

# Ozonolysen von $\alpha$ -Oxo-alkenen: Zur Existenz von $\alpha$ -Oxo-ozoniden

Karl Griesbaum\*, Hans-Joachim Greunig, Willi Volpp und In-Chan Jung

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

Eingegangen am 1. Oktober 1990

**Key Words:** Ozonolysis / Alkenes,  $\alpha$ -oxo- / 1,2,4-Trioxolanes, acyl- / 3,3'-Bi-1,2,4-trioxolanes

## Ozonolyses of $\alpha$ -Oxo-alkenes: On the Existence of $\alpha$ -Oxo-ozonides

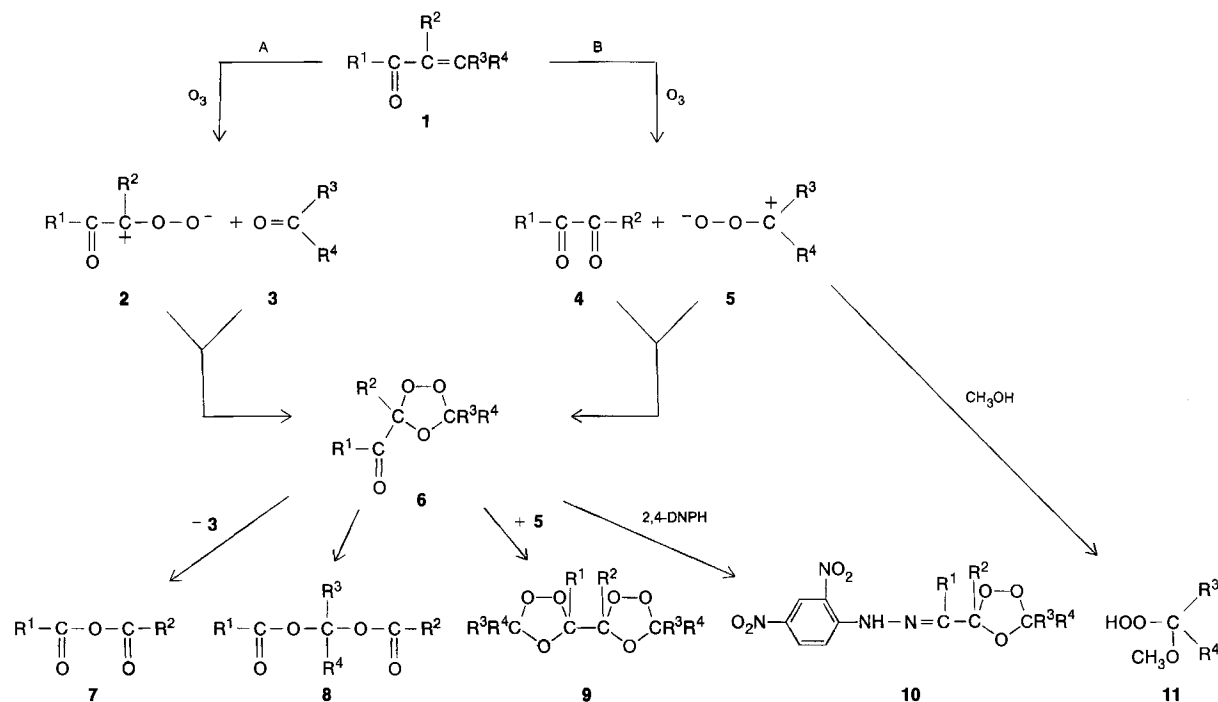
Ozonolyses of nine acyclic (**1a–i**) and of two cyclic (**14**, **29**)  $\alpha$ -oxo-alkenes on polyethylene or in pentane afforded in eight cases (**1d–i**, **14**, **29**) isolable  $\alpha$ -oxo-ozonides.  $\alpha$ -Diozonides (**9**) are obtained from five of the acyclic  $\alpha$ -oxo-alkenes (**1a**, **b**, **d**, **g**, **h**). All isolated ozonides are labile; the 2,4-dinitrophenylhy-

drazones of the  $\alpha$ -oxo-ozonides, however, are very stable. Decomposition of the  $\alpha$ -oxo-ozonides affords not only the hitherto known fragments, but non-peroxidic isomers (**8**) of the ozonides, too.

Bei Umsetzungen von acyclischen  $\alpha$ -Oxo-alkenen (**1**) mit Ozon in inerten Lösungsmitteln wurden in den meisten Fällen nicht die entsprechenden Ozonide **6**, sondern ganz überwiegend die entsprechenden Bruchstücke **3** und **7** erhalten<sup>1)</sup>. Ausnahmen davon sind die Ozonolysen von **1e** und **1i** in Pentan, wobei jeweils das Ozonid **6e** erhalten, jedoch nicht als Reinsubstanz isoliert wurde<sup>2)</sup>, sowie die Ozonolyse von **1a** in  $\text{CCl}_4$ , wobei das Ozonid **6a** postuliert, jedoch nicht

eindeutig nachgewiesen wurde<sup>3)</sup>. Auch bei der Ozonolyse von cyclischen  $\alpha$ -Oxo-alkenen wurden in der Mehrzahl der Fälle anormale Spaltprodukte erhalten<sup>1)</sup>. Ausnahmen davon sind die Ozonolysen von einigen 2,3-disubstituierten Indenonen, welche isolierbare Ozonide lieferten<sup>4)</sup>.

Die Bildung der anomalen Spaltprodukte **7** kann a priori auf zwei Arten erklärt werden, nämlich entweder durch intramolekulare Baeyer-Villiger-Oxidation der Zwitterionen **2**



	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>t</i> Bu	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H
R <sup>2</sup>	H	CH <sub>3</sub>	<i>t</i> Bu	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sup>3</sup>	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
R <sup>4</sup>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

oder durch Zerfall der Ozonide **6**<sup>1)</sup>. Da jedoch Ozonide der Struktur **6** in den meisten Fällen nicht nachgewiesen wurden, konnte zwischen diesen beiden Alternativen nicht entschieden werden. In der vorliegenden Arbeit haben wir deshalb versucht, derartige Ozonide zu isolieren und ihre Zersetzung zu verfolgen. Dazu wurden die  $\alpha$ -Oxo-alkene **1a–i**, **14** und **29** sowohl in Lösung als auch auf Polyethylen ozonisiert, da mit der letzteren Methode neuerdings eine Reihe von Ozonid-Typen hergestellt werden konnten, die in Lösung nicht zugänglich waren<sup>5)</sup>.

Bei der Ozonolyse auf Polyethylen erhielt man aus **1a–c** keine Ozonide der Struktur **6**, aus **1d–g** die Ozonide **6d** (6%)<sup>6)</sup>, **6e** (92%), **6f** (82%) bzw. **6g** (22%), aus **1h** und **1i** dagegen nicht die entsprechenden Ozonide **6h** bzw. **6i**, sondern die damit isomeren Ozonide **6d** (5%) bzw. **6e** (76%). Zusätzlich wurden aus **1a, b, d, g** und **h** die Diozonide **9a** (17%)<sup>6)</sup>, **9b** (7%), **9d** (34%), **9h** (53%) bzw. **9h** ( $\equiv$  **9d**; 44%) erhalten. Als weitere Produkte wurden aus **1a–c** die Ester **8a** (5%)<sup>6)</sup>, **8b** (12%) bzw. **8c** (8%) und aus den meisten Substraten die entsprechenden Verbindungen **3**, **4** und **7** sowie durch Hydrolyse von **7** Ameisensäure und/oder Essigsäure erhalten. Ozonolysen von **1a–i** in  $\text{CDCl}_3$  und/oder Pentan lieferten analoge Ergebnisse, nämlich Ozonide der Struktur **6** aus **1d–g**, Ozonide **6d** bzw. **6e** aus **1h** bzw. **1i**, Diozonide der Struktur **9** aus **1a, b, d, g** und **h** sowie Ester der Struktur **8** aus **1a–c**.

Die Strukturen der Ozonide **6d–g** wurden durch deren <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie durch Bildung der entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone **10** bewiesen. Die Ozonide **6d–f** wurden außerdem mit Triphenylphosphan unter Bildung der entsprechenden Bruchstücke **3** und **4** reduziert; Ozonid **6g** dagegen zersetzte sich selbst bei  $-40^\circ\text{C}$  spontan bei Zugabe von Reduktionsmitteln wie Trimethylphosphit, Triphenylphosphan oder Dimethylsulfid.

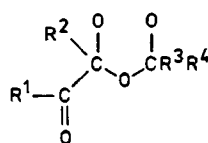
In Substanz, d. h. beim Entfernen des Lösungsmittels, zersetzte sich Ozonid **6d** bei Raumtemperatur explosionsartig und die Ozonide **6e–g** innerhalb von 2–16 Stunden. Die kristallinen Derivate **10d–g** waren dagegen bis zum Schmelzpunkt stabil. Dies zeigt, daß die Instabilität von  $\alpha$ -Oxo-ozoniden offenbar in der direkten Nachbarschaft der Oxo-Gruppierung zum 1,2,4-Trioxolanring begründet ist.

Die Zersetzung von **6d** und **6e** in Pentan bei Raumtemperatur ergab **3d** (42%)<sup>6)</sup>, **7d** (11%), **8d** (13%), Essigsäure (19%) und Ameisensäure (15%) bzw. **3e** (27%), **7e** (16%), **8e** (43%), Essigsäure (8%) und Ameisensäure (6%). Die Zersetzung von **6f** in Substanz lieferte **3f** (50%)<sup>6)</sup>, **7f** (48%) und **8f** (2%); die Zersetzung von **6g** gab Aceton (53%)<sup>6)</sup> und Ameisensäure (47%). Diese Ergebnisse können so interpretiert werden, daß durch Bruch der Peroxidbindungen in den Ozoniden **6** die Zwischenprodukte **12** entstehen, welche je nach dem Mechanismus des Bindungsbruches radikalischer

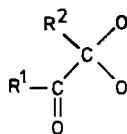
oder ionischer Natur sein können. Diese Zwischenprodukte können nach zwei Arten weiter reagieren: 1,3-Verschiebungen der Acylreste  $\text{R}^1-\text{CO}$  führen zu den Estern **8**, wohingegen Abspaltung der Carbonylverbindungen **3** die Zwischenprodukte **13** liefern, welche durch 1,2-Acylverschiebungen die Anhydride **7** ergeben.

Für die Bildung der in früheren Untersuchungen zur Ozonolyse von  $\alpha$ -Oxo-alkenen nicht gefundenen Ester **8** mußte neben einer Isomerisierung der Ozonide **6** auch eine Reaktion zwischen den Bruchstücken **3** und **7** in Betracht gezogen werden, da bekannt ist, daß derartige Reaktionen bei erhöhten Temperaturen und im Beisein von Säuren ablaufen<sup>7)</sup>. Kontrollexperimente bei Raumtemperatur haben gezeigt, daß aus 1,3,5-Trioxan und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Essigsäure der Ester **8b** sowie aus Aceton und Essigsäureanhydrid im Beisein von Essigsäure der Ester **8f** gebildet wird, allerdings erst nach Reaktionszeiten von mindestens 10 Stunden. Da die Produktgemische aus den Ozonolysen von **1b** und **1f** jeweils unmittelbar nach Beendigung der Umsetzungen aufgetrennt wurden, kann man annehmen, daß **8b** und **8f** bei den Ozonolysen von **1b** bzw. **1f** in der Tat durch Isomerisierung von **6b** bzw. **6f** entstanden sind. Um zu prüfen, ob die lange Reaktionszeit für die Bildung von **8b** möglicherweise auf die geringere Reaktivität von 1,3,5-Trioxan gegenüber monomerem Formaldehyd zurückzuführen ist, wurde Isobuten in  $\text{CDCl}_3$  und im Beisein von äquimolaren Mengen Essigsäureanhydrid ozonisiert. Hierbei entsteht, bedingt durch die bevorzugte Bildung des disubstituierten Carbonyloxids **5e**, als komplementäres Bruchstück Formaldehyd. Die Reaktion lieferte keine faßbaren Anteile von **8b**. Versuche zur Herstellung von **8a** aus 1,3,5-Trioxan, Essigsäureanhydrid und Ameisensäure, von **8c** aus 1,3,5-Trioxan und Anhydrid **7c** im Beisein von Trimethylessigsäure sowie von **8d** aus Acetaldehyd, Essigsäureanhydrid und Ameisensäure bei Raumtemperatur waren selbst nach 20 Stunden negativ. Dies bedeutet, daß auch die Ester **8a**, **8c** und **8d** beim Zerfall der entsprechenden Ozonide **6** durch Isomerisierungsreaktionen entstanden sind. Das Auftreten von Estern der Struktur **8** bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Oxo-alkenen (**1**) kann somit als ein Indiz für die intermediäre Bildung der entsprechenden Ozonide **6** angesehen werden, auch wenn letztere nicht gefaßt werden können. Demzufolge wurden offenbar auch bei den Ozonolysen von **1a–c** die entsprechenden Ozonide **6** gebildet, welche sich jedoch infolge eines spontanen Zerfalls einem direkten Nachweis entzogen. Die Existenz des bei der Ozonolyse von **1a** in  $\text{CCl}_4$  angeblich erhaltenen stabilen Ozonids **6a**<sup>3)</sup> konnte von uns nicht bestätigt werden; die für **6a** angegebenen <sup>1</sup>H-NMR-Signale bei  $\delta = 2.13$  und  $5.80$  sowie  $5.07$  und  $5.30$  können vielmehr **8a** bzw. **9a** zugeordnet werden.

Von den Diozoniden **9a**, **9b** und **9g** wurden jeweils zwei Diastereomere isoliert. Diese wurden aufgrund der Übereinstimmung ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Daten mit denen von authentischen Verbindungen zugeordnet, welche durch Diozonolyse von Isopren<sup>8)</sup>, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien<sup>8)</sup> bzw. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien<sup>9)</sup> auf Polyethylen erhalten worden waren. Dabei wurde, in Analogie zu den Isomeren des Diozonids von 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien<sup>8)</sup>, jeweils dem Diaste-



12



13

reomeren mit der kürzeren Elutionszeit bei der chromatographischen Trennung die *meso*-Form zugeordnet. Von **9d** konnte nur ein Gemisch aller Isomeren isoliert werden. Die Struktur dieses bisher unbekannten Diozonids wurde mit Hilfe einer authentischen Probe bewiesen, welche durch Ozonisierung von 3-Methyl-2,4-hexadien auf Polyethylen hergestellt wurde. In diesem Falle war es, bedingt durch die verfügbare größere Masse, auch möglich, ein Diastereomeres, vermutlich *meso*-**9d**, in reiner Form zu gewinnen. Die Reduktion des Diozonids **9d** ergab erwartungsgemäß **3d** und **4d**. Diozonid **9d** zerfällt, ähnlich wie dies für **9a**<sup>8)</sup>, **9b** und **9g**<sup>9)</sup> gefunden worden war, bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage vollständig.

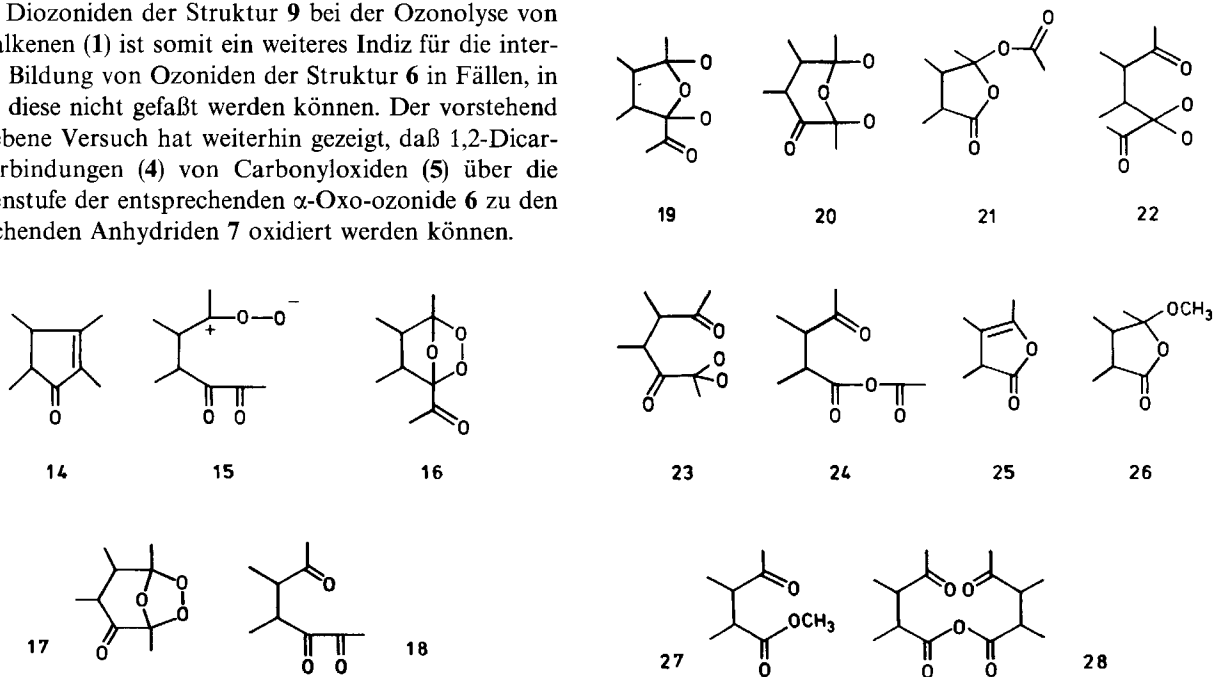
Durch Ozonolysen im Beisein von Methanol unter Abfangen der Zwitterionen **5** in Form der entsprechenden  $\alpha$ -Methoxyhydroperoxide **11** wurde gefunden, daß die Substrate **1** überwiegend, nämlich **1a** zu 86%, **1b** zu 84%, **1d** zu 88%, **1e** zu 69%, **1f** zu 82%, **1g** zu 94%, **1h** zu 82% und **1i** zu 65%, nach Weg B zu den entsprechenden Fragmenten **4** und **5** gespalten werden. Für die Bildung der Ozonide **6** und der Diozonide **9** nehmen wir deshalb die Cycloaddition von **5** an **4** bzw. an **6** an. Falls die Dicarboxylverbindung **4** sowohl eine Aldehyd- als auch eine Keton-Gruppe besitzt, tritt die Cycloaddition von Carbonyloxid **5** selektiv nur an der Aldehydgruppe ein, wie die Bildung der Ozonide **6d** bzw. **6e** aus **1h** bzw. **1i** zeigt.

Daß die angenommene Bildungsweise der Ozonide **6** und **9** prinzipiell möglich ist, wurde durch die Ozonolyse von 2-Methoxypropen im Beisein von 2,3-Butandion (**4b**) gezeigt, welche **7b** (39%)<sup>6)</sup>, **8b** (22%) und **9b** (12%) lieferte. Hierbei wurde 2-Methoxypropen von Ozon selektiv zu Essigsäuremethylester und dem Carbonyloxid **5b** gespalten, welches seinerseits mit 2,3-Butandion (**4b**) eine Cycloaddition unter Bildung von **6b** einging. Letzteres reagierte sofort weiter, z. T. unter Bildung von **7b** und **8b** und z. T. mit dem Carbonyloxid **5b** unter Bildung des Diozonids **9b**. Das Auftreten von Diozoniden der Struktur **9** bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Oxo-alkenen (**1**) ist somit ein weiteres Indiz für die intermediäre Bildung von Ozoniden der Struktur **6** in Fällen, in welchen diese nicht gefaßt werden können. Der vorstehend beschriebene Versuch hat weiterhin gezeigt, daß 1,2-Dicarboxylverbindungen (**4**) von Carbonyloxiden (**5**) über die Zwischenstufe der entsprechenden  $\alpha$ -Oxo-ozonide **6** zu den entsprechenden Anhydriden **7** oxidiert werden können.

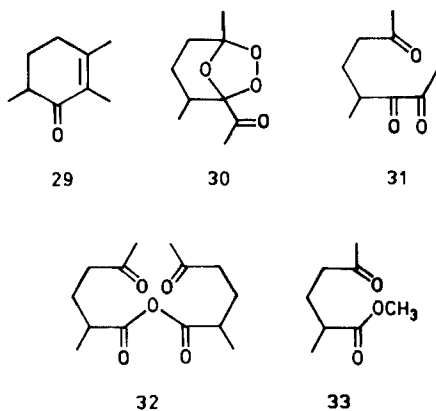
Die Ozonolyse von *cis*-**14** in Pentan ergab die strukturisomeren Ozonide *cis*-**16** (69%)<sup>6)</sup> und *cis*-**17** (31%). Dies zeigt, daß das vermutlich vorwiegend gebildete Carbonyloxid **15** bevorzugt zu einem Cyclobuten-ozonid reagiert, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen bei der Ozonolyse von substituierten  $\beta$ -Oxo-cyclopenten<sup>10)</sup>. Ozonolysen eines 9:1-Gemisches von *cis*-**14** und *trans*-**14** auf Polyethylen und in Pentan ergaben jeweils *cis*-**16** (56%)<sup>6)</sup> und *trans*-**16** (9%), jedoch nur *cis*-**17** (31%).

Die flüssigen Ozonide **16** und **17** wurden durch ihre <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren und durch Reduktion zu dem Triketon **18**, Ozonid **17** auch durch sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert. Bei Raumtemperatur wurden **16** und **17** innerhalb von drei Stunden zersetzt, wohingegen das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von **17** stabil war. Die Zersetzung eines Gemisches von **16** und **17** lieferte **21** (71%)<sup>6)</sup>, **25** (4%), Essigsäureanhydrid (14%) und Essigsäure (11%). Die Bildung dieser Produkte kann durch einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie bei der Zersetzung der Ozonide **6** erklärt werden: Bruch der Peroxidbindungen in **16** bzw. **17** führt zu den Zwischenprodukten **19** bzw. **20**. 1,3-Verschiebungen der Acylreste in **19** und in **20** führen jeweils zu **21**, welches unter teilweiser Eliminierung von Essigsäure **25** liefert. Alternativ könnte aus **19** und **20** über die Zwischenprodukte **22** bzw. **23** auch das Anhydrid **24** entstehen, welches unter Disproportionierung Essigsäureanhydrid liefern könnte. Für das Vorliegen von **24** sowie des zu Essigsäureanhydrid komplementären Disproportionierungsproduktes **28** wurden allerdings keine Hinweise gefunden. Das mit den Ozoniden **16** und **17** strukturisomere Lacton **21** wurde dagegen isoliert und spektroskopisch identifiziert. Beim Erhitzen auf 140°C entstand daraus **25** und Essigsäure; bei der Umsetzung von **21** mit Methanol erhielt man **26** und **27** im Verhältnis von 57:43 sowie Essigsäuremethylester.

Ozonolysen von **29** auf Polyethylen sowie in Pentan lieferten das Ozonid **30** (90%)<sup>6)</sup>, welches in Form der beiden



möglichen Stereoisomeren im Verhältnis von 63:37 vorlag, sowie **32** (5%) und Essigsäureanhydrid (5%). Dem Isomeren von **30** (Anteil 63%) wurde die Geometrie mit einer zur Peroxidbrücke *endo*-ständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe zugeordnet, da im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal dieser  $\text{CH}_3$ -Gruppe, vermutlich bedingt durch die Nachbarschaft zu einem O-Atom der Peroxidgruppe, bei tieferem Feld ( $\delta = 0.97$ ) erscheint als das für die entsprechende  $\text{CH}_3$ -Gruppe des anderen Isomeren ( $\delta = 0.87$ ). Die ausschließliche Bildung von Ozonid **30**, d. h. das Fehlen des eigentlichen Ozonids von **29** zeigt, daß nur eine der beiden möglichen Spaltungsrichtungen eintrat und daß, in Übereinstimmung mit früheren Befunden an anderen oxo-substituierten Cyclohexenverbindungen, die Bildung von Cyclopenten-Ozoniden vor der Bildung von Cyclohexen-ozoniden stark bevorzugt ist<sup>11</sup>.



Das flüssige Ozonid **30** ergab bei der Reduktion mit Triphenylphosphan das erwartete Keton **31**. Bei Raumtemperatur zerfiel **30** innerhalb von fünf Tagen vollständig unter Bildung von **32** (50%)<sup>6</sup>, Essigsäureanhydrid (47%) und Essigsäure (3%). Die Struktur von **32** wurde u. a. durch Umsetzung mit Methanol zum Ester **33** bewiesen. Die Bildung von **32** aus Ozonid **29** kann analog zu der Entstehungsweise des postulierten Anhydrids **28** beim Zerfall der Ozonide **16** und **17** erklärt werden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AC 250 und, wo speziell erwähnt, Bruker WP 60;  $\text{CDCl}_3$ , TMS. — Analytische Gaschromatographie: Hewlett-Packard 5880 sowie Shimadzu GC-6A. — Präparative Gaschromatographie (PGC): Perkin Elmer F 21. — MS: Hewlett-Packard 5985 B. — HPLC: Siemens S 100 mit UV-Detektor der Firma Knauer.

### Allgemeine Arbeitsweisen

a) *Ozonisierung auf Polyethylen* wurden nach einer bereits ausführlich beschriebenen Methode<sup>12</sup> bei  $-75^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Beladung des Polyethylens mit den Substraten **1** erfolgte mit Stickstoff nach der Methode für flüchtige Substanzen, die Beladung mit den Substraten **14** und **29** mit Pentan nach der Methode für schwerflüchtige Substanzen. Die Isolierung der Produkte erfolgte durch Extraktion mit Diethylether, Entfernen des Ethers bei Raumtemp.

im Wasserstrahlvakuum und Auftrennung des erhaltenen Konzentrats durch Flashchromatographie<sup>13</sup>. Die Produktverteilungen wurden durch  $^1\text{H-NMR}$ -Analysen der Konzentrate ermittelt.

b) *Ozonisierungen in Lösung* ( $\text{CDCl}_3$ , Pentan, Methanol) wurden, falls nicht anders erwähnt, bei  $-75^\circ\text{C}$  durchgeführt. Nach dem Ende der Ozonbehandlung wurde gelöstes Ozon mit einem Stickstoffstrom ausgetrieben, dann wurde auf Raumtemp. erwärmt und im Wasserstrahlvakuum eingengt.

c) *Reduktionen von Ozoniden mit Triphenylphosphan*: Die Reaktionen wurden in einem NMR-Röhrchen durchgeführt, welches oben mit einem Glasschliffstopfen verschlossen war. Eine Lösung des betreffenden Ozonids in  $\text{CDCl}_3$  wurde bei  $0^\circ\text{C}$  im Röhrchen vorgelegt, eine Lösung von Triphenylphosphan in  $\text{CDCl}_3$  zugefügt und das verschlossene Röhrchen bis zum Verschwinden des Ozonids — nachgewiesen durch  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse — bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wurden die Reduktionsprodukte  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch erfaßt.

*Ozonisierung von 1a auf Polyethylen*: Es wurden 0.19 g (2.7 mmol) **1a** auf 20 g Polyethylen 20 h ozonisiert. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Konzentrates zeigte die Anwesenheit von **7a** ( $\delta = 2.28$ ; 9%), **8a** ( $\delta = 2.14$ ; 5%), **9a** ( $\delta = 1.50$ ; 17%), Essigsäure ( $\delta = 2.10$ ; 52%) und Ameisensäure ( $\delta = 8.05$ ; 17%). Trennung des Konzentrates durch Flashchromatographie (Säule  $1.2 \times 30$  cm, 20 g Kieselgel; 100 ml Pentan/Diethylether 4:1, danach Diethylether) lieferte **8a** ( $\delta = 2.14$ , s; 5.83, s; 8.08, s), (*R,S*)(*S,R*)-**9a** ( $\delta = 1.51$ , s; 5.04, s; 5.09, s; 5.21, s; 5.27, s; 5.34, s)<sup>8</sup> und (*R,R*)(*S,S*)-**9a** ( $\delta = 1.50$ , s; 5.03, d; 5.05, d; 5.21, s; 5.31, t; 5.35, s)<sup>8</sup> jeweils in so geringen Mengen, daß nur eine  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse möglich war.

*Unabhängige Synthese von 8a*: Ein Gemisch von 15 g (0.16 mol) 1,3,5-Trioxan, 51 g (0.50 mol) Essigsäureanhydrid, 23 g (0.50 mol) Ameisensäure und 4 Tropfen konz. Schwefelsäure wurde unter Rühren 45 min auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Dann wurde abgekühlt, in 150 ml eiskaltes Wasser gegossen, mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und mit Diethylether extrahiert. Der Etherextrakt wurde mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und bei Raumtemp./15 Torr eingengt. Aus dem flüssigen Rückstand (0.9 g) wurden durch präparative Gaschromatographie (Glassäule,  $0.7 \times 400$  cm, 5% Cyanoethylmethylsilikon auf Chromosorb G) 35 mg (0.19%) **8a** isoliert.

*Acetoxy(formyloxy)methan (8a)*: Tränenreizende, farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.14$  (s, 3H), 5.82 (s, 2H), 8.08 (s, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 20.58$  (q,  $J = 130.1$  Hz), 78.78 (t,  $J = 173.4$  Hz), 159.37 (d,  $J = 231.9$  Hz), 169.41 (s). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1780, 1754$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — EI/MS:  $m/z$  (%) = 89 (4) [ $\text{M} - \text{CH}=\text{O}$ ]<sup>+</sup>, 75 (2) [ $\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}$ ]<sup>+</sup>, 73 (55) [ $\text{M} - \text{OCH}=\text{O}$ ]<sup>+</sup>, 43 (100) [ $\text{CH}_3\text{CO}$ ]<sup>+</sup>.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  (118.1) Ber. C 40.68 H 5.12 O 54.20

Gef. C 40.52 H 5.08 O 54.35

*Ozonisierung von 1a in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{CCl}_4$* : Eine Lösung von 0.8 mg (0.011 mmol) **1a** in 0.3 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  ozonisiert. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von **4a** ( $\delta = 2.35$ ; 2%), **7a** (43%), **8a** (6%), **9a** (15%), Essigsäure (23%) und Ameisensäure (11%). In gleicher Weise erhielt man bei der Ozonisierung von 0.7 mg (0.01 mmol) **1a** in 0.3 ml  $\text{CCl}_4$  bei  $0^\circ\text{C}$  ein Gemisch von **7a** (11%), **8a** (4%), **9a** (14%), Essigsäure (50%) und Ameisensäure (21%).

### Ozonisierung von 1b auf Polyethylen

a) *Ermittlung der Produktanteile und Isolierung von 8b*: Es wurden 1.52 g (18 mmol) **1b** auf 87 g Polyethylen 4 h ozonisiert. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Konzentrates (0.8 g) zeigte die Anwesenheit von **4b** ( $\delta = 2.34$ ; 1%), **7b** ( $\delta = 2.23$ ; 58%), **8b** ( $\delta = 2.12$ ; 6%), **9b** ( $\delta =$

1.53; 8%), Essigsäure ( $\delta = 2.10$ ; 23%) und Ameisensäure ( $\delta = 8.04$ , 4%). Aus dem Konzentrat wurde durch präparative Gaschromatographie (Glassäule  $0.7 \times 300$  cm, 5% Nitrilsilikonöl auf Chromosorb G) **8b** isoliert.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\delta = 2.12$ , s, 6H; 5.74, s, 2H) und GC-Retentionszeit ( $t_R = 14.8$  min; 50-m-Kapillarsäule, Phenylmethylsilikon SE 54) stimmten mit denen einer unabhängig hergestellten Probe<sup>7)</sup> überein.

b) *Isolierung von 9b*: 1.52 g (18 mmol) **1b** wurden auf 80 g Polyethylen 3.5 h ozonisiert. Das Konzentrat (1.75 g) wurde mit 15 ml Ethanol versetzt und unter Rühren zu einer Mischung von 4.0 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 15 ml konz. Schwefelsäure und 30 ml Wasser getropft. Das auskristallisierte 2,4-Dinitrophenylhydrazon von **1b** wurde abfiltriert und das Filtrat bei Raumtemp./15 Torr eingengt. Aus dem Konzentrat (0.9 g) wurden durch Flashchromatographie (Säule  $2.7 \times 60$  cm, 150 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 3:1) 0.14 g (9%) **9b** erhalten. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (60 MHz;  $\delta = 1.53$ , s, 3H; 5.14, s, 1H; 5.23, s, 1H) stimmten mit denen einer authentischen Probe<sup>8)</sup> überein.

*Ozonisierung von 1b in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$* : Eine Lösung von 0.21 g (2.5 mmol) **1b** in 5 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  bis zur Blaufärbung ozonisiert. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) zeigte die Anwesenheit von **4b** ( $\delta = 2.30$ ; 9%)<sup>6)</sup>, **7b** ( $\delta = 2.20$ ; 60%), **8b** ( $\delta = 2.09$ ; 2%) und Essigsäure ( $\delta = 2.07$ ; 15%) sowie Signale nicht identifizierter Produkte.

*Ozonisierung von 1c auf Polyethylen*: Es wurden 670 mg (4.0 mmol) **1c**<sup>14)</sup> auf 51 g Polyethylen 6 h ozonisiert. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Konzentrates (622 mg) zeigte die Anwesenheit von **4c** ( $\delta = 1.22$ ; 18%), **7c** ( $\delta = 1.27$ ; 41%) und **8c** ( $\delta = 5.77$ ; 8%) sowie Signale von nicht identifizierten Verbindungen. Trennung des Konzentrates durch Flashchromatographie (Säule  $3 \times 26$  cm, 69 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 20:1) lieferte 198 mg eines Gemisches von **1c** und **4c**, 16 mg **7c** und 98 mg eines Gemisches von **7c** und **8c**. Aus letzterem wurde durch Hydrolyse von **7c** im Beisein von Kieselgel und nachfolgende chromatographische Trennung (Säule  $1 \times 12$  cm, Kieselgel; Pentan/Diethylether 9:1) **8c** isoliert. Es wurde aufgrund der Übereinstimmung der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\delta = 1.21$ , s, 9H; 5.77, s, 1H) und der GC-Retentionszeit ( $t_R = 16.53$  min; Bedingungen wie bei **8b**) mit denen einer authentischen Substanz identifiziert.

*Synthese von 8c*<sup>15)</sup>: Ein Gemisch von 9.2 g (49 mmol) **7c**, 0.75 g Paraformaldehyd und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure wurde unter Rühren 1 h auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzt. Dann wurde abgekühlt, in Wasser gegossen, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mit Diethylether extrahiert. Der Etherextrakt wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, bei Raumtemp./15 Torr eingengt und das Konzentrat über 35 g Kieselgel gereinigt (Pentan/Diethylether 20:1). Das konzentrierte Eluat, bestehend aus **7c** und **8c**, wurde in 110 ml Pentan/Diethylether (20:1) gelöst, die Lösung mit wenig Wasser und 10 g Kieselgel versetzt und 4 d gerührt. Dann wurde filtriert, das Filtrat mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand (742 mg) bestand gemäß GC-Analyse zu 98% aus **8c**.

*Bis(2,2-dimethylpropionyloxy)methan (8c)*: Farblose Flüssigkeit. – 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.21$  (s, 9H), 5.77 (s, 1H). – EI/MS:  $m/z$  (%) = 115 (10) [ $\text{M} - (\text{CH}_3)_3\text{COO}^+$ ], 82 (72) [ $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^+$ ], 57 (100) [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ ].

*Ozonisierung von 1c in Pentan*: Eine Lösung von 419 mg (2.5 mmol) **1c** in 6 ml Pentan wurde bis zur Blaufärbung mit Ozon behandelt. Beim Aufwärmen fiel ein undefinierter, peroxidischer Feststoff aus, von dem die überstehende gelbe Lösung abpipettiert wurde. Nach Abdestillieren von Pentan i. Vak. verblieben 415 mg

eines gelben, flüssigen Rückstandes. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse mit Hilfe von authentischen Substanzen<sup>14)</sup> zeigte die Anwesenheit von **4c** ( $\delta = 1.22$ ; 53%)<sup>6)</sup> und von 1-(2-*tert*-Butyl-2-oxiranyl)-2,2-dimethyl-1-propanon ( $\delta = 1.03$ , 1.17; 5%) neben nicht umgesetztem **1c** (42%).

*Ozonisierung von 1d auf Polyethylen*: Es wurden 0.12 g (1.4 mmol) **1d** auf 15 g Polyethylen 4.5 h ozonisiert.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Konzentrates: **3d** ( $\delta = 2.21$ ; 17%), **6d** ( $\delta = 2.30$ ; 6%), **7d** ( $\delta = 2.28$ ; 22%), **9d** ( $\delta = 1.26 - 1.57$ ; 34%), Essigsäure (12%) und Ameisensäure (9%).

*Ozonisierung von 1d in Pentan*: Eine Lösung von 0.10 g (1.2 mmol) **1d** in 10 ml Pentan wurde mit 1.2 mmol Ozon behandelt. Nach der  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Konzentrates (0.11 g) waren **3d** (2%), **6d** (11%), **7d** (14%), **8d** (55%), Essigsäure (18%) und Ameisensäure (1%) zugegen. Bei dem Versuch, das Gemisch chromatographisch an Kieselgel zu trennen, trat eine heftige Verpuffung ein. Die Ozonisierung wurde wiederholt, das Rohprodukt jedoch nur auf 3 ml eingengt. Durch Flashchromatographie (Säule  $1.2 \times 30$  cm, 20 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 6:1) wurden 3.8 mg (2.4%) **6d**, 10.8 mg (9%) *meso*-**9d** und 14.2 mg (12%) eines Gemisches von **9d**-Isomeren isoliert.

*3-Acetyl-5-methyl-1,2,4-trioxolan (6d)*: Farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.58$  (d,  $J = 5.1$  Hz, 3H), 2.29 (s, 3H), 5.33 (q,  $J = 5.1$  Hz, 1H), 5.45 (s, 1H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 14.97$ , 24.99, 100.03, 102.10, 203.77.

*2,4-Dinitrophenylhydrazon 10d*: Eine Lösung von 1.0 g (11.9 mmol) **1d** in 80 ml Pentan wurde mit 11.9 mmol Ozon behandelt. Es wurde auf ca. 10 ml eingengt, das Konzentrat in 15 ml Ethanol aufgenommen und zu einer Lösung von 0.2 g (1.0 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 1 ml konz. Schwefelsäure und 1.5 ml Wasser in 5 ml Ethanol gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Durch Flashchromatographie (Säule  $1.8 \times 60$  cm, 70 g Kieselgel; Chloroform) wurden 110 mg (3.4%) eines Gemisches zweier Isomeren von **10d** im Verhältnis 75:25 isoliert: Orangefarbene Kristalle, Schmp.  $91 - 93^\circ\text{C}$ , Zers. bei  $108 - 111^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ : Isomer mit 75% Anteil,  $\delta = 1.57$  (d,  $J = 5.0$  Hz, 3H), 2.11 (s, 3H), 5.39 (q,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 5.79 (s, 1H), 8.01 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H), 8.37 (dd,  $J = 9.3$  und 2.7 Hz, 1H), 9.16 (d,  $J = 2.7$  Hz, 1H), 11.16 (s, 1H); Isomer mit 25% Anteil,  $\delta = 1.54$ , 2.10, 5.54, 5.68, 8.02, 8.38, 9.16, 11.22. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ): Isomer mit 75% Anteil,  $\delta = 10.29$ , 15.19, 101.94, 103.49, 116.71, 123.33, 129.90, 130.23, 138.67, 144.48, 150.70; Isomer mit 25% Anteil,  $\delta = 10.59$ , 16.14, 103.12, 103.59, 116.76, 123.27, 130.03, 130.29, 138.90, 144.48, 147.74. – EI/MS:  $m/z$  (%) = 312 (6) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_7$  (312.2) Ber. C 42.31 H 3.87 Gef. C 42.29 H 3.56

*Reduktion von 6d*: 9.2 mg (0.07 mmol) Ozonid **6d** in 0.3 ml  $\text{CDCl}_3$  wurden mit 2 Spatelspitzen Triphenylphosphan in 0.1 ml  $\text{CDCl}_3$  versetzt. Eine  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der gelben Lösung nach 30 min zeigte die Anwesenheit von **3d** ( $\delta = 2.21$ , 9.81) und **4d** ( $\delta = 2.35$ , 9.20) im Verhältnis von ca. 1:1.

*Thermischer Zerfall von 6d in Pentan*: Eine Lösung von 50 mg (0.4 mmol) **6d** in 10 ml Pentan wurde nach 25 h bei Raumtemp. bei 15 Torr/Raumtemp. auf 3 ml eingengt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Konzentrates zeigte **3d** ( $\delta = 2.21$ ; 42%)<sup>6)</sup>, **7d** ( $\delta = 2.28$ ; 11%), **8d** ( $\delta = 2.10$ ; 13%), Essigsäure ( $\delta = 2.07$ ; 19%) und Ameisensäure ( $\delta = 8.05$ ; 15%) an. – Das Konzentrat wurde mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bei Raumtemp. eingengt. Aus dem flüssigen Rückstand wurde **8d** mittels PGC isoliert (Glassäule  $0.7 \times 300$  cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G).

**1-Acetoxy-1-(formyloxy)ethan (8d):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.53$  (d,  $J = 5.5$  Hz, 3H), 2.10 (s, 3H), 6.93 (q,  $J = 5.5$  Hz, 1H), 8.03 (s, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 19.52$  (qd,  $J = 129.8$  und 2.7 Hz), 20.74 (q,  $J = 130.0$  Hz), 88.25 (m,  $J = 171.9$  und 4.7 Hz), 158.94 (dd,  $J = 229.9$  und 3.2 Hz), 168.86 (s). —  $\text{CI/MS}$ :  $m/z$  (%) = 133 (4)  $[\text{M} + 1]^+$ , 87 (100)  $[\text{M} - \text{HCOO}]^+$ , 45 (16)  $[\text{HCOO}]^+$ .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$  (132.1) Ber. C 45.46 H 6.10 Gef. C 45.14 H 6.13

**3,5,5'-Trimethyl-3,3'-bi-1,2,4-trioxolan (9d):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.26$ – $1.57$  (m, 3H), 5.05– $5.53$  (m, 1H).

**Ozonisierung von 3-Methyl-2,4-hexadien auf Polyethylen:** Es wurden 0.20 g (2.1 mmol) des Diens auf 10 g Polyethylen 6 h ozonisiert. Aus dem flüssigen Konzentrat (160 mg) wurden durch Flashchromatographie (Säule  $1.2 \times 20$  cm, 22 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 9:1) 3.9 mg (1%) eines reinen Diastereomeren von **9d** sowie 34.4 mg (10.3%) eines Isomerengemisches von **9d** isoliert. —  $^1\text{H-NMR}$  (reines Diastereomeres) von **9d**:  $\delta = 1.43$  (d,  $J = 5.1$  Hz, 3H), 1.45 (d,  $J = 5.1$  Hz, 3H), 1.52 (s, 3H), 5.21 (s, 1H), 5.32 (q,  $J = 5.1$  Hz, 1H), 5.49 (q,  $J = 5.1$  Hz, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (reines Diastereomeres):  $\delta = 16.13$ , 17.72, 18.60, 101.62, 102.35, 102.57, 106.94. —  $^1\text{H-NMR}$  (Isomerengemisch) von **9d**:  $\delta = 1.26$ – $1.57$  (m, 3H), 5.03– $5.52$  (m, 1H).

**Reduktion von 9d:** 12.8 mg (0.08 mmol) **9d** in 0.3 ml  $\text{CDCl}_3$  wurden mit 2 Spatelspitzen Triphenylphosphan in 0.1 ml  $\text{CDCl}_3$  versetzt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der gelben Lösung nach 8 h zeigte die Anwesenheit von **3d** und **4d** ( $\delta = 2.35$ , 9.19) im Verhältnis von ca. 2:1.

**Ozonisierung von 1e auf Polyethylen:** Es wurden 0.20 g (2.0 mmol) **1e** auf 20 g Polyethylen 20 h ozonisiert. Nach der  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Konzentrates waren **3e** ( $\delta = 2.17$ ; 4%)<sup>6)</sup>, **6e** ( $\delta = 1.54$ , 1.58; 92%), Essigsäure ( $\delta = 2.10$ ; 3%) und Ameisensäure ( $\delta = 8.05$ ; 1%) zugegen.

**Ozonisierung von 1e in Pentan:** Eine Lösung von 1.0 g (10 mmol) **1e** in 80 ml Pentan wurde mit 10 mmol Ozon behandelt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Konzentrates zeigte die Anwesenheit von **3e** (3%)<sup>6)</sup> und **6e** (97%). Durch Flashchromatographie (Säule  $2.7 \times 60$  cm, 110 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 5:1) wurden 1.18 g (79%) **6e** isoliert.

**5-Acetyl-3,3-dimethyl-1,2,4-trioxolan (6e):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.53$  (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 5.44 (s, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 22.29$ , 24.67, 25.09, 100.05, 110.11.

**2,4-Dinitrophenylhydrazon 10e:** Eine Lösung von 210 mg (2.1 mmol) **1e** in 10 ml Pentan wurde mit 2.1 mmol Ozon behandelt. Es wurde auf ca. 2 ml eingeeengt, das Konzentrat in 15 ml Ethanol aufgenommen und zu einer Lösung von 0.6 g (3.0 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 3 ml konz. Schwefelsäure und 4.5 ml Wasser in 15 ml Ethanol gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert, wobei 364 mg (76%) **10e** erhalten wurden: Orangefarbene Kristalle, Schmp. 107–108  $^\circ\text{C}$ , Zers. bei ca. 114  $^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.59$  (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 5.71 (s, 1H), 8.01 (d,  $J = 9.52$  Hz, 1H), 8.37 (dd,  $J = 9.53$  und 2.51 Hz, 1H), 9.15 (d,  $J = 2.55$  Hz, 1H), 11.19 (s, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 10.22$  (q,  $J = 129.3$  Hz), 23.53 (q,  $J = 128.1$  Hz), 24.08 (q,  $J = 131.0$  Hz), 103.41 (d,  $J = 178.3$  Hz), 110.23 (s), 116.82 (d,  $J = 170.0$  Hz), 123.19 (d,  $J = 172.7$  Hz), 130.18 (d,  $J = 171.0$  Hz), 130.41 (s), 139.22 (s), 144.74 (s), 149.22 (s). —  $\text{CI/MS}$ :  $m/z$  (%) = 327 (21)  $[\text{M} + 1]^+$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_7$  (326.3) Ber. C 44.17 H 4.33 N 17.17  
Gef. C 44.33 H 3.87 N 17.34

**Reduktion von 6e:** 10.4 mg (0.07 mmol) **6e** in 0.3 ml  $\text{CDCl}_3$  wurden mit 2 Spatelspitzen Triphenylphosphan in 0.1 ml  $\text{CDCl}_3$  versetzt. Nach der  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der gelben Lösung nach 5 h waren **3e** ( $\delta = 2.17$ ) und **4e** ( $\delta = 2.35$ , 9.19) im Verhältnis von ca. 1:1 zugegen.

**Thermischer Zerfall von 6e in Pentan:** Eine Lösung von 1.5 g (10 mmol) **6e** in 80 ml Pentan wurde bei Raumtemp. 120 h stehengelassen und danach bei Raumtemp./15 Torr eingeeengt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von **3e** ( $\delta = 2.17$ ; 27%), **7e** ( $\delta = 2.28$ ; 16%), **8e** ( $\delta = 1.87$ ; 43%), Essigsäure (8%) und Ameisensäure (6%). Mittels PGC (Glassäule  $0.7 \times 540$  cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G) wurde aus dem Konzentrat **8e** isoliert.

**2-Acetoxy-2-(formyloxy)propan (8e):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.87$  (s, 6H), 2.07 (s, 3H), 8.12 (s, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 21.89$  (q,  $J = 129.8$  Hz), 25.90 (qd,  $J = 87.3$  und 3.3 Hz), 106.07 (s), 159.61 (d,  $J = 227.6$  Hz), 168.44 (s). —  $\text{EI/MS}$ :  $m/z$  (%) = 103 (8)  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}]^+$ , 87 (19)  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{COO}]^+$ , 59 (72)  $[\text{CH}_3\text{COO}]^+$ , 43 (100)  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90 Gef. C 49.15 H 6.80

**Ozonisierung von 1f auf Polyethylen:** Es wurden 1.0 g (8.9 mmol) **1f**<sup>16)</sup> auf 58 g Polyethylen 3 h ozonisiert. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Konzentrates zeigte die Anwesenheit von **1f** ( $\delta = 1.76$ ; 35%)<sup>6)</sup>, **3f** ( $\delta = 2.17$ ; 6%), **6f** ( $\delta = 1.49$ ; 53%) und **7f** ( $\delta = 2.23$ ; 6%).

**Ozonisierung von 1f in Pentan:** Eine Lösung von 1.0 g (8.9 mmol) **1f**<sup>16)</sup> in 80 ml Pentan wurde mit 8.9 mmol Ozon behandelt.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Konzentrates (1.13 g): **3f** (12%)<sup>6)</sup>, **4f** (5%), **6f** (62%) und **7f** (21%). Durch Flashchromatographie (Säule  $2.7 \times 60$  cm, 150 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 5:1) wurden aus dem Konzentrat 0.69 g (48.3%) **6f** isoliert.

**3-Acetyl-3,5,5-trimethyl-1,2,4-trioxolan (6f):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.49$  (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 2.29 (s, 3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 17.79$ , 22.57, 24.29, 25.76, 107.17, 110.31, 205.11. —  $\text{CI/MS}$ :  $m/z$  (%) = 161 (2)  $[\text{M} + 1]^+$ , 145 (11)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ , 117 (52)  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}]^+$ , 101 (100)  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{COO}]^+$ .

**2,4-Dinitrophenylhydrazon 10f:** Eine Lösung von 150 mg (0.93 mmol) **6f** in 1.3 ml Ethanol wurde zu einer Mischung von 0.52 g (2.6 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 2.7 ml konz. Schwefelsäure und 4 ml Wasser gegeben. Die gebildete ölige Phase wurde abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen, in wenig Tetrahydrofuran gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und bis zum Auskristallisieren von **10f** stehengelassen. Die Kristalle wurden durch Zentrifugieren isoliert, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert: Orangefarbene Kristalle, Schmp. 121–122  $^\circ\text{C}$ , Zers. bei 155–160  $^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.56$  (d,  $J = 0.55$  Hz, 3H), 1.58 (d,  $J = 0.50$  Hz, 3H), 1.75 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 8.00 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1H), 8.35 (ddd,  $J = 9.5$ , 2.6 und 0.73 Hz, 1H), 9.15 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 11.08 (s, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 11.40$  (q,  $J = 129$  Hz), 21.15 (q,  $J = 130$  Hz), 23.36 (qq,  $J = 128$  und 3 Hz), 25.50 (qq,  $J = 128$  und 3 Hz), 108.17 (scpt.,  $J = 2.5$  Hz), 110.27 (quint.,  $J = 4.4$  Hz), 116.80 (dd,  $J = 174$  und 4.1 Hz), 123.27 (dd,  $J = 173$  und 5 Hz), 130.06 (s), 130.14 (dd,  $J = 171$  und 5 Hz), 138.82 (s), 145.15 (s), 153.89 (s). —  $\text{EI/MS}$ :  $m/z$  (%) = 340 (2)  $\text{M}^+$ , 43 (100)  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7$  (340.3) Ber. C 45.88 H 4.74 N 16.46  
Gef. C 45.93 H 4.85 N 16.46

**Reduktion von 6f:** Ein Tropfen **6f** in 0.1 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde mit 2 Spatelspitzen Triphenylphosphan versetzt.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse nach 2.5 h: **3f** ( $\delta = 2.15$ ; 42%)<sup>6)</sup>, **4f** ( $\delta = 2.31$ ; 48%) und **7f** ( $\delta = 2.20$ ; 10%).

**Thermischer Zerfall von 6f:** In einem 0.5 ml fassenden verschlossenen Glasröhrchen wurden 100 mg (0.6 mmol) **6f** auf dem Wasserbad 17 h bei 20°C gehalten. Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von **3f** ( $\delta$  = 2.18; 50%)<sup>6)</sup>, **7f** ( $\delta$  = 2.23; 48%) und **8f** ( $\delta$  = 1.83, s, 6H, 2.05, s, 6H; 2%). Die Verbindung **8f** wurde zusätzlich durch GC-Analyse ( $t_R$  = 10.27 min; 50 m Glaskapillarsäule, Phenylmethylsilikon) und GC/MS-Analyse [EI-MS,  $m/z$  (%) = 145 (2) ( $M - CH_3$ )<sup>+</sup>, 101 (19) ( $M - CH_3CO$ )<sup>+</sup>, 59 (18) ( $M - CH_3COO$ )<sup>+</sup>, 43 (100) ( $CH_3CO$ )<sup>+</sup>] nachgewiesen. Die ermittelten Daten stimmten mit denen von unabhängig hergestelltem **8f**<sup>17)</sup> überein.

**Ozonisierung von 1g auf Polyethylen:** Es wurden 0.10 g (1.2 mmol) **1g** auf 10 g Polyethylen 15 h ozonisiert. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Konzentrates: **3g** ( $\delta$  = 2.17; 11%)<sup>6)</sup>, **6g** ( $\delta$  = 1.53; 22%), **9g** ( $\delta$  = 1.49, 1.54; 53%) und Ameisensäure ( $\delta$  = 8.04; 14%).

#### Ozonisierung von 1g in Pentan

a) **Ermittlung der Produktzusammensetzung und Isolierung von 6g:** Eine Lösung von 0.10 g (1.2 mmol) **1g** in 15 ml Pentan wurde mit 1.2 mmol Ozon behandelt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse einer Probe des Konzentrates zeigte die Anwesenheit von **3g** (5%)<sup>6)</sup>, **6g** (73%), **9g** (16%) und Ameisensäure (6%) an. Das Konzentrat wurde bei Raumtemp./10<sup>-3</sup> Torr in eine Serie von drei Fallen destilliert, welche jeweils 3 ml CDCl<sub>3</sub> enthielten und der Reihe nach auf 0, 0 und -78°C gekühlt waren. Ozonid **6g** wurde in der dritten Kühlfalle erhalten.

b) **Isolierung von 9g:** Die Ozonisierung von **1g** wurde wie bei a) beschrieben wiederholt, das Konzentrat jedoch nur auf 3 ml eingengt. Durch Flashchromatographie (Säule 1.2 × 30 cm, 20 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 20:1) wurden aus dem Konzentrat *meso*-**9g** und *rac*-**9g** isoliert.

**5-(Formyloxy)-3,3-dimethyl-1,2,4-trioxolan (6g):** <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.53 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 5.29 (s, 1H), 9.44 (s, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 22.54, 24.75, 99.37, 110.21, 193.66.

**2,4-Dinitrophenylhydrazon 10g:** Eine Lösung von 0.10 g (1.2 mmol) **1g** in 20 ml Pentan wurde mit 1.2 mmol Ozon behandelt. Es wurde auf 10 ml eingengt, das Konzentrat in 15 ml Ethanol aufgenommen und zu einer Lösung von 0.2 g (1.0 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 1 ml konz. Schwefelsäure und 1.5 ml Wasser in 5 ml Ethanol gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert, wobei 0.23 g (61%) **10g** anfielen: Gelbe Kristalle, Schmp. 148°C, Zers. bei ca. 151°C. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.57 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 5.82 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 1H), 7.36 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 1H), 7.86 (d,  $J$  = 9.5 Hz, 1H), 8.37 (dd,  $J$  = 9.5 und 2.6 Hz, 1H), 9.13 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 1H), 11.19 (s, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 23.89 (qd,  $J$  = 128.6 und 2.9 Hz), 24.13 (qd,  $J$  = 128.2 und 2.8 Hz), 100.65 (dd,  $J$  = 175.1 und 5.1 Hz), 110.22 (s), 116.83 (d,  $J$  = 171.6 Hz), 123.15 (dd,  $J$  = 173.3 und 4.4 Hz), 130.14 (s), 130.32 (dd,  $J$  = 168.2 und 4.3 Hz), 139.39 (s), 142.89 (dd,  $J$  = 164.4 und 3.4 Hz), 144.60 (s). — CI/MS:  $m/z$  (%) = 313 (100) [ $M + 1$ ]<sup>+</sup>.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (312.2) Ber. C 42.31 H 3.87 N 17.94  
Gef. C 42.41 H 3.88 N 18.26

**Thermischer Zerfall von 6g:** Eine Lösung von 9 mg (0.07 mmol) **6g** in 0.3 ml CDCl<sub>3</sub> wurde bei Raumtemp. 80 min stehengelassen. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse: **3g** ( $\delta$  = 2.17; 53%)<sup>6)</sup> und Ameisensäure ( $\delta$  = 8.03; 47%).

#### 5,5,5',5'-Tetramethyl-3,3'-bi-1,2,4-trioxolan (9g)

a) **meso-9g:** Farbloser Feststoff, Schmp. 35–37°C<sup>9)</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.49 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 5.16 (s, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 23.06, 24.44, 100.17, 109.81.

b) **rac-9g:** Farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.49 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 5.16 (s, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 22.94, 24.48, 99.92, 109.63.

**Ozonisierung von 1h auf Polyethylen und Isolierung von 9d sowie 10d:** Es wurden 0.20 g (2.4 mmol) **1h** auf 10 g Polyethylen 15 h ozonisiert. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Konzentrates: **3d** ( $\delta$  = 2.21; 18%)<sup>6)</sup>, **6d** ( $\delta$  = 1.53; 5%), **7d** ( $\delta$  = 2.27; 10%), **9d** ( $\delta$  = 5.05–5.52; 44%), Ameisensäure ( $\delta$  = 8.04; 11%) und Essigsäure ( $\delta$  = 2.10; 13%). Eine Lösung von 0.23 g des Konzentrates in 15 ml Ethanol wurde zu einer Lösung von 0.20 g (1.0 mmol) 2,4-Diphenylhydrazin, 1 ml konz. Schwefelsäure und 1.5 ml Wasser in 5 ml Ethanol gegeben und 10 min stehengelassen. Der orangefarbene Niederschlag von **10d** wurde abfiltriert und wie üblich gereinigt, wobei 62 mg (8.3%) des Isomerengemisches von **10d** erhalten wurden. Das Filtrat wurde i. Vak. bei Raumtemp. auf 5 ml eingengt. Durch Flashchromatographie (Säule 1.2 × 30 cm, 20 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 9:1) wurden 107 mg (47%) eines Gemisches der Isomeren von Diozonid **9d** isoliert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten der isolierten Verbindungen **9d** und **10d** stimmten mit den vorstehend beschriebenen Daten überein.

**Ozonisierung von 1h in Pentan und Isolierung von 8d, 9d sowie 10d:** Eine Lösung von 1.0 g (11.9 mmol) **1h** in 80 ml Pentan wurde mit 11.9 mmol Ozon behandelt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse einer eingengten Probe zeigte die Anwesenheit von **3d** (2%)<sup>6)</sup>, **6d** (6%), **7d** (20%), **8d** ( $\delta$  = 2.11; 6%), **9d** (36%), Ameisensäure (14%) und Essigsäure (16%). Die Hauptmenge wurde i. Vak. bei Raumtemp. auf 10 ml eingengt und in 15 ml Ethanol aufgenommen. Aus dieser Lösung wurden wie vorstehend beschrieben 0.13 g (3.5%) **10d** erhalten. Das Filtrat wurde i. Vak. auf 10 ml eingengt, und aus dem Konzentrat wurden durch Flashchromatographie (Säule 2.7 × 60 cm, 100 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 9:1) **8d** (15 mg; 1%) sowie **9d** (450 mg; 39%) isoliert, deren <sup>1</sup>H-NMR-Daten mit den vorstehend beschriebenen Daten übereinstimmten.

**Ozonisierung von 1i auf Polyethylen:** Es wurden 0.40 g (4 mmol) **1i** auf 50 g Polyethylen 15 h ozonisiert. Nach der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Konzentrates waren **3e** ( $\delta$  = 2.17; 8%)<sup>6)</sup>, **6e** ( $\delta$  = 1.52; 76%) und Essigsäure ( $\delta$  = 2.10; 16%) zugegen. Durch Flashchromatographie (Säule 1.8 × 60 cm, 50 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 5:1) wurden aus dem Konzentrat 125 mg **6e** isoliert und in das Derivat **10e** übergeführt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten dieser Produkte stimmten mit den vorstehend beschriebenen überein.

**Kontrollexperimente zur Bildungsweise der Ester 8:** Gemische mit den nachstehend genannten Zusammensetzungen wurden bei Raumtemp. gerührt und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch auf die Anwesenheit der entsprechenden Ester **8** untersucht mit den folgenden Ergebnissen:

Essigsäureanhydrid (51 g; 0.5 mol), 1,3,5-Trioxan (14.4 g; 0.16 mol) und Ameisensäure (23 g; 0.5 mol) ergaben nach 24 h keine erfaßbaren Anteile an **8a**.

Essigsäureanhydrid (51 g; 0.5 mol), 1,3,5-Trioxan (14.4 g; 0.16 mol) und Essigsäure (30 g; 0.5 mol) ergaben nach 15 h ca. 4% **8b**.

Pivalinsäureanhydrid, 1,3,5-Trioxan und Pivalinsäure ergaben nach 25 h kein **9c**.

Essigsäureanhydrid (51 g; 0.5 mol), Acetaldehyd (22 g; 0.5 mol) und Essigsäure (30 g; 0.5 mol) lieferten nach 24 h kein **8d**.

Essigsäureanhydrid (51 g; 0.5 mol), Acetaldehyd (22 g; 0.5 mol) und Ameisensäure (23 g; 0.5 mol) ergaben nach 20 h kein **8e**.

Essigsäureanhydrid (51 g; 0.5 mol), Aceton (29 g; 0.5 mol) und Essigsäure (30 g; 0.5 mol) ergaben in 18 h ca. 9% **8f**.

**Ozonisierung von Isobuten im Beisein von Essigsäureanhydrid:** Eine Lösung von 30 mg (0.54 mmol) Isobuten und 57 mg (0.56

mmol) Essigsäureanhydrid in 1 ml  $\text{CDCl}_3$  wurde bei  $-38^\circ\text{C}$  mit 0.55 mmol Ozon behandelt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse der Probe bei Raumtemp. zeigte keine Signale für **8b**.

**Ozonisierung der Substrate 1 im Beisein von Methanol zur Ermittlung der Spaltungsrichtung:** Die Ozonisierungen wurden in einem NMR-Röhrchen durchgeführt, welches am oberen Ende mit einem Glasschliff versehen war, in welchen ein Gaseinleitungsröhrchen eingeführt werden konnte. In den Proben wurden unmittelbar nach Beendigung der Ozonisierung  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch das molare Verhältnis der entsprechenden Fragmente **3** (im Falle von Formaldehyd als dessen Halbacetal Methoxymethanol) und **11** ermittelt mit den folgenden Ergebnissen:

Ozonisierung eines Gemisches von 35 mg (0.5 mmol) **1a** und 54 mg (1.6 mmol) Methanol in 0.3 ml  $\text{CDCl}_3$  bei  $-50^\circ\text{C}$  ergab Methoxymethanol ( $\delta = 4.75$ ;  $\text{CH}_2$ ) und **11a** ( $\delta = 4.97$ ;  $\text{CH}_2$ ) im Verhältnis 14:86.

Ozonisierung eines Gemisches von 30 mg (0.36 mmol) **1b** und 54 mg (1.6 mmol) Methanol in 0.3 ml  $\text{CDCl}_3$  bei  $-50^\circ\text{C}$  führte zu Methoxymethanol und **11b** ( $\delta = 4.97$ ;  $\text{CH}_2$ ) im Verhältnis 16:84.

Ozonisierung eines Gemisches von 35 mg (0.4 mmol) **1d** und 180 mg (5 mmol)  $\text{CD}_3\text{OD}$  in 0.6 ml  $\text{CDCl}_3$  bei  $-40^\circ\text{C}$  ergab **3d** ( $\delta = 2.23$ ;  $\text{CH}_3$ ) und **D<sub>4</sub>-11d** ( $\delta = 1.35$ ;  $\text{CH}_3$ ) im Verhältnis 12:88.

Ozonisierung eines Gemisches von 50 mg (0.5 mmol) **1e** und 150 mg (4.1 mmol)  $\text{CD}_3\text{OD}$  in 0.4 ml  $\text{CDCl}_3$  bei  $-40^\circ\text{C}$  lieferte **3e** ( $\delta = 2.17$ ) und **D<sub>4</sub>-11e** ( $\delta = 1.41$ ) im Verhältnis 31:69.

Ozonisierung eines Gemisches von 780 mg (7 mmol) **1f** und 1.8 ml Methanol in 2 ml Dichlormethan bei  $-78^\circ\text{C}$  ergab **3f** ( $\delta = 2.24$ ) und **11f** ( $\delta = 1.41$ ) im Verhältnis 18:82.

Ozonisierung eines Gemisches von 45 mg (0.5 mmol) **1g** und 100 mg (2.7 mmol)  $\text{CD}_3\text{OD}$  in 0.4 ml  $\text{CDCl}_3$  bei  $-40^\circ\text{C}$  ergab **3g** ( $\delta = 2.17$ ) und **D<sub>4</sub>-11g** ( $\delta = 1.41$ ) im Verhältnis 6:94.

Ozonisierung eines Gemisches von 44 mg (0.5 mmol) **1h** und 150 mg (4.2 mmol)  $\text{CD}_3\text{OD}$  in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  bei  $-40^\circ\text{C}$  lieferte **3h** ( $\delta = 2.23$ ;  $\text{CH}_3$ ) und **D<sub>4</sub>-11h** ( $\delta = 1.35$ ;  $\text{CH}_3$ ) im Verhältnis 18:82.

Ozonisierung eines Gemisches von 52 mg (0.5 mmol) **1i** und 120 mg (3.3 mmol)  $\text{CD}_3\text{OD}$  in 0.3 ml  $\text{CDCl}_3$  bei  $-40^\circ\text{C}$  führte zu **3i** ( $\delta = 2.17$ ) und **D<sub>4</sub>-11i** ( $\delta = 1.41$ ) im Verhältnis 35:65.

**Ozonisierung von 2-Methoxypropen im Beisein von 2,3-Butandion:** Eine Lösung von 51 mg (0.7 mmol) 2-Methoxypropen und 59 mg (0.7 mmol) 2,3-Butandion in 10 ml Pentan wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 0.7 mmol Ozon behandelt und bei Raumtemp. i. Vak. eingengt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse des Konzentrates zeigte die Anwesenheit von **7b** ( $\delta = 2.23$ ; 39%)<sup>6</sup>, **8b** ( $\delta = 2.12$  und 5.73; 22%) und **9b** ( $\delta = 1.53$ ; 5.14 und 5.24; 12%). Durch Flashchromatographie (Säule  $1.2 \times 30$  cm, 20 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 6:1) wurden **8b** (2 mg) und **9b** (4 mg) isoliert und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert.

**Ozonisierung von cis-14 in Pentan:** Eine Lösung von 0.20 g (1.4 mmol) **cis-14** in 10 ml Pentan wurde bis zur Blaufärbung ozonisiert.  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse des Konzentrates: **cis-16** ( $\delta = 0.94$ , 1.63, 1.75; 69%)<sup>6</sup> und **cis-17** ( $\delta = 1.14$ , 1.17, 1.56; 31%).

**Ozonisierung eines 9:1-Gemisches von cis- und trans-14 auf Polyethylen:** Es wurden 1.8 g (13.0 mmol) **14** auf 120 g Polyethylen 3 h ozonisiert. Nach der  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse des flüssigen Konzentrates (2.5 g) waren **cis-16** ( $\delta = 2.33$ ; 56%)<sup>6</sup>, **trans-16** ( $\delta = 2.53$ ; 9%) und **cis-17** ( $\delta = 1.56$ ; 31%) entstanden. Durch Flashchromatographie (Säule  $4 \times 50$  cm, 120 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 95:5) wurden 1.07 g (44%) **cis-16**, 0.12 g (5%) **trans-16** und 0.56 g (23%) **cis-17** isoliert.

**cis-1-Acetyl-4,5,6-trimethyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (16):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.94$  (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H),

1.20 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.75 (qd,  $J = 7.0$  und 4.2 Hz, 1H), 2.18 (qd,  $J = 7.1$  und 4.2 Hz, 1H), 2.33 (s, 3H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 13.02$ , 13.12, 16.70, 27.95, 46.90, 49.03, 111.29, 113.66, 197.43.

**trans-1-Acetyl-4,5,6-trimethyl-2,3,7-trioxabicyclo[2.2.1]heptan (16):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.84$  (d,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 0.92 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 1.61 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.57 (quint.,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 2.83 (quint.,  $J = 7.5$  Hz, 1H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 10.66$ , 11.58, 12.43, 28.13, 42.62, 111.66, 114.07, 197.31.

**cis-1,3,4,5-Tetramethyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan-2-on (17):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.14$  (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H), 1.17 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 1.56 (s, 6H), 1.95 (dq,  $J = 10.4$  und 6.7 Hz, 1H), 2.67 (dq,  $J = 10.4$  und 6.8 Hz, 1H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 11.50$ , 13.95, 14.92, 18.61, 42.62, 49.22, 105.63, 111.27, 201.32.

**2,4-Dinitrophenylhydrazon von 17:** Eine Lösung von 150 mg (0.81 mmol) **17** in 1.5 ml Ethanol wurde zu einem Gemisch aus 0.46 g (2.3 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 2.5 ml konz. Schwefelsäure und 4 ml Wasser gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert, wobei 110 mg (37%) des Derivates erhalten wurden: Gelbe Kristalle, Schmp.  $167-168^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.12$  (d,  $J = 7.3$  Hz, 3H), 1.38 (d,  $J = 7.4$  Hz, 3H), 1.62 (s, 3H), 1.84 (s, 3H), 2.04 (qd,  $J = 7.3$  und 2.6 Hz, 1H), 2.53 (qd,  $J = 7.4$  und 2.6 Hz, 1H), 7.91 (d,  $J = 9.6$  Hz, 1H), 8.33 (dd,  $J = 9.6$  und 2.6 Hz, 1H), 9.12 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 11.13 (s, 1H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_7$  (366.3) Ber. C 49.18 H 4.95 N 15.30

Gef. C 49.11 H 4.91 N 15.30

**Ozonisierung eines 9:1-Gemisches von cis- und trans-14 in Pentan:** Eine Lösung von 1.0 g (7.2 mmol) **14** in 30 ml Pentan wurde bis zur Blaufärbung ozonisiert und i. Vak. bei Raumtemp. eingengt.  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse des Konzentrates (1.35 g): **cis-16** (51%)<sup>6</sup>, **trans-16** (10%) und **cis-17** (35%).

**Thermischer Zerfall von 16 und 17:** Das Konzentrat aus dem obigen Versuch wurde bei Raumtemp. 8 d stehengelassen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von **21** ( $\delta = 1.86$ ; 71%)<sup>6</sup>, **25** ( $\delta = 1.30$ ; 4%), Essigsäureanhydrid ( $\delta = 2.23$ ; 14%) und Essigsäure ( $\delta = 2.07$ ; 11%). Das Rohgemisch wurde bei Raumtemp. 1 h auf  $10^{-3}$  Torr evakuiert. Aus dem Rückstand wurden durch Flashchromatographie (Säule  $2.5 \times 50$  cm, 80 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 2.3:1) 0.62 g (46%) eines 72:28-Gemisches zweier Isomerer von **21** isoliert.

**5-Acetoxytetrahydro-3,4,5-trimethylfuran-2-on (21):** Farblose Flüssigkeit.

**Isomer 1 (Anteil 72%):**  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.17$  (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.24 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.86 (s, 3H), 2.06 (s, 3H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 11.78$ , 13.48, 21.76, 23.05, 40.50, 49.43, 107.62, 168.47, 177.51. — EI/MS:  $m/z$  (%) = 127 (**21**) [ $\text{M} - \text{CH}_3\text{COO}$ ]<sup>+</sup>, 43 (100) [ $\text{CH}_3\text{CO}$ ]<sup>+</sup>. — GC- $t_R$  = 20.50 min (Glassäule,  $0.3 \times 300$  cm, 5% Nitrilsilikonöl XE 50 auf Chromosorb G).

**Isomer 2 (Anteil 28%):**  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.19$  (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.32 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.67 (s, 3H), 2.06 (s, 3H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 14.22$ , 14.79, 20.70, 21.98, 42.84, 45.50, 110.23, 168.76, 176.05. — EI/MS:  $m/z$  (%) = 127 (29) [ $\text{M} - \text{CH}_3\text{COO}$ ]<sup>+</sup>, 43 (100) [ $\text{CH}_3\text{CO}$ ]<sup>+</sup>. — GC- $t_R$  = 19.74 min.

**Reduktion von 16 und 17:** Die vorstehend beschriebene Ozonisierung wurde wiederholt und die Pentanlösung sofort nach Beendigung der Ozonbehandlung mit 2.0 g (7.6 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Nach 18 h wurde i. Vak. eingengt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Konzentrates zeigte im Bereich von aliphatischen Grup-



pen nur die Signale des Triketons **18**. Durch Flashchromatographie (Säule  $2 \times 100$  cm, 120 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 4:1) wurden zwei Isomere von **18** isoliert, die stereochemisch nicht zugeordnet wurden.

#### 4,5-Dimethyl-2,3,6-heptantrion (**18**)

**Isomer 1**: Gelbe Flüssigkeit; Ausb. 610 mg (50%). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.07$  (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.23 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.90 (dq,  $J = 9.9$  und 7.5 Hz, 1H), 3.37 (dq,  $J = 9.9$  und 7.1 Hz, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 13.86, 14.00, 23.86, 27.71, 39.80, 51.57, 197.61, 202.14, 211.16$ . — EI/MS:  $m/z$  (%) = 127 (5)  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}]^+$ , 43 (100)  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ . — GC- $t_R = 12.98$  min (Glassäule,  $0.3 \times 300$  cm, 5% Nitrilsilikonöl XE 50 auf Chromosorb G).

**Isomer 2**: Gelbe Flüssigkeit; Ausb. 57 mg (5%). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.07$  (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.20 (d,  $J = 7.4$  Hz, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.99 (dq,  $J = 7.4$  und 6.0 Hz, 1H), 3.56 (dq,  $J = 7.0$  und 6.0 Hz, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 13.32, 13.41, 23.82, 28.33, 38.49, 50.86, 198.14, 201.37, 211.13$ . — EI/MS:  $m/z$  (%) = 127 (3)  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}]^+$ , 43 (100)  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ . — GC- $t_R = 13.28$  min.

**Thermische Zersetzung von 21**: In einem 10-ml-Kölbchen wurden 0.20 g (1.1 mmol) **21** ca. 1 min in ein Ölbad von  $140^\circ\text{C}$  getaucht. Aus dem erkalteten Gemisch wurde durch HPLC (Säule  $3.2 \times 12$  cm, Lichrosorb Si 60; Pentan/Diethylether 3:1) 95 mg (70%) **25** isoliert. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.30$  (d,  $J = 7.6$  Hz, 3H), 1.67 (m, 3H), 1.92–1.94 (m, 3H), 3.03–3.07 (m, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 9.21, 10.92, 14.10, 42.50, 112.65, 144.79, 179.84$ . — EI/MS:  $m/z$  (%) = 126 (39)  $\text{M}^+$ , 98 (10)  $[\text{M} - \text{CO}]^+$ , 83 (100).

**Umsetzung von 21 mit Methanol**: Ein Gemisch von 0.20 g (1.1 mmol) **21**, 1 Tropfen konz. Schwefelsäure und 5 ml Methanol wurde bei Raumtemp. ca. 12 h stehengelassen. Es wurde bei Raumtemp./18 Torr eingengt und aus dem Konzentrat (0.17 g) durch HPLC (Bedingungen wie vorstehend) **26** (80 mg; 47%) und **27** (20 mg; 12%) isoliert.

**Tetrahydro-3,4,5-trimethyl-5-methoxyfuran-2-on (26)**: Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.09$  (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 1.20 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.54 (s, 3H), 1.91 (dq,  $J = 11.6$  und 6.8 Hz, 1H), 2.47 (dq,  $J = 11.6$  und 7.1 Hz, 1H), 3.35 (s, 3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 11.38, 13.05, 19.38, 40.84, 49.23, 50.20, 107.77, 172.82$ .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$  (158.2) Ber. C 60.74 H 8.92 Gef. C 60.61 H 8.94

**2,3-Dimethyl-4-oxopentansäure-methylester (27)**: Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.10$  (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 1.16 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 2.73–2.92 (m, 2H), 3.65 (s, 3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 13.30, 13.90, 28.47, 41.00, 48.75, 51.69, 176.17, 211.02$ . — CI/MS:  $m/z$  (%) = 159 (80)  $[\text{M} + 1]^+$ , 127 (100)  $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$ .

**Ozonisierung von 29 auf Polyethylen und Isolierung von endo-30**: Es wurden 1.0 g (7.2 mmol) **29**<sup>18)</sup> auf 80 g Polyethylen 2 h ozonisiert. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Konzentrates (1.4 g) zeigte die Anwesenheit von *endo*-**30** ( $\delta = 0.97$ ; 57%)<sup>6)</sup>, *exo*-**30** ( $\delta = 0.87$ ; 33%), **32** ( $\delta = 1.21$ ; 5%) und Essigsäureanhydrid ( $\delta = 2.23$ ; 5%). Durch Flashchromatographie (Säule  $2.5 \times 50$  cm, 80 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 9:1) wurden 0.84 g (62%) eines Gemisches von *endo*-**30** und *exo*-**30** isoliert. Nochmalige Chromatographie dieses Gemisches (Säule wie zuvor, Pentan/Diethylether 99:1) ergab 180 mg reines *endo*-**30**.

**endo-1-Acetyl-2,5-dimethyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (endo-30)**: Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.97$  (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H), 1.39–1.46 (m, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.66–2.02 (m, 2H), 2.28 (s, 3H), 2.31–2.48 (m, 2H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 14.12, 20.67, 23.02, 25.45, 29.48, 30.07, 108.67, 111.38, 200.79$ .

**exo-1-Acetyl-2,5-dimethyl-6,7,8-trioxabicyclo[3.2.1]octan (exo-30)**:  $^1\text{H-NMR}$  (Daten ermittelt an einem Gemisch mit *endo*-**30**):  $\delta = 0.87$  (d), 1.53 (s), 2.29 (s).

**Ozonisierung von 29 in Pentan**: Eine Lösung von 1.0 g (7.2 mmol) **29** in 50 ml Pentan wurde bis zur Blaufärbung ozonisiert.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Konzentrates (1.35 g): *endo*-**30** (58%)<sup>6)</sup>, *exo*-**30** (31%), **31** (5%) und Essigsäureanhydrid (6%).

**Thermischer Zerfall von 30 und Isolierung von 32**: Das Konzentrat aus vorstehendem Versuch wurde 5 d bei Raumtemp. stehengelassen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von **32** ( $\delta = 2.16$ ; 50%)<sup>6)</sup>, Essigsäureanhydrid ( $\delta = 2.23$ ; 47%) und Essigsäure ( $\delta = 2.11$ ; 3%). Das Rohprodukt wurde bei Raumtemp./ $10^{-3}$  Torr evakuiert. Der Rückstand (0.97 g; 99%) bestand aus **32**.

**2-Methyl-5-oxohexansäureanhydrid (32)**: Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.21$  (d,  $J = 7.1$  Hz, 6H), 1.73–1.98 (m, 4H), 2.16 (s, 6H), 2.43–2.56 (m, 6H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 16.99, 27.23, 29.91, 38.55, 40.99, 181.85, 207.92$ .

**Umsetzung von 32 mit Methanol**: Ein Gemisch von 0.30 g (1.1 mmol) **32**, 1 Tropfen konz. Schwefelsäure und 2 ml Methanol wurde bei Raumtemp. 18 h stehengelassen. Aus dem Konzentrat (0.36 g) wurden durch Flashchromatographie (Säule  $2.5 \times 50$  cm, 80 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 2.3:1) 0.29 g (82%) **33** isoliert.

**2-Methyl-5-oxohexansäure-methylester (33)**: Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.17$  (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.70–1.98 (m, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.47 (m, 3H), 3.68 (s, 3H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 17.14, 27.50, 29.87, 38.71, 41.07, 51.54, 176.51, 207.74$ . — EI/MS:  $m/z$  (%) = 158 (1)  $\text{M}^+$ , 127 (25)  $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$ , 126 (43)  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}]^+$ , 43 (100)  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$  (158.2) Ber. C 60.74 H 8.92 Gef. C 60.39 H 8.68

**Reduktion von Ozonid 30**: Eine Lösung von 1.0 g (7.2 mmol) **29** in 40 ml Pentan wurde bis zur Blaufärbung ozonisiert. Es wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1.8 g (7.9 mmol) Triphenylphosphan versetzt, das Gemisch 20 h bei Raumtemp. belassen und dann bei Raumtemp. i. Vak. eingengt. Aus dem Konzentrat wurden durch Flashchromatographie (Säule  $2.5 \times 50$  cm, 80 g Kieselgel; Pentan/Diethylether 4:1) 0.88 g (71%) **31** isoliert.

**4-Methyl-2,3,7-octantrion (31)**: Gelbe Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.08$  (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H), 1.65–1.89 (m, 2H), 2.13 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.42–2.48 (m, 2H), 3.31–3.38 (m, 1H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 15.65, 24.14, 25.99, 29.81, 37.66, 40.55, 197.91, 201.77, 207.91$ . — CI/MS:  $m/z$  (%) = 171 (9)  $[\text{M} + 1]^+$ .

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 78-94-4 / **1b**: 814-78-8 / **1c**: 35373-26-3 / **1d**: 625-33-2 / **1e**: 141-79-7 / **1f**: 684-94-6 / **1g**: 107-86-8 / **1h**: 1115-11-3 / **1i**: 13153-14-5 / **3d**: 75-07-0 / **3e**: 67-64-1 / **3g**: 50-00-0 / **4a**: 78-98-8 / **4b**: 431-03-8 / **4c**: 4388-88-9 / **6d**: 131250-91-4 / **6e**: 118685-85-1 / **6f**: 131273-54-6 / **6g**: 131250-97-0 / **7a**: 2258-42-6 / **7b**: 108-24-7 / **7c**: 1538-75-6 / **8a**: 131250-89-0 / **8b**: 628-51-3 / **8c**: 56741-14-1 / **8d**: 131251-01-9 / **8e**: 131250-95-8 / **8f**: 32786-47-3 / *rac*-**9a**: 118112-40-6 / *meso*-**9a**: 118112-41-7 / **9b**: 131250-90-3 / **9d**: 131250-92-5 / *meso*-**9g**: 131250-98-1 / *rac*-**9g**: 131250-99-2 / ( $\pm$ )-*cis*-**10d**: 131250-93-6 / ( $\pm$ )-*trans*-**10d**: 131251-13-3 / **10e**: 131250-94-7 / **10f**: 131250-96-9 / **10g**: 131251-00-8 / **11a**: 10027-72-2 / **D<sub>4</sub>**-**11d**: 131251-02-0 / **D<sub>4</sub>**-**11e**: 118608-51-8 / **11f**: 10027-74-4 / *cis*-**14**: 111690-89-2 / *trans*-**14**: 34103-90-7 / **16**: 131251-03-1 / **17**: 131251-04-2 / **17** (2,4-Dinitrophenylhydrazon): 131251-05-3 / (*R*\*,*R*\*)-**18**: 131251-06-4 / (*R*\*,*S*\*)-**18**: 131251-07-5 / **21**: 131273-42-2 / **25**: 95326-09-3 / **26**: 131251-08-6 / **27**: 35140-52-4 / **29**: 20030-29-9 / *endo*-**30**: 131251-09-7 / *exo*-**30**: 131251-10-0 / **31**: 131251-12-2 / **32**: 131251-11-1 / **33**: 38872-30-9 / 2,2-Dimethyl-1-(2-*tert*-butyl-2-oxiranyl)-1-propanon: 56858-15-2 / 3-Methyl-2,4-hexadien: 28823-42-9

- <sup>1)</sup> P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry*, Bd. 1, S. 153ff., Academic Press, New York 1978.
- <sup>2)</sup> R. Criegee, S. S. Bath, B. v. Bornhaupt, *Chem. Ber.* **93** (1960) 2891.
- <sup>3)</sup> Y. Yamamoto, E. Niki, Y. Kamiya, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 250.
- <sup>4)</sup> R. Criegee, R. de Bruyn, G. Löhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **583** (1953) 19.
- <sup>5)</sup> K. Griesbaum, R. Greinert, *Chem. Ber.* **123** (1990) 391, und dort zitierte weitere Beispiele.
- <sup>6)</sup> Relative molare Anteile am Rohprodukt gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Analyse.
- <sup>7)</sup> R. Wegscheider, E. Späth, *Monatsh. Chem.* **30** (1909) 825.
- <sup>8)</sup> K. Griesbaum, W. Volpp, R. Greinert, H.-J. Greunig, J. Schmid, H. Henke, *J. Org. Chem.* **54** (1989), 383.
- <sup>9)</sup> F. Hock, unveröffentlichte Resultate.
- <sup>10)</sup> R. Criegee, A. Banciu, H. Keul, *Chem. Ber.* **108** (1975) 1642.
- <sup>11)</sup> *Methoden der organischen Chemie*, (Houben-Weyl), Bd. E 13/1, S. 664ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1988.
- <sup>12)</sup> K. Griesbaum, W. Volpp, T. S. Huh, I. C. Jung, *Chem. Ber.* **122** (1989) 941.
- <sup>13)</sup> W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
- <sup>14)</sup> K. Griesbaum, W. Volpp, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1795.
- <sup>15)</sup> Durchgeführt nach einer allgemeinen Vorschrift: H. O. House, A. V. Prabhu, W. V. Phillips, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1209.
- <sup>16)</sup> A. Colonge, K. Mostavi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6** (1939) 335.
- <sup>17)</sup> I. V. Machinskaya, V. A. Barkhash, V. I. Molchanov, *Zhur. Obsch. Khim.* **23** (1953) 756.
- <sup>18)</sup> P. A. Wehrli, R. I. Fryer, F. Pigott, G. Silverman, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2340.

[334/90]