

Ozonolysen von 1-Methylcyclopenten, 1-Methylcyclobuten, 5-Hexen-2-on und Naturkautschuk im Beisein von Methanol

Karl Griesbaum* und Gilbert Kiesel

Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie, Universität Karlsruhe (TH),
Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 7. Juli 1988 (veränderte Fassung am 5. September 1988)

Keywords: Cycloalkenes, 1-methyl- / Ozonolysis / Peroxyhemiacetals, cyclic / Rubber, natural / Tetrahydrofurans, 2-hydroperoxy-

Ozonolysen von 1-Methylcyclopenten (**8a**) und von 1-Methylcyclobuten (**8b**) in Methanol verliefen jeweils nach beiden möglichen Spaltungsrichtungen. Die dabei gebildeten Methoxyhydroperoxide **13** und **14** ergaben durch intramolekulare Reaktionen der OOH- mit den Carbonylgruppen die entsprechenden Peroxyhalbacetale **15** bzw. **19**. Bei der Ozonolyse von 1-Methylcyclobuten (**8b**) wurden zusätzlich das entsprechende Ozonid **17b** sowie 2-Hydroperoxy-5-methoxy-2-methyl- und 5-Hydroperoxy-2-methoxy-2-methyltetrahydrofuran (**16b** und **18b**) gebildet. Die Bildungsweise dieser Hydroperoxy-Verbindungen wurde durch Ozonolysen von 5-Hexen-2-on (**25**) und von Naturkautschuk (**28**) im Beisein von Methanol aufgeklärt.

Ozonolyses of 1-Methylcyclopentene, 1-Methylcyclobutene, 5-Hexen-2-one, and Natural Rubber in the Presence of Methanol

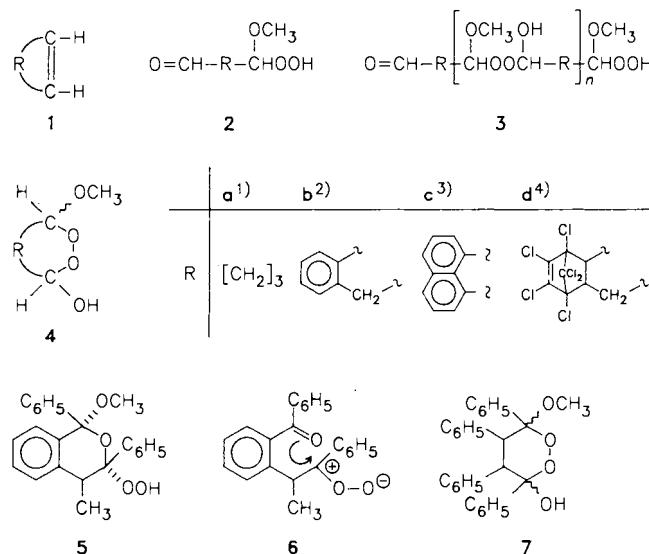
Ozonolyses of 1-methylcyclopentene (**8a**) and of 1-methylcyclobutene (**8b**) in methanol proceeded in each case in the two possible directions. The resulting methoxyperoxides **13** and **14** afforded the corresponding peroxyhemiacetals **15** and **19** by intramolecular reactions of the OOH with the corresponding carbonyl groups. Ozonolysis of 1-methylcyclobutene (**8b**) additionally gave the corresponding ozonide **17b** and 2-hydroperoxy-5-methoxy-2-methyl- as well as 5-hydroperoxy-2-methoxy-2-methyltetrahydrofuran (**16b** and **18b**). The mode of formation of these hydroperoxy compounds has been elucidated by ozonolyses of 5-hexen-2-one (**25**) and of natural rubber (**28**) in the presence of methanol.

Aus Untersuchungen zur HCl-katalysierten Ozonoxidation von unsubstituierten Cycloolefinen wie Cyclopenten (**1a**) in Methanol haben wir geschlossen, daß die Spaltprodukte **2** zu acyclischen Dimeren und/oder Oligomeren (**3**) weiterreagieren¹⁾. Im Gegensatz dazu wurde berichtet, daß eine Reihe von Verbindungen, wie z. B. **1b**–**1d**^{2–4)}, in denen der Cyclopenten-Ring in ein bi- oder tricyclisches System eingebaut ist, bei der Ozonolyse in Methanol die entsprechenden cyclischen Peroxide **4** liefern. Wiederum einen anderen Produkttyp, nämlich **5**, ergab die Ozonolyse des an der Doppelbindung disubstituierten Cyclopentenringes von 1-Methyl-2,3-diphenyliden in Methanol⁵⁾. Dafür wurde eine intramolekulare Reaktion des Zwitter-Ions mit der Carbonylgruppe in **6** formuliert⁵⁾. Die Ozonolyse des an der Doppelbindung ebenfalls disubstituierten

1,2,3,4-Tetraphenylcyclobutens dagegen ergab in quantitativer Ausbeute das Peroxid **7**⁶⁾. Über den Ablauf der Ozonolyse von an der Doppelbindung monosubstituierten Cyclopentenen und Cyclobutenen liegen solche Untersuchungen nicht vor.

In Fortführung unserer Untersuchungen über säurekatalysierte Ozonoxidationen von Olefinen bearbeiten wir die Ozonolyse von 1-methylsubstituierten Cycloalkenen⁷⁾. Mit dem Ziel der Klärung von Einzelschritten im Reaktionsablauf wurden in der vorliegenden Arbeit **8a** und **8b** jeweils in Methanol ozonisiert und die peroxidischen Produkte isoliert.

Die Ozonolyse von 1-Methylcyclopenten (**8a**) in Methanol bei –78°C ergab gemäß ¹H-NMR-Analyse **14a**, **15a** und **19a** in relativen Anteilen von 8%, 90% bzw. 2%. Aus dem Rohprodukt wurde **15a** mit 84% sowie ein 4:1-Gemisch von **14a** und **19a** mit 4% Ausbeute isoliert. Die Unterscheidung zwischen **15a** und **19a** beruht darauf, daß – in Analogie zu anderen Beispielen⁸⁾ – im ¹H-NMR-Spektrum das der OH-Gruppe benachbarte Methinproton in **15a** bei tieferem Feld ($\delta = 5.25$) absorbiert als das der OCH₃-Gruppe benachbarte Methinproton in **19a** ($\delta = 4.72$). Diese Zuordnung steht im Einklang mit der Erwartung, daß **8a** überwiegend zu dem stabileren Primärfragment **9a** gespalten werden sollte. Sowohl **15a** als auch **19a** lagen jeweils als Gemische von Stereoisomeren vor. Dies geht daraus hervor, daß in den ¹H-NMR-Spektren für die CH₃- und CH₃O-Gruppen jeweils zwei nahe beieinanderliegende Singulettsignale auftraten, jedoch die Reduktion mit Triphenylphosphan jeweils nur 5-Oxohexanal lieferte. Die Stereoisomeren von **15a** und von **19a** konnten allerdings nicht getrennt und auch nicht zugeordnet werden.



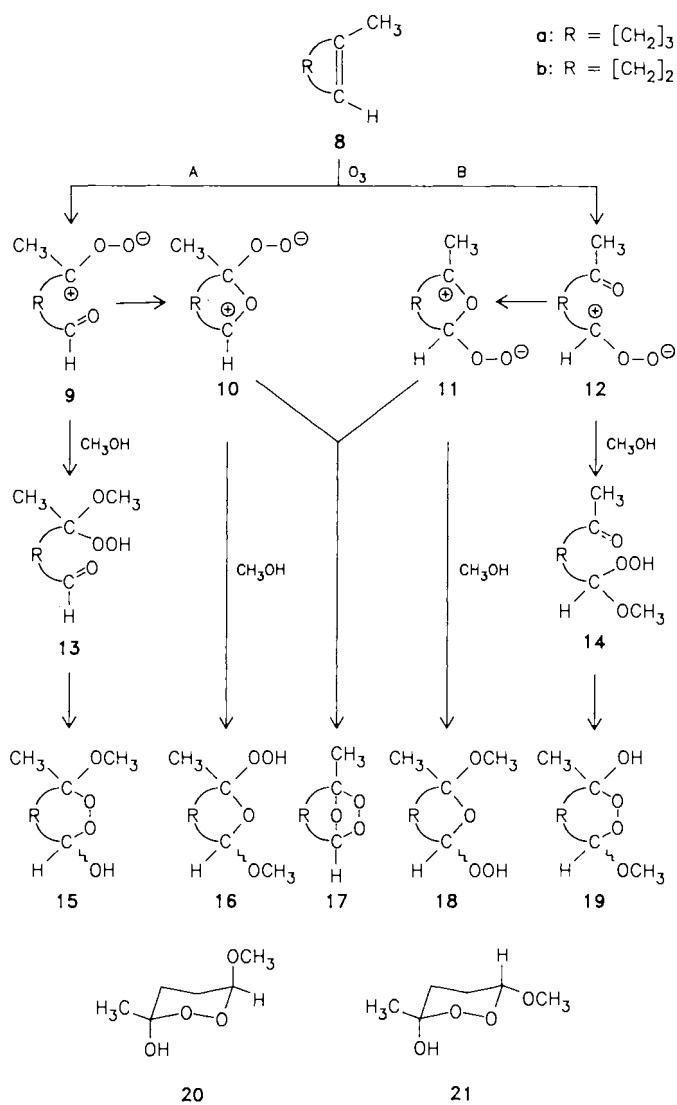
Die Ozonolyse von 1-Methylcyclobuten (**8b**) in Methanol bei -78°C ergab gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Analyse **14b** (ca. 1%), **15b** (43%), *cis*-**16b** (13%), *trans*-**16b** (3%), **17b** (20%), *cis*-**18b** (6%), *trans*-**18b** (5%), *cis*-**19b** (2%) und *trans*-**19b** (7%). Von diesen wurden **15b** (*cis/trans*-Gemisch), *cis*-**16b**, **17b** und *trans*-**19b** als reine Substanzen isoliert und die übrigen Komponenten so weit angereichert, daß sie spektroskopisch identifiziert werden konnten⁹. Reduktionen von **15b**, **17b** und **19b** mit Triphenylphosphoran sowie von **16b** und **18b** mit Dimethylsulfid ergaben jeweils 4-Oxopentanal.

Die Zuordnungen von **15b** und **19b** beruhen wieder auf den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen ihrer Methinprotonensignale, nämlich bei $\delta = 5.35$ für **15b** und bei $\delta = 4.84$ für **19b**. Diese Zuordnung deckt sich wiederum mit der Erwartung, daß **8b** überwiegend zu **9b** gespalten werden sollte. Sowohl **15b** als auch **19b** lagen wieder als Gemische von Stereoisomeren vor: Für die Signale der Methylgruppen erschienen jeweils zwei Singulets, aber die Reduktion des Stereoisomerengemisches ergab jeweils nur 4-Oxopentanal. Das Isomerengemisch von **15b** konnte nicht getrennt, aus dem Gemisch von **14b** und **19b** konnte dagegen *trans*-**19b** durch Kristallisation isoliert werden. Desse[n] stereochemische Zuordnung beruht auf der Annahme, daß aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den peroxidischen Sauerstoffatomen im Ring und den sauerstoffhaltigen Substituenten der polarste Substituent, nämlich die OH-Gruppe, bevorzugt eine axiale Position einnimmt¹⁰. In der daraus resultierenden Konformation **20** nimmt die OCH_3 -Gruppe in *trans*-**19b** ebenfalls eine axiale Position ein. Ihr Signal sollte deshalb im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei höherem Feld auftreten als das der OCH_3 -Gruppe von *cis*-**19b**. Letztere nimmt in der bevorzugten Konformation **21** eine äquatoriale Position ein¹¹. Deshalb wurde dem Isomer mit dem OCH_3 -Signal bei $\delta = 3.48$ die *trans*- und dem Isomer mit dem OCH_3 -Signal bei $\delta = 3.55$ die *cis*-Konfiguration zugeordnet.

Die Verbindungen **16b** und **18b** ergaben erwartungsgemäß eine starke Gasentwicklung bei der Einwirkung von Bleitetraacetat auf die Hydroperoxidgruppen¹². Die Unterscheidung zwischen **16b** bzw. **18b** basiert auf der Tatsache, daß das der OOH -Gruppe benachbarte Methinproton in **18b** bei tieferem Feld ($\delta \approx 5.65$) absorbiert als das der OCH_3 -Gruppe benachbarte Methinproton in **16b** ($\delta = 5.15$). Die stereochemische Zuordnung der jeweiligen *trans*- und *cis*-Isomeren beruht auf der Annahme, daß die OOH -Gruppe als polarste Gruppe wegen der Wechselwirkung mit dem Ringsauerstoff jeweils eine axiale Position einnimmt¹⁰ und somit die Protonensignale von damit *cis*-ständigen OCH_3 -Gruppen zu tieferem Feld, nämlich nach $\delta = 3.49$ in *cis*-**16b** bzw. nach $\delta = 3.35$ in *cis*-**18b** verschiebt, als die der räumlich weiter entfernten *trans*-ständigen OCH_3 -Gruppen in *trans*-**16b** ($\delta = 3.38$) bzw. in *trans*-**18b** ($\delta = 3.27$). Diese Zuordnung deckt sich mit der Beobachtung, daß die vermutlich weniger polaren *trans*-Isomeren auf dem polaren Trennmaterial Kieselgel jeweils rascher eluiert werden als die dazugehörigen *cis*-Isomeren.

Das bereits früher¹³ auf einem ozonfreien Weg erhaltene Ozonid **17b** wurde durch Ozonolyse von **8b** in Pentan her-

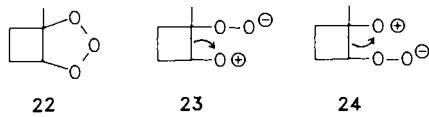
gestellt. Die analytischen Daten dieses authentischen **17b** stimmten überein mit denen des Ozonids **17b**, das durch Ozonolyse von **8b** in Methanol erhalten wurde.



Die oben beschriebenen Ergebnisse lassen erkennen, daß **8a** und **8b** von Ozon zu 90% bzw. 72% nach Weg A und nur zu 10% bzw. 28% nach Weg B gespalten werden. Die bei der Ozonolyse von **8a** ausschließlich und bei der Ozonolyse von **8b** überwiegend erhaltenen Hemiperacetale **15** und **19** lassen sich durch Reaktion der Primärspaltprodukte **9** bzw. **12** mit Methanol und nachfolgende Cyclisierung der gebildeten δ -Oxomethoxyhydroperoxide **13** bzw. **14** erklären. Die unvollständige Bildung der Peroxyhalbacetale **19** ist vermutlich auf die geringere Reaktivität der Ketogruppen in **14a** bzw. **14b** verglichen mit den Aldehydgruppen in **13a** bzw. **13b** zurückzuführen. Dies steht im Einklang mit früheren Erfahrungen bei der Cyclisierung von δ -Ketomethoxyhydroperoxiden, bei denen ein Gleichgewicht zwischen der acyclischen und der entsprechenden cyclischen Form postuliert worden war¹⁴.

Die Hydroperoxide **16b** und **18b** sind unseres Wissens die ersten Beispiele für das Auftreten derartiger Verbindungen.

typen bei der Ozonolyse einer Cyclobutenverbindung in Methanol, und erst das zweite Beispiel einer derartigen Reaktion bei Ozonolysen von Olefinen überhaupt. Folgt man dem Vorschlag, der für die Bildung von **5** bei der Ozonolyse von 1-Methyl-2,3-diphenylinden⁵⁾ gemacht wurde, so könnten **16b** und **18b** durch intramolekulare Addition der jeweiligen kationischen Zentren in **9b** bzw. **12b** an die O-Atome der im selben Molekül vorhandenen Carbonylgruppen über die Zwischenprodukte **10b** bzw. **11b** entstehen. Für diesen Ablauf konnte jedoch weder bei der Ozonolyse von 1-Methyl-2,3-diphenylinden⁵⁾ noch von **8b** ein experimenteller Beweis erbracht werden, so daß alternative Reaktionswege a priori nicht ausgeschlossen werden konnten. Gemäß einem früheren Vorschlag¹⁵⁾ könnte nämlich die Bildung von Zwischenprodukten wie **10b** und **11b** aus einem Primär-ozonid wie **22** auch ohne völlige Spaltung des carbocyclischen Vierringes durch eine Ringerweiterung erfolgen, und zwar entweder über **23** bzw. **24**, oder über einen synchronen Ablauf der Spaltung des 1,2,3-Trioxolanringes von **22**. Um zu prüfen, ob Zwischenprodukte wie **9b** und **12b** tatsächlich in der Lage sind die Reaktionsschritte **9 → 10** bzw. **12 → 11** einzugehen, haben wir versucht, **9b** und **12b** durch Ozonolyse aus acyclischen Vorläufern zu erzeugen und deren Reaktion in Methanol zu verfolgen. Da mono- und trialkylsubstituierte Ethylene von Ozon so gespalten werden, daß das Carbonyloxidfragment überwiegend an dem jeweils höhersubstituierten C-Atom der ursprünglichen Doppelbindung auftritt, wählten wir 5-Hexen-2-on (**25**) und Naturkautschuk (**28**) als geeignete Edukte für die Erzeugung von **12b** bzw. von **9b**.

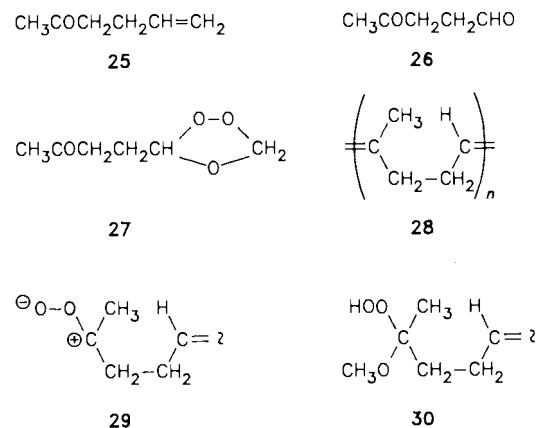


Die Ozonolyse von **25** in Methanol bei -73°C ergab gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Analyse **14b**, **17b**, **cis-18b**, **trans-18b**, **cis-19b**, **trans-19b**, **26** und **27** in relativen Anteilen von 2%, 17%, 13%, 11%, 5%, 21%, 13% bzw. 18% sowie die komplementären Bruchstücke Methoxymethanol ($\delta = 4.75, \text{CH}_2$)⁸⁾ und Methoxymethylhydroperoxid ($\delta = 4.96, \text{CH}_2$)⁸⁾ in relativen Anteilen von 40% bzw. 60%. Von diesen Produkten wurden **17b**, **cis-18b**, **trans-19b**, **26** und **27** als reine Substanzen isoliert und die übrigen Verbindungen so weit angereichert, daß sie spektroskopisch identifiziert werden konnten. Das Ozonid **27** wurde durch Ozonolyse von **25** in Pentan unabhängig hergestellt. Dabei entstand neben **27** mit ca. 10% Selektivität auch das Ozonid **17b**.

Die Ergebnisse zeigen, daß das aus **25** erzeugte **12b** tatsächlich zu dem Hydroperoxid **18b** reagieren kann. Da die Produkte **18b** und (**14b** + **19b**) bei der Ozonolyse von **8b** und von **25** nahezu im selben molaren Verhältnis von ca. 50:50 gebildet wurden, nehmen wir an, daß **18b** auch bei der Ozonolyse von 1-Methylcyclobuten (**8b**) über die Reaktionsfolge **12 → 11 → 18** entsteht.

Die Ozonolyse von Naturkautschuk (**28**) wurde bei -58°C in einem Gemisch von Pentan, Tetrachlormethan

und Methanol durchgeführt. Sie lieferte zwar die Hydroperoxide **cis-16b** und **trans-16b**, jedoch nur in Anteilen von 1% bzw. 2%. Hauptprodukt war mit einem Anteil von 82% **cis**- und **trans-15b**; daneben wurde eine Anzahl weiterer Produkte erhalten, von denen **17b**, **cis-18b**, **trans-18b** und **26** identifiziert wurden. Auch in diesem Falle hat also das unabhängig erzeugte Zwitter-Ion **9b** mit der im selben Molekül vorhandenen Aldehydgruppe intramolekular zu **10** weiterreagiert. Das Verhältnis der Anteile von **16b** und **15b** betrug allerdings nur 4:96, wogegen es bei der Ozonolyse von 1-Methylcyclobuten (**8b**) 27:73 betrug. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß im Naturkautschuk (**28**) die zahlreichen Doppelbindungen von Ozon statistisch angegriffen werden und es nur selten zur simultanen Spaltung von zwei benachbarten Doppelbindungen kommt. Das bei der Ozonspaltung einer beliebigen Doppelbindung entstehende Zwitter-Ion **29** kann deshalb von Methanol zu dem entsprechenden Methoxyhydroperoxid **30** abgefangen werden, ehe durch Spaltung der benachbarten Doppelbindung die Aldehydgruppe und somit das für die Bildung von **16b** nötige **9b** erzeugt wird. Die Ozonolyse von **28** in Methanol verläuft demgemäß ganz überwiegend nicht über **9b**, sondern vorwiegend über **30** und **13b** zu **15b**.



Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 60 und, wo speziell erwähnt, Bruker WM 250. — IR-Spektren: Beckman Acculab 1 und Beckman 4260. — MS: Hewlett-Packard 5985 B. — GC: Shimadzu 6A, Glassäule $0.3 \times 300 \text{ cm}$, 2.5% Nitrilsiliconöl XE 60 auf Chromosorb G; $60-160^{\circ}\text{C}$ bei $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 30 ml N_2/min .

Ozonolyse von 1-Methylcyclopenten (8a**) in Methanol:** Eine Lösung von 1.80 g (22.0 mmol) **8a** in 7 ml Methanol wurde bei -78°C ozonisiert, mit Stickstoff ozonsfrei gespült und im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. und 14 Torr auf ca. 30% des Volumens eingeengt. Aus dem Rückstand wurden durch Flash-chromatographie¹⁶⁾ (Säule $2.2 \times 130 \text{ cm}$, 220 g Kieselgel; 0.9 bar; Pentan/Diethylether: 1 l, 60:40; 2 l, 55:45; 2 l, 25:75 sowie 0.5 l Diethylether; Fraktionen zu 50 ml) in den Fraktionen 25–33 ein Gemisch von **cis-15a** und **trans-15a** (3.0 g; 84%) sowie in den Fraktionen 39–54 ein Gemisch von **14a**, **cis-19a** und **trans-19a** (150 mg; 4%) erhalten. — Die Produktverteilung wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Rohgemisches vor dem Einengen ermittelt.

trans- und cis-7-Methoxy-7-methyl-1,2-dioxepan-3-ol (15a**):** Viskose, farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.26,$

1.30 (2 s, Intensitätsverhältnis ca. 1:1, CH_3), 1.47–2.17 (m, $[\text{CH}_2]_3$), 3.34, 3.37 (2 s, OCH_3), 5.25 (m, CH). — ^{13}C -NMR (CDCl₃, TMS): δ = 17.94, 18.31 (t, J = 128.0 Hz), 18.92, 19.85 (q, J = 128.3 Hz), 34.61, 35.86 (t, J = 128.9 Hz), 38.03, 38.71 (t, J = 126.0 Hz), 48.47, 48.72 (q, J = 142.6 Hz), 99.77 (d, J = 158.4 Hz), 101.98 (d, J = 166.3 Hz), 106.56 (s), 107.07 (s). — IR (Film): 3400 cm^{-1} (OH). — Cl-MS: m/z (% rel. Intensität) = 163 (6) [MH]⁺, 145 (76) [M – OH]⁺, 131 (52) [M – OCH_3]⁺, 129 (73) [M – O_2H]⁺, 101 (65), 85 (100). $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ (162.2) Ber. C 51.84 H 8.70
Gef. C 51.84 H 8.57

Gemisch von 6-Hydroperoxy-6-methoxy-2-hexanon (14a) und von cis- und trans-7-Methoxy-3-methyl-1,2-dioxepan-3-ol (19a): Gelbliche Flüssigkeit. — ^1H -NMR (CDCl₃, TMS): **14a** δ = 1.55–1.78 (m, $[\text{CH}_2]_2$), 2.15 (s, CH_3), 2.35–2.65 (m, CH_2), 3.50 (s, CH_3O), 8.78 (breites s, CH); **19a** δ = 1.37, 1.39 (2 s, Intensitätsverhältnis ca. 1:1, CH_3), 3.48, 3.53 (2 s, CH_3O), 4.72 (m, CH). — IR (Film): 3360 cm^{-1} (OH). — Die CH_3 -Signale für **14a** und **19a** lagen im Intensitätsverhältnis 4:1 vor.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ (162.2) Ber. C 51.84 H 8.70
Gef. C 51.89 H 8.57

Reduktion von 15a: Eine Lösung von 30.6 mg (0.19 mmol) **15a** und 18.6 mg 1,1,2,2-Tetrachlorethan (als Standard) in 0.4 ml CDCl₃, wurde bei Raumtemp. mit 61.5 mg (0.24 mmol) Triphenylphosphoran versetzt und unter Schütteln ca. 2 h reagieren gelassen. — ^1H -NMR-Analyse zeigte die Bildung von ca. 95% von 5-Oxohexanal: δ = 1.67–2.12 (m, 2H), 2.13 (s, 3H), 2.30–2.59 (m, 4H), 9.75 (t, J = 1.28 Hz, 1H). Die Zuordnung wurde bestätigt durch GC- (t_R = 11.40 min) und GC/Cl-MS-Analyse (m/z = 115, MH⁺) mit Hilfe von authentischer Substanz.

Reduktion eines Gemisches von 14a und 19a: In analoger Weise ergab ein Gemisch von 21.51 mg (0.135 mmol) von (**14a** + **19a**) und 53.9 mg (0.205 mmol) Triphenylphosphoran ebenfalls 5-Oxohexanal als einziges Reduktionsprodukt.

Ozonolyse von 1-Methylcyclobuten (8b) in Methanol: Eine Lösung von 0.20 g (2.94 mmol) **8b**¹⁷⁾ in 3 ml Methanol wurde bei –73 °C bis zum Auftreten der blauen Farbe ozonisiert, mit Stickstoff ozonfrei gespült, auf Raumtemp. erwärmt und im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. und 15 Torr eingeengt. Aus dem Rückstand (360 mg) wurden durch Flashchromatographie¹⁶⁾ (Säule 1 × 60 cm; 26 g Kieselgel; 1.1 bar; Pentan/Diethylether: 1 l, 72:28; 0.75 l, 50:50; Fraktionen zu 20 ml) ein 8:17:75-Gemisch von **14b**, *cis*-**19b** und *trans*-**19b** (Fraktionen 19–21; 16.5 mg, 3.8%), ein 25:75-Gemisch von *cis*- und *trans*-**15b** (Fraktionen 14–17; 152 mg, 35%), *cis*-**16b** (Fraktion 11; 16 mg, 3.6%), ein 89:11-Gemisch von *trans*-**16b** und *trans*-**18b** (Fraktionen 8 und 9; 17.6 mg, 4%), **17b** (Fraktionen 4 und 5; 20 mg, 6%) sowie ein 57:43-Gemisch von *cis*-**16b** und *cis*-**18b**⁹⁾ (Fraktion 12; 17 mg, 4%) isoliert. Aus dem Gemisch von **14b** und *cis/trans*-**19b** wurde durch Kühlen auf –15 °C das kristalline *trans*-**19b** erhalten, das durch Sublimation bei Raumtemp. und 10^{–2} Torr gereinigt wurde. — Die Produktverteilung wurde durch ^1H -NMR-Analyse des eingeengten Rohproduktes ermittelt.

*Gemisch von 5-Hydroperoxy-5-methoxy-2-pentanon (14b) und *cis*-trans-6-Methoxy-3-methyl-1,2-dioxan-3-ol (19b):* Farblose Flüssigkeit. — ^1H -NMR (CDCl₃, TMS): **14b** δ = 2.19 (s, CH_3), 3.51 (s, CH_3O); *cis*-**19b** δ = 1.44 (s, CH_3), 3.55 (s, CH_3O); *trans*-**19b** δ = 1.40 (s, CH_3), 3.48 (s, CH_3O).

trans-6-Methoxy-3-methyl-1,2-dioxan-3-ol (*trans*-**19b**): Farbloser Feststoff; Schmp. 48.5 °C. — ^1H -NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.41 (s,

3H), 1.45–2.22 (m, 4H), 3.09 (s, 1H), 3.48 (s, 3H), 3.77–4.91 (m, 1H). — IR (KBr): 3400 cm^{-1} (OH).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (148.1) Ber. C 48.64 H 8.16
Gef. C 48.38 H 7.92

Gemisch von cis- und trans-6-Methoxy-6-methyl-1,2-dioxan-3-ol (15b): Viskose, farblose Flüssigkeit. — ^1H -NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.29 (s, *cis*), 1.32 (s, *trans*, CH_3), 1.35–2.26 (m, $[\text{CH}_2]_2$), 3.36 (s, CH_3O), 3.75 (s, OH), 5.36 (m, CH). — IR (Film): 3400 cm^{-1} (OH).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (148.1) Ber. C 48.64 H 8.16
Gef. C 48.71 H 7.99

cis-2-Hydroperoxy-5-methoxy-2-methyl-tetrahydrofuran (*cis*-**16b**): Farblose Flüssigkeit. — ^1H -NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.52 (s, 3H), 1.59–2.52 (m, 4H), 3.49 (s, 3H), 5.15 (m, 1H), 8.67 (s, 1H). — IR (Film): 3400 cm^{-1} (OOH). — Zusatz von Bleitetraacetat zu einer Lösung von *cis*-**16b** in Methanol führte spontan zu Gasentwicklung¹²⁾.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (148.1) Ber. C 48.64 H 8.16
Gef. C 48.50 H 8.06

*Gemisch von trans-2-Hydroperoxy-5-methoxy-2-methyltetrahydrofuran (*trans*-**16b**) und trans-5-Hydroperoxy-3-methoxy-3-methyltetrahydrofuran (*trans*-**18b**)⁹⁾:* Farblose Flüssigkeit. — ^1H -NMR (CDCl₃, TMS): *trans*-**16b** δ = 1.55 (s, CH_3), 1.82–2.28 (m, $[\text{CH}_2]_2$), 3.38 (s, CH_3O), 5.10–5.20 (m, CH), 8.01 (s, OOH); *trans*-**18b** δ = 1.55 (s, CH_3), 1.82–2.28 (m, $[\text{CH}_2]_2$), 3.27 (s, CH_3O), 5.59–5.63 (m, CH), 8.46 (s, OOH). — Zusatz von Bleitetraacetat zu einer Lösung von *trans*-**16b** und *trans*-**18b** in Methanol führte spontan zu Gasentwicklung.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (148.1) Ber. C 48.64 H 8.16
Gef. C 48.42 H 8.08

1-Methyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (17b): Gelbliche Flüssigkeit. — ^1H -NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.73 (d, J = 0.46 Hz, 3H), 1.75–2.00 (m, 2H), 2.07–2.21 (m, 2H), 5.95 (m, 1H); Spin-Spin-Entkopplung durch Einstrahlen bei δ = 5.95 (CH-Gruppe) ergab ein Singulett-Signal für die CH_3 -Gruppe bei δ = 1.73; Lit.¹³⁾ ^1H -NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 1.60 (s), 1.7–2.2 (m).

Ozonolyse von 1-Methylcyclobuten (8b) in Pentan: Eine Lösung von 250 mg (3.67 mmol) **8b**¹⁷⁾ in 4 ml Pentan wurde bei –78 °C bis zur Blaufärbung ozonisiert, mit Stickstoff ozonfrei gespült und auf Raumtemp. erwärmt. Die Pentanphase wurde von einer ausgeschiedenen ölichen Substanz getrennt und bei Raumtemp. und 14 Torr auf 75 mg des rohen Ozonids eingeengt. Das Rohozonid wurde bei Raumtemp. und 14 Torr in eine auf –78 °C gekühlte Vorlage umkondensiert, wobei 62 mg (14%) des Ozonids **17b** erhalten wurden. Die ^1H -NMR-Daten waren identisch mit den vorstehend beschriebenen Daten.

Reduktionen mit Triphenylphosphoran. — a) *Gemisch von 14b, cis-19b und trans-19b:* Eine Lösung von 60 mg (0.4 mmol) des 8:17:75-Gemisches von **14b**, *cis*-**19b** und *trans*-**19b** in 0.3 ml CDCl₃ wurde bei Raumtemp. 20 min mit Triphenylphosphoran reagieren gelassen. — ^1H -NMR- (CDCl₃) und GC-Analysen zeigten, daß nur 4-Oxopentalan (**26**) (δ = 2.21, 2.76, 9.81; t_R = 9.08 min) und Methanol entstanden waren.

b) *Gemisch von cis- und trans-15b:* 15 mg (0.1 mmol) **15b** in 3 ml CDCl₃ wurden bei Raumtemp. in 3 h von Triphenylphosphoran vollständig zu **26** reduziert.

c) *Ozonid 17b:* Eine Probe von **17b** in CDCl₃ wurde bei Raumtemp. in 15 min vollständig zu **26** reduziert.

Reduktionen mit Dimethylsulfid. — a) *Gemisch von cis-16b und cis-18b:* Eine Lösung des 57:43-Gemisches von *cis*-**16b** und *cis*-**18b** in CDCl₃ wurde bei Raumtemp. in 15 h vollständig reduziert.

ziert. — $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von **26** ($\delta = 2.21, 2.76, 9.81$) und DMSO ($\delta = 2.26$) im Verhältnis von 1:1.

b) *Gemisch von trans-16b und trans-18b*: In analoger Weise ergab das 89:11-Gemisch von *trans-16b* und *trans-18b* mit DMS in 15 h ein 1:1-Gemisch von **26** und DMSO.

Ozonolyse von 5-Hexen-2-on (25) in Methanol: Eine Lösung von 2.0 g (20.4 mmol) **25** in 20 ml Methanol wurde bei -73°C bis zur Blaufärbung ozonisiert und mit Stickstoff ozonfrei gespült. Es wurde bei Raumtemp. und 60 Torr bis auf 6.0 g eingeengt und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Analyse die Produktverteilung ermittelt. Dann wurde im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. und 15 Torr weiter eingeengt. Aus dem flüssigen Rückstand (4.05 g) wurden durch Flashchromatographie¹⁶⁾ (Säule 2.2 \times 140 cm, 220 g Kieselgel; 1.1 bar; Pentan/Diethylether: 2 l, 78:22; 1 l, 55:45; 0.8 l, 25:75; 0.7 l Diethylether; Fraktionen zu 20 ml) **17b** (Fraktionen 46–56; 90 mg, 4%), ein 85:15-Gemisch von *cis-18b* und *trans-18b* (Fraktionen 168–175; 25 mg, 1%), **26** (Fraktionen 220–225; 90 mg, 4.5%), **27** (Fraktionen 117–127; 90 mg, 3%), ein 10:90-Gemisch von **27** und Methoxymethylhydroperoxid (Fraktionen 130–132; 40 mg) sowie ein Gemisch von **14b**, *cis-18b*, *cis-19b* und *trans-19b* (Fraktionen 180–190; 760 mg, 25%) isoliert. Dieses Gemisch wurde wie folgt weiter aufgetrennt: Kühlen auf -15°C ergab 0.32 g eines farblosen Feststoffes, der durch Abpipettieren der Mutterlauge isoliert wurde. Aus der Mutterlauge (0.4 g) wurde durch Flashchromatographie (Säule 2 \times 70 cm; 78 g Kieselgel; 0.7 bar; Pentan/Diethylether: 2 l, 80:20; 1 l, 70:30; 0.5 l, 60:40; Fraktionen zu 20 ml) *cis-18b* (Fraktionen 87–107; 120 mg, 4%) isoliert. Der Feststoff wurde bei Raumtemp. wieder flüssig. Durch Flashchromatographie (Säule 2 \times 70 cm; 75 g Kieselgel; 0.7 bar; Pentan/Diethylether, 70:30; Fraktionen zu 45 ml) wurde daraus ein Gemisch von **14b**, *cis-19b* und *trans-19b* (Fraktionen 27–36; 180 mg, 6%) und durch Kühlen dieses Gemisches auf -15°C das kristalline *trans-19b* (135 mg, 4.5%) isoliert.

cis-5-Hydroperoxy-2-methoxy-2-methyltetrahydrofuran (cis-18b): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.48$ (s, 3 H), 1.80–2.27 (m, 4 H), 3.35 (s, 3 H), 5.68 (m, 1 H), 9.04 (s, 1 H). — IR (Film): 3330 cm^{-1} (OOH). — Zusatz von Bleitetraacetat zu einer Lösung von *cis-18b* in Methanol führte spontan zu Gasentwicklung¹²⁾.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ (148.1) Ber. C 48.64 H 8.16
Gef. C 48.65 H 7.70

Reduktion von cis-18b: Eine Lösung von 10 mg *cis-18b* in 3 ml CDCl_3 wurde mit einem Tropfen Dimethylsulfid versetzt und bei Raumtemp. 17 h reagieren gelassen. $^1\text{H-NMR}$ - und GC-Analysen zeigten, daß **26** ($\delta = 2.21, 2.76, 9.80$; $t_R = 9.08$ min) und DMSO ($\delta = 2.26$; $t_R = 8.70$ min) im Verhältnis 1:1 und Methanol gebildet wurden.

4-Oxopentanal (26): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.20$ (s, 3 H), 2.76 (4 H), 9.81 (1 H). — IR (CCl_4): 1715 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $t_R = 9.05$ min.

4-(1,2,4-Trioxolan-3-yl)-2-butanon (27): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.99$ –2.07 (m, 2 H), 2.18 (s, 3 H), 2.60 (t, $J = 7.3$ Hz; 2 H), 5.07 (s, 1 H), 5.15 (s, 1 H), 5.24 (t, $J = 4.6$ Hz; 1 H).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90
Gef. C 49.19 H 6.76

Gemisch von 27 und Methoxymethylhydroperoxid (10:90): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) von Methoxymethylhydroperoxid: $\delta = 3.50$ (s, 3 H), 4.98 (s, 2 H), 9.17 (s, 1 H)⁸⁾.

Ozonolyse von 25 in Pentan: Eine Lösung von 2.0 g (20.3 mmol) **25** in 20 ml Pentan wurde bei -72°C ozonisiert, mit Stickstoff

ozonfrei gespült und im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. und 14 Torr eingeengt. Aus dem Rückstand (2.98 g) konnten durch Flashchromatographie¹⁶⁾ (Säule 2 \times 65 cm; 85 g Kieselgel; 0.9 bar; 1.4 l Pentan/Diethylether, 50:50, 0.4 l Diethylether; Fraktionen zu 50 ml) reines **27** (Fraktionen 7 und 8; 1.25 g, 42%) sowie **17b** (Fraktionen 4 und 5; 205 mg) mit einer Reinheit von ca. 60% isoliert werden. Durch nochmalige Trennung (Pentan/Diethylether, 6:1; Säule und Bedingungen wie voranstehend) konnte reines Ozonid **17b** (Fraktion 10; 50 mg, ca. 2%) isoliert werden. — Durch $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Destillationsrückstandes konnten die relativen Anteile von **17b** (ca. 10%) und von **27** (ca. 90%) im Rohprodukt aus der Ozonolyse ermittelt werden.

Ozonolyse von Naturkautschuk (28) im Beisein von Methanol: 2.94 g (43 mmol) Naturkautschuk wurde in kleine Stücke zerteilt, unter Rühren in einem Gemisch von 70 ml Tetrachlormethan und 130 ml Pentan gelöst und tropfenweise mit 11 ml Methanol versetzt. Die viskose Lösung wurde auf -58°C gekühlt und bis zur Blaufärbung ozonisiert. Dann wurde mit Stickstoff ozonfrei gespült und im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. und 15 Torr eingeengt, wobei 6.70 g eines dickflüssigen Rückstandes verblieben. Aus 1.84 g dieses Rückstandes wurden durch Flashchromatographie¹⁶⁾ (Säule 2 \times 70 cm; 75 g Kieselgel; 0.7 bar; Pentan/Diethylether, 65:35; Fraktionen zu 45 ml) ein Gemisch von *cis*- und *trans-15b* (Fraktionen 17–21; 850 mg, 48%) isoliert. — GC-Analyse des Destillationsrückstandes zeigte die Anwesenheit von **15b** ($t_R = 14.45$ min; 82%), *cis-16b* ($t_R = 13.50$ min; 1%), *trans-16b* ($t_R = 13.30$ min; 2%), **17b** ($t_R = 9.49$ min; 1%), *cis-18b* ($t_R = 12.70$ min; 1%), *trans-18b* ($t_R = 13.61$ min; 1%), **24** ($t_R = 9.07$ min; 2%) sowie weitere Peaks mit geringer Intensität, die nicht zugeordnet wurden.

CAS-Registry-Nummern

8a: 693-89-0 / **8b**: 1489-60-7 / **14a**: 116972-39-5 / **14b**: 116972-42-0 / (*cis*)-**15a**: 116972-37-3 / (*trans*)-**15a**: 116972-38-4 / (*cis*)-**15b**: 116972-45-3 / (*trans*)-**15b**: 116972-46-4 / (*cis*)-**16b**: 116972-47-5 / (*trans*)-**16b**: 116972-48-6 / **17b**: 71121-91-0 / (*cis*)-**18b**: 116972-50-0 / (*trans*)-**18b**: 116972-49-7 / (*cis*)-**19a**: 116972-40-8 / (*trans*)-**19a**: 116972-41-9 / (*cis*)-**19b**: 116972-43-1 / (*trans*)-**19b**: 116972-44-2 / **25**: 109-49-9 / **26**: 626-96-0 / **27**: 116972-51-1 / 5-Oxohexanal: 505-03-3 / Methoxymethylhydroperoxid: 10027-72-2

- ¹⁾ K. Griesbaum, J. Neumeister, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2697.
- ²⁾ S. Fliszár, C. Belzecki, J. B. Chylinska, *Can. J. Chem.* **45** (1967) 221.
- ³⁾ R. H. Callighan, M. F. Tarker, M. H. Wilt, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 1379.
- ⁴⁾ J. E. Franz, W. S. Knowles, C. Osuch, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 4328.
- ⁵⁾ K. J. McCullough, M. Nojima, M. Miura, T. Fujisaka, S. Kubayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 35.
- ⁶⁾ H. G. Reinhardt, G. A. Doorakian, H. H. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5934.
- ⁷⁾ K. Griesbaum, G. Kiesel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁸⁾ K. Griesbaum, M. Meister, *Chem. Ber.* **118** (1985) 845 und **120** (1987) 1573.
- ⁹⁾ Die Verbindung *cis-18b* wurde bei der Ozonolyse von **25** in Methanol als reine Substanz isoliert und ist dort beschrieben.
- ¹⁰⁾ J. Lehmann, *Chemie der Kohlenhydrate*, S. 47 ff, Thieme Verlag, Stuttgart, 1976.
- ¹¹⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 77, Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- ¹²⁾ R. Criegee, H. Pilz, H. Flygare, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **72** (1939) 1801.
- ¹³⁾ W. Adam, H. J. Eggelte, A. Rodriguez, *Synthesis* **1979** 382.
- ¹⁴⁾ R. Criegee, G. Lohaus, *Liebigs Ann. Chem.* **583** (1953) 12.
- ¹⁵⁾ K. Griesbaum, *Chem. Ber.* **101** (1968) 463.
- ¹⁶⁾ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
- ¹⁷⁾ K. J. Crowley, *Tetrahedron* **21** (1965) 101.