g Natriumhydrogencarbonat und 1.0 g Natriumsulfat versetzt und unter Rühren auf 0°C erwärmen gelassen. Sofortige $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von **5** und **6a** sowie **2b** und **3b**, jeweils im Verhältnis 80:20. Bei Raumtemp. fiel aus der Lösung innerhalb von 20 h ca. 1.0 g eines farblosen Feststoffes, vermutlich ein Polymeres von **2b**, aus. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.76, 2.41$ und 3.00 (jeweils breites m). — IR (CCl_4): 1711 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

c) Isolierung von 2b, 3b, 5, 9 und 10: Eine Lösung von 2.860 g (27.8 mmol) **1b** in 11.9 ml Methanol wurde bei -78°C mit 22.4 mmol Ozon behandelt, auf 0°C erwärmt, mit 1 g Natriumhydrogencarbonat versetzt und gerührt. Dann wurde vom Feststoff dekantiert und durch Flashchromatographie¹⁵⁾ (Säule $4 \times 60\text{ cm}$, 280 g Kieselgel, Ether/Pentan, 2.1 l im Verhältnis 1:9, 0.9 l im Verhältnis 1:8 und 0.9 l im Verhältnis 1:3) **2b** (wegen der Polymerisationsneigung in Lösung belassen), **3b** (Ausb. 200 mg; ca. 5%), ein Gemisch von **5** und **9** (Ausb. 1.4 g) sowie **10** (Ausb. 50 mg; ca. 1%) isoliert. — Die Verbindungen **2b**, **5**¹⁰⁾, **9**¹⁰⁾ und **10**¹⁷⁾ wurden mit Hilfe von authentischen Substanzen identifiziert.

(2-Chlor-1-methoxy-1-methyl-2-propenyl)hydroperoxid (3b): Farblose Flüssigkeit, welche sich bei Raumtemp. mit zischendem Geräusch zersetzte. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.54$ (s; 3H), 3.41 (s; 3H), AB-System mit $\delta_A = 5.52$, $\delta_B = 5.76$, $J_{AB} = 1.5\text{ Hz}$ (2H), $\delta = 7.90$ (breites s; 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$): $\delta = 20.00$ (q, $J = 129\text{ Hz}$), 50.28 (q, $J = 143\text{ Hz}$), 105.44 (s), 116.29 (t, $J = 163\text{ Hz}$), 139.25 (s). — IR (CCl_4): 3525 (OOH), 1633 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

Reduktion von 3b: Eine Lösung von 23.0 mg (0.15 mmol) **3b** und 12.0 mg (0.19 mmol) DMS in CDCl_3 wurde bei Raumtemp. 16 h gehalten. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von Methanol, DMSO und **2b** im molaren Verhältnis 1:1:1.

Kontrollierte Zersetzung von 3b: Eine Lösung von 150.0 mg (1.00 mmol) **3b** in 1 ml CDCl_3 und 1.5 ml CCl_4 zeigte nach 30 h bei Raumtemp. im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale von **2b** (21%), **11** (3%), **12c** (14%), **12d** (27%) und **13** (35%). GC- und GC/MS-Analysen bestätigten die Strukturzuordnungen.

Diozonolysen von 1a

a) Ermittlung der Produktverteilung: Eine Lösung von 990 mg (11.1 mmol) **1a** in 5.0 ml CH_3OD wurde bei -78°C bis zur Blaufärbung ozonisiert. Die viskos gewordene gelbliche Lösung wurde mit 1.977 g (11.7 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan vermischt und unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes auf ca. -10°C erwärmt. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von **5**, **6b**, **12c**, **12d**, **19**, **23**, **25** und **27b**. Beim weiteren Erwärmen des Gemisches trat etwa bei Erreichen von Raumtemp. eine exotherme Reaktion ein, welche die Temperatur auf ca. 40°C anhub. Nachdem diese beendet war, wurde das Gemisch in einem geschlossenen Gefäß noch 2 Tage auf 45°C belassen, bis es peroxidfri war. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse lieferte das in Tab. 2 aufgeführte Ergebnis. Die Zuordnung der Verbindungen in Tab. 2 wurde durch GC- und GC/MS-Analysen bestätigt. Eine Analyse des Stickstoff-Spülgases zeigte, daß ca. 1% CO_2 gebildet wurde.

b) Isolierung von 12d, 23, 24a und 27b: Eine Lösung von 1.164 g (13.1 mmol) **1a** in 5.5 ml Methanol wurde wie unter a) beschrieben ozonisiert, mit 4.4 ml Trimethoxymethan versetzt und 2 h auf 45°C

erhitzt. Die Verbindungen **12d**, **23**, **24a** und **27b** wurden durch präparative Gaschromatographie (Glassäule $0.7 \times 300\text{ cm}$, 5% OV 101 auf Chromsorb G, $60-180^\circ\text{C}$ bei $3^\circ\text{C}/\text{min}$) isoliert und mit Hilfe von authentischen Proben identifiziert.

Herstellung von 23: Ein Gemisch von 40.0 g (0.43 mol) Glyoxylsäurehydrat, 40 ml Methanol und 20 ml Dichlormethan wurde unter Stickstoff 24 h unter Rückfluß gekocht, mit weiteren 100 ml Dichlormethan versetzt und bei Raumtemp. und 80 Torr von Lösungsmitteln befreit. Als Rückstand verblieben 51.1 g (98%) **23** als farblose, leicht viskose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ -Daten vgl. Tab. 3. — IR (CDCl_3): 1745 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

Herstellung von 24a: Ein Gemisch von 21.0 g (0.22 mol) Glyoxylsäurehydrat, 78 ml (0.71 mol) Trimethoxymethan, 5 ml Methanol und 1 ml einer 7.5 M Lösung von wasserfreiem Chlorwasserstoff in Methanol wurde 48 h unter Stickstoff unter Rückfluß gekocht. Über eine 15-cm-Füllkörperkolonne wurden 30 ml abdestilliert, der Rückstand wurde mit 100 ml Dichlormethan versetzt und mit 100 ml einer gesättigten wässrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat geschüttelt. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und über eine Füllkörperkolonne destilliert, wobei 25.0 g (85%) **24a** erhalten wurden. Sdp. $60-61^\circ\text{C}/\text{Torr}$. $^1\text{H-NMR}$ -Daten vgl. Tab. 3.

Herstellung von 25: Zu einer Lösung von 940 mg (7.8 mmol) **23a** in 2 ml Dichlormethan wurden bei 0°C 940 mg (12.0 mmol) **5**¹⁰⁾ in 0.5 ml Dichlormethan gegeben. Das Gemisch wurde 2 Tage bei Raumtemp. gehalten, bei Raumtemp./ 5×10^{-3} Torr eingengt und der Rückstand chromatographiert (Säule $2.5 \times 31\text{ cm}$, Kieselgel 60, Ether/Pentan 1:1). Lösungsmittelreste wurden bei Raumtemp./ 5×10^{-3} Torr entfernt. Ausb. 390 mg (30%). Für die Elementaranalyse wurde eine Probe bei Raumtemp. und 10^{-4} Torr destilliert.

Hydroxy(methoxymethylidioxy)essigsäure-methylester (25): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.50$ (s; 3H), 3.89 (s; 3H), 4.50 (breites s; 1H), 5.05 (d, $J = 1.1\text{ Hz}$; 2H), 5.47 (t, $J = 1.1\text{ Hz}$; 1H). — IR (CCl_4): 3520 (OH), 1725 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_6$ (166.1) Ber. C 36.14 H 6.06
Gef. C 35.80 H 5.89

Ozonolyse von 2a: Eine Lösung von 1.043 g (11.5 mmol) **2a**¹⁸⁾ in 3.6 ml CH_3OD wurde bei -78°C bis zur Blaufärbung ozonisiert und in einem geschlossenen Gefäß 2 Tage auf 45°C erhitzt. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse im Beisein von 1,1,2,2-Tetrachlorethan zeigte die Anwesenheit der in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen. Die Zuordnungen der Substanzen wurden durch GC- und GC/MS-Analysen bestätigt.

Ozonolyse von 4a: Eine Lösung von 0.953 g (11.0 mmol) **4a** in 4.5 ml CH_3OD wurde bei -78°C ozonisiert. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse bei ca. 0°C zeigte die Anwesenheit von **5**, **6a**, **23** und **25**. Aus dem Verhältnis der Anteile von **5** + **25** (97%) einerseits und von **6a** (3%) andererseits wurde die Spaltungsrichtung ermittelt¹¹⁾.

Säurekatalysierte Zersetzung von 25: Ein Gemisch von 109 mg (0.66 mmol) **25**, 124 mg (0.74 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 0.13 ml einer 7 M Lösung von wasserfreiem Chlorwasserstoff in Methanol und 0.2 ml CDCl_3 wurde bei 0°C hergestellt und dann 2 d auf 40°C erhitzt. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des peroxidfri Gemisches zeigte die Anwesenheit von **6b** und **19** in relativen Anteilen von 24 bzw. 76% sowie **23**, **24a** und **27b** in relativen Anteilen von 6, 70 bzw. 24%. Die Produktidentifizierung wurde durch GC- und GC/MS-Analysen bestätigt.

Herstellung und Zersetzung von 22a: Eine Lösung von 1.05 g (7.3 mmol) Maleinsäure-dimethylester in 2.7 ml Methanol wurde bei -78°C ozonisiert, auf Raumtemp. erwärmt und durch

Flashchromatographie¹⁵⁾ (Säule 3 × 65 cm, 190 g Kieselgel, Ether/Pentan, 2 l im Verhältnis 1:7, 5 l im Verhältnis 1:2, 1 l im Verhältnis 1:1) **22a** isoliert. Ausb. 40 mg. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.69 (s; 3H), 3.85 (s; 3H), 5.14 (s; 1H). — Die Verbindung konnte für eine Elementaranalyse nicht in ausreichender Reinheit erhalten werden. — Eine Probe **22a** wurde in HCl/Methanol 24 h auf 45°C erhitzt. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von Oxalsäure-dimethylester (**27b**).

Diozonolysen von **1b**

a) *Ermittlung der Produktverteilung*: Eine Lösung von 532 mg (5.2 mmol) **1b**¹⁷⁾ in 2 ml CH₃OD wurde bei –78°C bis zur Blaufärbung ozonisiert und unter Durchleiten von N₂ zunächst langsam auf Raumtemp. und danach 20 min auf 40°C und 45 min auf 60°C erhitzt. Mit dem Stickstoffstrom wurden während dieser Zeit ca. 15% CO₂ und ca. 9% CO, bezogen auf eingesetztes **1b**, ausgetragen.

Die obige Ozonolyse wurde wiederholt, das Gemisch ohne Durchleiten von Stickstoff (um Verluste an leichtsiedenden Verbindungen zu vermeiden) auf ca. 0°C erwärmt, nach 30 min in ein geschlossenes Gefäß übergeführt und 14 h bei Raumtemp. und 36 h bei 45°C gehalten. Dann wurden bei 0°C 1.5 ml Trimethoxymethan und 906 mg (5.4 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan zugefügt und das Gemisch 24 h bei Raumtemp. stehengelassen. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit der in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen. GC- und GC/MS-Analysen bestätigten dieses Ergebnis.

b) *Isolierung von **12c**, **13**, **21b** und **24b***: Eine Lösung von 1.548 g (14.8 mmol) **1b**¹⁷⁾ in 6.1 ml Methanol wurde bis zur Blaufärbung ozonisiert und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Dann wurde mit 3.5 ml Trimethoxymethan versetzt, 5 Tage stehengelassen, mit festem Kaliumcarbonat versetzt, dekantiert und mittels präparativer Gaschromatographie (20–160°C bei 7.5°C/min) die o.a. Verbindungen isoliert. ¹H-NMR-, GC- und MS-Daten vgl. Tab. 3.

*Ozonolyse von **2b***: Eine Lösung aus 997 mg (9.5 mmol) frisch destilliertem **2b** in 3.6 ml CH₃OD wurde bei –78°C ozonisiert, auf 0°C erwärmt und dann in einem verschlossenen Gefäß 14 h auf 60°C erhitzt. Es wurden 1.589 g (9.5 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan und 1.75 ml Trimethoxymethan zugefügt und das Gemisch 24 h bei Raumtemp. belassen. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit der in Tab. 2 aufgeführten Produkte. GC- und GC/MS-Analysen bestätigten dieses Ergebnis und zeigten darüber hinaus Peaks geringer Intensität, welche Chlorbrenztraubensäure-methylester [*t*_R = 30.8 min; *m/z* = 138, 136 M⁺, 79, 77 (M – CO₂CH₃)⁺, 59 (CO₂CH₃)⁺, 51, 49 (CH₂Cl)⁺] und dessen Dimethylketal [*t*_R = 34.2 min; *m/z* = 153, 151 (M – OCH₃)⁺, 133 (M – CH₂Cl)⁺] zugeordnet wurden.

*Ozonolyse von **3b***: Eine Lösung von 0.19 mmol¹⁹⁾ **3b** und 19.0 mg (0.11 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan in 49 mg CH₃OD wurde bei –50°C ozonisiert und mit 0.4 ml kaltem CDCl₃ versetzt. ¹H-NMR-Analyse einer Probe zeigte nach Erreichen von 10°C die Anwesenheit von **5** und **22b** und nach 15 Tagen bei Raumtemp. die Anwesenheit von **13**, **21b** und **24b** in Ausbeuten¹⁴⁾ von 35, 17 bzw. 32% sowie die Fragmente **5**, **6b** und **19** aus der terminalen CH₂-Gruppe.

*Herstellung von **22b***: Eine Lösung von 0.844 g (4.9 mmol) Dimethylmaleinsäure-dimethylester in 2.25 ml Methanol und 2 ml Dichlormethan wurde bei –30°C ozonisiert, auf Raumtemp. erwärmt und durch Flashchromatographie¹⁵⁾ (Säule 2 × 70 cm, 100 g Kieselgel, Ether/Pentan, 2 l im Verhältnis 1:8, 2 l im Verhältnis 1:1) **22b** abgetrennt und bei 10^{–4} Torr sublimiert.

*2-Hydroperoxy-2-methoxypropionsäure-methylester (**22b**)*: Farbloser Feststoff, Schmp. 32–33°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.54

(s; 3H), 3.46 (s; 3H), 3.86 (s; 3H), 9.04 (breites s; 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.56 (q, *J* = 130.4 Hz), 50.30 (q, *J* = 143.8 Hz), 53.16 (q, *J* = 148.3 Hz), 104.36 (s), 169.36 (s). — IR (CCl₄): 3390 (OH), 1740 cm^{–1} (C=O). — MS (CI): *m/z* (rel. Intensität) = 151 (10) (M + 1)⁺, 133 (41) (M – OH)⁺, 119 (32) (M – OCH₃)⁺, 117 (100) (M – OOH)⁺.

C₅H₁₀O₅ (150.1) Ber. C 40.00 H 6.71

Gef. C 39.62 H 6.48.

*Säurekatalysierte Zersetzung von **22b***: Eine Lösung von 156 mg (1.0 mmol) **22b** in 0.17 ml CH₃OD und 100 mg Dichlormethan wurde mit 0.14 ml einer 7 M HCl/CH₃OH-Lösung versetzt und 62 Tage bei 0°C belassen. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von 17% **13**, 58% **21b** und 25% **24b**.

*Ozonolyse von **4b***: Eine Lösung von 457 mg (4.5 mmol) **4b** in 1.7 ml CH₃OD wurde bei –78°C ozonisiert. ¹H-NMR-Analyse bei –10°C zeigte die Anwesenheit von **5**, **6a** und **10** sowie von **21b** und **22b** im molaren Verhältnis von 65:35. Das Ozonid **10** wurde durch Flashchromatographie¹⁵⁾ (Säule 3 × 60 cm, 180 g Kieselgel, Ether/Pentan 1:1) isoliert und mit Hilfe einer authentischen Probe¹⁷⁾ identifiziert.

*Umsetzung von **21b** mit **5***: Ein Gemisch von 690 mg (6.7 mmol) **21b**, 582 mg (7.4 mmol) **5**¹⁰⁾ und 1.5 ml CH₃OD wurde unter Stickstoff bei –30°C 1 h gerührt, bei 10°C mit 0.9 ml einer 7.5 M HCl/CH₃OH-Lösung versetzt und nochmals 2 h gerührt. Dann wurde das Gemisch noch 48 h in einem verschlossenen Gefäß bei Raumtemp. belassen und mit 1.193 g (7.1 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan versetzt. ¹H-NMR- und GC-Analysen zeigten die Anwesenheit von 10% **13** neben **6b**, **19**, **21b** und **24b**.

*Ozonolyse von **36***: Eine Lösung von 0.541 g (5.1 mmol) **36**²⁰⁾ in 1.5 ml CH₃OD wurde bei –78°C ozonisiert. Beim Aufwärmen trat bei ca. –10°C eine exotherme Reaktion ein, die durch Kühlen des Gefäßes kontrolliert wurde. Danach wurden 872 mg (5.1 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan zugefügt, und im geschlossenen Gefäß wurde 2 h auf 50°C erhitzt. GC- und GC/MS-Analyse zeigte die Anwesenheit von ca. 3% 2-Hydroxypropionsäure-methylester (**37d**) sowie von 39% **13** und 46% **24a**. Nach Einengen einer Probe bei Raumtemp./45 Torr konnte im Rückstand **37d** auch ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden: δ = 1.43 (d, *J* = 7.0 Hz; 3H), 3.79 (s; 3H), 4.31 (q, *J* = 7.0 Hz; 1H).

*Herstellung von **38***: Ein Gemisch von 25.0 g (0.24 mol) **36**²⁰⁾, 35 ml Trimethoxymethan, 0.5 ml Methanol und wenig *p*-Toluolsulfonsäure sowie 4-*tert*-Butylbrenzcatechin wurde 54 h bei Raumtemp. gehalten, dann mit 10 ml einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung unterschüttelt und geschüttelt. Die organische Phase wurde mit 20 ml Dichlormethan und 3 g Kaliumcarbonat versetzt, 30 min gerührt, filtriert und bei Raumtemp./40 Torr eingengt. Aus dem Rückstand wurde 2-Chlor-1,1-dimethoxy-2-buten über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Sdp. 57°C/20 Torr, Ausb. 19 g (54%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.81 (dd, *J* = 6.6 und 0.5 Hz; 3H), 2.34 (s; 3H), 4.71 (breites s; 1H), 6.10 (q, *J* = 6.6 Hz; 1H).

Ein Gemisch von 9.7 g (64 mmol) 2-Chlor-1,1-dimethoxy-2-buten, 14.0 g 3-Chlorperbenzoesäure und 150 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde i. Vak. auf die Hälfte eingengt, mit 100 ml Pentan versetzt, auf –20°C gekühlt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, das Filtrat bei Raumtemp./40 Torr eingengt und aus dem Rückstand mittels Flashchromatographie¹⁵⁾ (Säule 3 × 60 cm, 185 g Kieselgel, Dichlormethan) **38** isoliert. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.51 (d, *J* = 5.5 Hz; 3H), 3.34 (q, *J* = 5.5 Hz; 1H), 3.45 (s; 3H), 3.47 (s; 3H), 4.54 (breites s; 1H).

Reaktion von 38 mit 5: Zu einer Lösung von 448 mg (5.7 mmol) **5**¹⁰⁾ in 0.1 ml CH₃OD wurden bei 0°C nacheinander eine Lösung von 140 mg (0.78 mmol) **38** in 0.1 ml Dichlormethan und 0.06 ml einer 7 M HCl/CH₃OH-Lösung gegeben. Das Gemisch wurde 2 h bei 0°C, 12 h bei Raumtemp. und 14 h bei 45°C gehalten. ¹H-NMR-, GC- und GC/MS-Analysen zeigten, daß **38** verschwunden war und ließen neben den Fragmenten **6b** und **19**, welche aus **5** und der CH(OCH₃)₂-Einheit von **38** gebildet wurden, als einziges Folgeprodukt der ursprünglichen Oxiraneinheit von **38** 2-Chlorpropionsäure-methylester (**37c**) erkennen. Er wurde durch PGC (60–160°C mit 5°C/min) isoliert. Daten vgl. Tab. 3.

CAS-Registry-Nummern

1a: 126-99-8 / **1b:** 1809-02-5 / **2a:** 683-51-2 / **2b:** 683-70-5 / **3a:** 108365-78-2 / **3b:** 108365-81-7 / **4a:** 96-33-3 / **4b:** 80-62-6 / **5:** 10027-72-2 / **6a:** 4461-52-3 / **6b:** 109-87-5 / **7a:** 16906-18-6 / **7b:** 108365-85-1 / **8:** 108365-79-3 / **9:** 87742-47-0 / **10:** 105949-86-8 / **11:** 80-63-7 / **12c:** 96-34-4 / **12d:** 96-35-5 / **13:** 79-20-9 / **19:** 107-31-3 / **21b:** 600-22-6 / **22a:** 95599-91-0 / **22b:** 108365-82-8 / **23:** 19759-97-2 / **24a:** 89-91-8 / **24b:** 10076-48-9 / **25:** 108365-80-6 / **27b:** 553-90-2 / **36:** 53175-28-3 / **37c:** 17639-93-9 / **37d:** 96-35-5 / **38:** 108365-84-0 / MeCH=C(Cl)CH(MeO)₂: 108365-83-9 / HO₂CCHO: 298-12-4 / (=C(Me)CO₂Me)₂: 13314-92-6 / (=CHCO₂Me)₂: 624-48-6 / O₃: 10028-15-6

¹⁾ K. Griesbaum, G. Zwick, S. Agarwal, H. Keul, B. Pfeffer, R. W. Murray, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4194.

²⁾ K. Griesbaum, G. Zwick, *Chem. Ber.* **119** (1986) 229.

³⁾ H. Schneider, K. Griesbaum, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 57.

⁴⁾ K. Griesbaum, A. R. Bandyopadhyay, *Can. J. Chem.* **65** (1987) 487.

⁵⁾ K. Griesbaum, H. Keul, S. Agarwal, G. Zwick, *Chem. Ber.* **116** (1983) 409.

⁶⁾ K. Griesbaum, G. Zwick, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3041.

⁷⁾ H. Keul, K. Griesbaum, *Can. J. Chem.* **58** (1980) 2049.

⁸⁾ R. N. McDonald, R. N. Steppel, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 782.

⁹⁾ K. Griesbaum, M. Meister, *Chem. Ber.* **118** (1985) 845.

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

¹¹⁾ Die Ozonolyse von **3a** konnte nicht durchgeführt werden, da die Substanz nicht in ausreichender Menge verfügbar war.

¹²⁾ In einer früheren Arbeit¹³⁾ wurde das Verhältnis **21a**:**22a** mit 78:22 angegeben. Dies wurde berechnet aufgrund der Intensität des CH₂-Signals von **5** im ¹H-NMR-Spektrum. Da den Autoren nicht bekannt war, daß **5** insbesondere beim Einengen der Rohprodukte in erheblichem Maße mit **21a** zu **25** reagiert, sind diese Angaben sehr zweifelhaft. Bei unseren Untersuchungen wurden im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes aus der Ozonolyse von **4a** die Signale von **22a** nicht gefunden. Der maximal mögliche Anteil an **22a** von 3% wurde aus dem Anteil des dazu komplementären Bruchstückes **6a** ermittelt.

¹³⁾ S. Fliszár, M. Granger, *J. Chem. Soc.* **92** (1970) 3361.

¹⁴⁾ Die Ausbeuten sind so berechnet, daß die maximal möglichen Ausbeuten der Fragmente, welche aus den terminalen CH₂-Gruppen einerseits und aus dem Rest der Substrate andererseits stammen, jeweils 100% ergeben. Bei Monoozonolysen sind die Ausbeuten auf das im Unterschluß angewendete Ozon bezogen.

¹⁵⁾ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.

¹⁶⁾ M. Naftali, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4** (1937) 333.

¹⁷⁾ K. Griesbaum, A. R. Bandyopadhyay, M. Meister, *Can. J. Chem.* **64** (1986) 1553.

¹⁸⁾ F. Nerdel, J. Buddrus, W. Brodowski, P. Hentschel, D. Klamann, P. Weyerstahl, *Liebigs Ann. Chem.* **710** (1967) 58.

¹⁹⁾ Da **3b** in Substanz unbeständig ist, wurde die Konzentration durch ¹H-NMR-Analyse im Beisein von 1,1,2,2-Tetrachlorethan ermittelt.

²⁰⁾ C. Moreau, M. Mourat, L. Tampier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **29** (1921) 32.

[92/87]