

# Synthese von 1,2-Dioxolanen durch Ozonolyse 1,1-disubstituierter nichtaktivierter Olefine

Ralf Reiser, Rolf-Günter Seeboth, Carsten Süling, Gabriele Wagner, Jinkai Wang und Gerhard Schröder\*

Institut für Organische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe,  
Richard-Willstätter-Allee 2, W-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 30. Juli 1991

**Key Words:** Ozonolysis / Alkylidenecycloalkanes / Carbonyl oxides / 1,2-Dioxolanes / 1,2,4-Trioxolanes

## Synthesis of 1,2-Dioxolanes by Ozonolysis of 1,1-Disubstituted Nonactivated Olefins

Ozonolyses of the cyclopropyl-substituted olefins **2a**, **2b**, and **2c** do not produce the carbonyl oxides **1a**, **1b**, and **1c** but formaldehyde oxide (**1d**); **1d** can be trapped by the starting olefin and provides the 1,2-dioxolanes **6a**, **6b**, and **6c**, respec-

tively, in ca. 10% yield. Other dioxolanes and normal ozonides may be obtained by the addition of olefins or aldehydes to solutions of the primary ozonides of **2a** and **2b**.

Der Mechanismus der Ozonolyse von Olefinen in seiner von Criegee<sup>[1]</sup> aufgestellten und von Bailey<sup>[2]</sup> und Kuczkowski<sup>[3]</sup> verfeinerten Form wird heute allgemein anerkannt, auch wenn es bisher nicht gelungen ist, das Auftreten der zentralen Zwischenstufe, des Carbonyloxids, während einer Ozonolyse direkt spektroskopisch nachzuweisen. Hingegen sind einige Carbonyloxide in Inertgasmatrices spektroskopisch untersucht worden<sup>[4]</sup>. UV/Vis-Spektren von Diarylketonoxiden, die durch Photooxidation der entsprechenden Diazo-Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln erhalten wurden<sup>[5]</sup>, zeigen, daß die Stabilität von Carbonyloxiden durch geeignete Substituenten hinreichend erhöht werden kann, so daß auch unter Ozonolyse-Bedingungen ein spektroskopischer Nachweis prinzipiell möglich sein sollte.

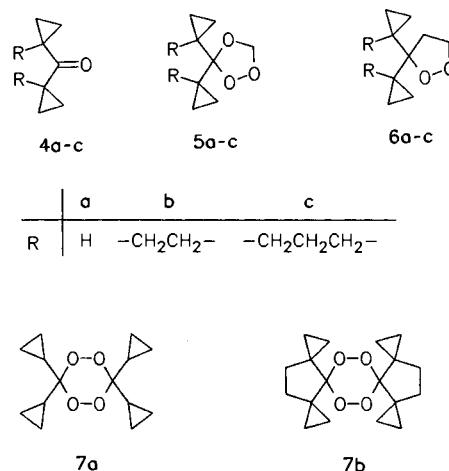
Die Beschreibung der Carbonyloxide als polare Di-radikale<sup>[6]</sup> oder als Zwitterionen<sup>[7]</sup> legt nahe, daß Substituenten, die positive Ladungen in  $\alpha$ -Stellung stabilisieren, auch die Lebensdauer von Carbonyloxiden vergrößern soll-

ten. Geeignet erscheinen neben Aryl-Substituenten auch Cyclopropyl-Reste, insbesondere dann, wenn letztere in bisektischer Konformation fixiert sind<sup>[8]</sup>.

Als geeignete Systeme interessieren deshalb die Carbonyloxide **1a**, **1b** und **1c**, die aus den Olefinen **2a**, **2b** und **2c** zugänglich sein sollten<sup>[9]</sup>.

Die Olefine werden in Methanol und in *n*-Pentan ozonisiert.

Die Ozonolyse von **2a** in Methanol liefert neben 41% Dicyclopropylketon (**4a**) und 9% Ozonid **5a** nur 4% des erwarteten Etherhydroperoxids **3a**, dafür aber 12% Methoxymethylhydroperoxid (**3d**), dessen Bildung durch Addition von Methanol an Formaldehyd-O-oxid (**1d**) erklärt werden kann.



Bei den Ozonolysen der Olefine **2b** und **2c** in Methanol läßt sich die Bildung der Carbonyloxide **1b** und **1c** nicht nachweisen. Die Etherhydroperoxide **3b** und **3c** werden nicht gefunden; stattdessen bilden sich ausschließlich die Ketone **4b** und **4c** sowie Methoxymethylhydroperoxid (**3d**). Etherhydroperoxid **3d** und Keton **4b** entstehen dabei im Verhältnis 1:1, **3d** und Keton **4c** im Verhältnis 1:1.5.

Ozonolysen in Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  liefern nicht nur als Hauptprodukte die Ketone **4a–c** sowie die Normal-Ozonide (1,2,4-Trioxolane) **5a**, **5b** und **5c**, sondern auch die 1,2-Dioxolane **6a**, **6b** und **6c** (Ausb. s. Tab. 1). Weiterhin werden die Tetroxane **7a** und **7b** in geringen Anteilen gefunden.

Tab. 1. Produkte und Ausbeuten der Ozonolysen

Edukt	Temperatur [°C]	Produkte (Ausbeuten in %)	Lösungsmittel
<b>2a</b>	$-78$	<b>4a</b> (73), <b>5a</b> (9), <b>6a</b> (7), <b>7a</b> (5)	Pentan
<b>2a</b>	$-116$	<b>4a</b> (56), <b>5a</b> (31), <b>7a</b> (12.5)	Pentan <sup>[a]</sup>
<b>2b</b>	$-78$	<b>4b</b> (68), <b>5b</b> (6), <b>6b</b> (18), <b>7b</b> (4)	Pentan
<b>2b</b>	$-116$	<b>4b</b> (79), <b>5b</b> (8), <b>7b</b> (3)	Pentan <sup>[a]</sup>
<b>2c</b>	$-78$	<b>4c</b> (25), <b>5c</b> (73), <b>6c</b> (2)	Pentan <sup>[a]</sup>
<b>2c</b>	$-78$	<b>4c</b> (72), <b>5c</b> (2), <b>6c</b> (10)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

<sup>[a]</sup> Produktverhältnis aus Rohprodukt-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

Offensichtlich werden die Cyclopropyl-substituierten Carbonyloxide nur in geringen Anteilen gebildet (s. auch Experimenteller Teil).

Die Olefine **2a–c** sind die ersten nichtaktivierten Olefine, die bei der Ozonolyse 1,2-Dioxolane bilden.

Die Dioxolan-Bildung verläuft so wie bei der Ozonolyse aktiverter Olefine, z.B. Enolethern<sup>[10]</sup>, Vinylacetat<sup>[11]</sup> oder Ketendimethylacetal<sup>[11]</sup>. Dieser Ablauf kann durch zwei zusätzliche Experimente belegt werden:

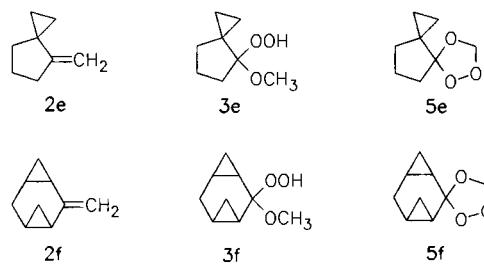
Führt man die Ozonolyse von **2a** und **2b** bei  $-116^{\circ}\text{C}$  durch, so wird der Zerfall des Primär-Ozonides so weit verzögert, daß bei dem ersten Auftreten von Formaldehyd-O-oxid (**1d**) kein Ausgangsolefin mehr vorliegt. 1,2-Dioxolane bilden sich jetzt nicht.

Führt man die Ozonolyse von Olefin **2a** bei  $-116^{\circ}\text{C}$  durch, vertreibt das überschüssige Ozon und gibt anschließend eine vorgekühlte Lösung eines anderen Olefins, z.B. **2b**, zu, so findet man nach dem Aufwärmen das Dioxolan **6b** in einer Ausbeute von 23% (s. Experimenteller Teil), nicht aber das Dioxolan **6a**.

Das Verhalten der untersuchten Olefine (1,2-Dioxolan-Bildung, bevorzugte Spaltungsrichtung der Primär-Ozonide unter Bildung des weniger substituierten Carbonyloxides **1d** und der Ketone) während der Ozonolyse ist ungewöhnlich, obwohl Beispiele für eine unerwartete Spaltung aus der Literatur bekannt sind<sup>[13]</sup>. Wahrscheinlich ist die zunächst erwartete Bildung der höhersubstituierten Carbonyloxide **1a–c** aufgrund der sterischen Behinderung, die durch die beiden Spiro-verknüpften Dreiringe verursacht wird, wenig begünstigt. Zwei experimentelle Befunde sprechen dafür:

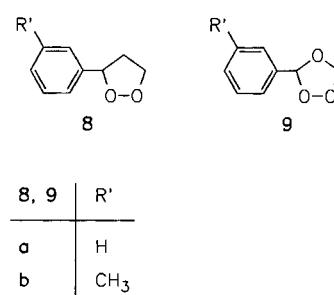
4-Methylenspiro[2.4]heptan (**2e**) mit nur einem Dreiring verhält sich gegenüber Ozon erwartungsgemäß. In Methanol werden die Etherhydroperoxide **3e** und **3f** im Verhältnis 48:1 gebildet. In *n*-Pantan erhält man das Ozonid **5e** in einer Ausbeute von 83%. Es wird kein Dioxolan gefunden.

Verringert man den sterischen Anspruch der Cyclopropyl-Einheit dadurch, daß man sie an ein Cyclohexan-System kondensiert, wie in **2f**, so erhält man nach Ozonolyse in



Methanol lediglich Etherhydroperoxid **3f** und nach Ozonolyse in *n*-Pantan das Ozonid **5f** in nahezu quantitativer Ausbeute.

Die Olefine **2a**, **2b** und **2c** erlauben also, die bei  $-116^{\circ}\text{C}$  stabilen Primär-Ozonide darzustellen. Zu dieser Lösung kann man einen Reaktionspartner geben, mit dem das während des Erwärmens auf Raumtemperatur in situ entstehende Formaldehyd-O-oxid (**1d**) abreagiert. Dieser kann auch gegen Ozon empfindlich sein, z. B. ein Olefin. Bisherige Untersuchungen von Kuczkowski<sup>[10]</sup> und Nojima<sup>[12]</sup> sind auf Edukte angewiesen, die gegen Ozon inert sind (Ketone, Aldehyde, Schiff-Basen). So findet man, daß **1d** mit Styrol in 15proz. Ausbeute 3-Phenyl-1,2-dioxolan (**8a**)<sup>[13]</sup> ergibt.



Nachträgliche Zugabe von Benzaldehyd zu einer Lösung des Primär-Ozonids von **2b** ergibt das Abfangprodukt 3-Phenyl-1,2,4-trioxolan (**9a**)<sup>[14]</sup> in 32proz. Ausbeute.

Styrol und Benzaldehyd sind unter den verwendeten Bedingungen ( $-116^{\circ}\text{C}$ , *n*-Pantan) nur schlecht löslich. Erhöht man aber die Löslichkeit der verwendeten Edukte durch Einführung einer Methyl-Gruppe in *meta*-Position, so erhält man erheblich größere Ausbeuten an Abfangprodukt. 3-(3-Methylphenyl)-1,2-dioxolan (**8b**) kann in 45proz. Ausbeute, 3-(3-Methylphenyl)-1,2,4-trioxolan (**9b**) in 67proz. Ausbeute isoliert werden.

## Experimenteller Teil

Schmp. (nicht korrigiert): Schmelzpunktsapparat Büchi 530. — <sup>1</sup>H-NMR: Bruker AM 400 und WM 250; in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als innerem Standard. — MS: Finnigan MAT MS 70. — Elementaranalysen: Analytische Laboratorien, W-5250 Engelskirchen.

Die säulenchromatographischen Trennungen wurden nach dem Verfahren von Still<sup>[15]</sup> durchgeführt.

Alle bisher nicht in der Literatur beschriebenen Substanzen mit Ausnahme der Etherhydroperoxide **3a**, **3e** und **3f** wurden vollständig charakterisiert. Als Kühlbäder für die Ozonolysen wurden Methanol/Trockeneis ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) oder Ether/flüssiger Stickstoff ( $-116^{\circ}\text{C}$ ) verwendet.

Die Ozonolysen wurden mit einem Ozon-Generator der Fa. Fischer, Bad Godesberg, durchgeführt. Als Ozonolyse-Gefäße wurden Kühlfallen in Reagenzglasgröße verwendet. Für die Afsangsexperimente (Zugabe vorgekühlter Reagenzlösungen zu einer tiefgekühlten Lösung eines Primär-Ozonids) wurden Kühlfallen mit seitlichem Zusatzgefäß verwendet. Die Arbeitsweise ist ähnlich der in der Literatur<sup>[16]</sup> beschriebenen Prozedur. Durch die tiefgekühlte Lösung des Olefins wird ein vorgekühlter Ozon-Strom bis zur Blaufärbung geleitet. Dann wird überschüssiges Ozon durch einen vorgekühlten Stickstoff-Strom vertrieben, bis feuchtes Kaliumiodid-Stärke-Papier nicht mehr geblätzt wird. Bei den Ozonolysen wird dann auf Raumtemperatur erwärmt; bei den Afsangsexperimenten wird die Lösung des Afsangreagenses in das seitliche Zusatzgefäß pipettiert. Man wartet den Temperaturausgleich ab (ca. 5 min) und treibt daraufhin die gekühlte Lösung mit einem Überdruck Stickstoff in das Hauptgefäß. Danach lässt man auf Raumtemperatur erwärmen.

Die dargestellten Dioxolane und Ozonide sind nicht explosiv. Die gängigen Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit peroxidierten Verbindungen sollten aber beachtet werden<sup>[17]</sup>.

Die verwendeten Olefine **2a**<sup>[18]</sup>, **2b**<sup>[19]</sup>, **2c**<sup>[20]</sup>, **2e**<sup>[21]</sup> und das Afsangreagenz 3-Methylstyrol<sup>[22]</sup> wurden gemäß Literaturvorschriften synthetisiert.

*Ozonolyse von 1,1-Dicyclopropylethen (2a) in Pentan:* 300 mg (2.78 mmol) **2a** werden in 35 ml trockenem Pentan wie oben beschrieben ozonisiert. Anschließend werden feste polymere Reaktionsprodukte abfiltriert, und das Lösemittel wird vorsichtig im Rotationsverdampfer abdestilliert (Raumtemperatur/ $\geq 250$  mbar). Der Rückstand wird in 2 ml Pentan aufgenommen. Durch Kristallisation bei  $-4^{\circ}\text{C}$  können 17 mg (5%) Tetroxan **7a** als farbloser Feststoff gewonnen werden. Die Mutterlauge wird an Kieselgel chromatographiert [Ether/Pentan (1:10)]. So erhält man neben 223 mg (73%) des literaturbekannten Ketons **4a** noch 40 mg (9%) des Ozonids **5a** und 30 mg (7%) des Dioxolans **6a** als farblose Flüssigkeiten.

*Dicyclopropylketon (4a):*  $^1\text{H-NMR}$ -Daten und IR-Spektrum stimmen mit den Werten der käuflichen Verbindung überein<sup>[23]</sup>.

*3,3-Dicyclopropyl-1,2,4-trioxolan (5a):*  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.53$  (m, 8H), 1.18 (m, 2H), 5.03 (s, 2H).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$  (156.1) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.42 H 7.74  
Molmasse 156 (MS)

*3,3-Dicyclopropyl-1,2-dioxolan (6a):*  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.50$  (m, 8H), 1.00 (m, 2H), 2.38 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 4.07 (t,  $J = 8$  Hz, 2H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$  Ber. 154.0994 Gef. 154.0993 (MS)

Wegen geringer Stabilität wird auf eine Elementaranalyse verzichtet.

*3,3,6,6-Tetracyclopropyl-1,2,4,5-tetroxan (7a):* Schmp.:  $85^{\circ}\text{C}$  (Pentan). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.3 - 1.0$  (m, 16H), 1.2 – 1.6 (m, 4H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (252.3) Ber. C 66.66 H 7.99 Gef. C 66.68 H 8.24  
Molmasse 252 (ebullioskopisch)

*Ozonolyse von 2a in Methanol/CDCl<sub>3</sub>:* 20 mg (0.18 mmol) **2a** werden im NMR-Röhrchen in Methanol/CDCl<sub>3</sub> (1:1) bei  $-50^{\circ}\text{C}$  erschöpfend ozonisiert. Nach Entfernen des überschüssigen Ozons wird die Reaktionsmischung sofort bei  $-50^{\circ}\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Man erkennt neben den Signalen von Keton **4a**, Ozonid **5a** und Methoxymethylhydroperoxid (3d)<sup>[10]</sup> weitere Signale, die **3a** zugeordnet werden können, im Verhältnis 41:9:12:4. Ein Massenspektrum des Reaktionsgemisches stützt den Strukturvorschlag für **3a**. Versuche, **3a** durch Chromatographie zu reinigen, scheitern an seiner geringen Stabilität.

*Dicyclopropyl(methoxy)methylhydroperoxid (3a):*  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.5$  (m, 8H), 1.05 (m, 2H), 3.36 (s, 3H), 8.5 (br. s, 1H).

Molmasse 125 [ $\text{M}^+ - \text{OOH}$ ] (MS)

*Ozonolyse von 4-Methylidispiro[2.1.2.2]nonan (2b) in Pentan:* Man ozonisiert 327 mg (2.4 mmol) **2b**, gelöst in 50 ml Pentan, bis zur Blaufärbung. Nach Vertreiben des überschüssigen Ozons und Aufwärmen sowie Abfiltrieren von polymeren Rückständen destilliert man das Lösemittel vorsichtig (s.o.) im Rotationsverdampfer ab. Nimmt man den Rückstand in 2 – 3 ml Pentan auf, so lassen sich 17 mg (4%) Tetroxan **7b** durch Tieftemperaturkristallisation als farbloser Feststoff gewinnen. Die Mutterlauge wird an Kieselgel chromatographiert [Ether/Pentan (1:20)]. So erhält man 29 mg (6%) Ozonid **5b**, 40 mg (18%) Dioxolan **6b** sowie etwa 225 mg Keton **4b** (68%). Die Zusammensetzung des Rohprodukts wird anhand eines  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ermittelt.

*Dispiro[2.1.2.2]nonan-4-on (4b):*  $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Literaturangaben<sup>[19]</sup> überein.

*Trioxa-trispiro-Verbindung 5b:* Farblose Flüssigkeit, Sdp.  $30^{\circ}\text{C}/0.3$  Torr. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.51$  (m, 4H), 0.93 (m, 4H), 1.7 – 1.9 (m, 4H), 4.88 (s, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (182.2) Ber. C 65.92 H 7.74 Gef. C 65.93 H 7.64  
Molmasse 182 (MS)

*Dioxa-trispiro-Verbindung 6b:* Farblose Flüssigkeit, Sdp.  $30^{\circ}\text{C}/0.3$  Torr. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.45$  (m, 4H), 0.58 (m, 2H), 0.92 (m, 2H), 1.78 (s, 4H), 2.28 (t,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 3.95 (t,  $J = 8.3$  Hz, 2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  Ber. 180.1150 Gef. 180.1158 (MS)

Wegen geringer Stabilität wird auf eine Elementaranalyse verzichtet.

*Tetraoxa-hexaspiro-Verbindung 7b:* Farbloser Feststoff, Schmp.  $99^{\circ}\text{C}$  (Pentan). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.47$  (m, 8H), 1.08 (m, 8H), 1.69 (s, 8H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (304.4) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 70.76 H 7.81  
Molmasse 304 (MS)

*Ozonolyse von 2b in Methanol/CDCl<sub>3</sub>:* 20 mg (0.15 mmol) Olefin **2b** werden in einem Gemisch aus je 0.2 ml Methanol und CDCl<sub>3</sub> gelöst und bei  $-50^{\circ}\text{C}$  bis zur ersten Blaufärbung ozonisiert. Es wird analog obiger Beschreibung verfahren. Man findet im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale von Keton **4b**<sup>[19]</sup> sowie von Methoxymethylhydroperoxid (3d)<sup>[10]</sup>, aber keine Signale, die Etherhydroperoxid **3b** zugeordnet werden können. Das könnte daran liegen, daß entweder kein **3b** gebildet wird oder daß die wenig intensiven Signale von denen anderer Verbindungen (**3d**, **4b**) überlagert werden. Die Entstehung geringer Mengen von **2b**, die nach den Ergebnissen der Ozonolyse in Pentan zu erwarten wäre, ist somit nicht völlig ausgeschlossen.

*Ozonolyse von 4-Methylidispiro[2.1.2.3]decan (2c) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:* 332 mg (2.24 mmol) **2c** werden in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ozonisiert. Bei analoger Aufarbeitung wird kein Dimer von Carbynyloxid **1c** gefunden. Nach Chromatographie an Kieselgel [Ether/Pentan (1:20)] werden neben 242 mg (72%) Keton **4c** und 9 mg (2%) Ozonid **5c** noch 22 mg (10%) Dioxolan **6c** isoliert.

*Dispiro[2.1.2.3]-decan-4-on (4c):*  $^1\text{H-NMR}$ -Daten und IR-Spektrum stimmen mit denen einer gemäß Literaturvorschrift<sup>[24]</sup> dargestellten Probe überein.

*Trioxa-trispiro-Verbindung 5c:* Farbloser Feststoff, Schmp.  $64^{\circ}\text{C}$  (Pentan). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.26$  (m, 4H), 0.70 (m, 4H), 1.28 (m, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.96 (m, 2H), 4.99 (s, 2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (196.1) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.16 H 8.11  
Ber. 196.1099 Gef. 196.1092 (MS)

**Dioxa-trispiro-Verbindung 6c:** Farbloser Feststoff, Schmp. 62°C (Pentan). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.08$  (m, 2H), 0.29 (m, 2H), 0.73 (m, 4H), 1.05 (m, 2H), 1.58 (m, 2H), 2.72 (t,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 4.05 (t,  $J = 8.3$  Hz, 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Ber. 194.1307 Gef. 194.1291 (MS)

Wegen geringer Stabilität wird auf eine Elementaranalyse verzichtet.

**Ozonolyse von 2c in Methanol/CDCl<sub>3</sub>:** 20 mg (0.13 mmol) **2c** werden in je 0.2 ml Methanol und CDCl<sub>3</sub> gelöst und bei -50°C erschöpfend ozonisiert. Nach Vertreiben des überschüssigen Ozons wird sofort  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Man findet die Signale von Methoxymethylhydroperoxid (**3d**) und Keton **4c**<sup>[24]</sup> im Verhältnis 2:3, aber keine Signale, die Etherhydroperoxid **3c** zugeordnet werden können.

**Ozonolyse von 4-MethylenSpiro[2.4]heptan (2e) in Pentan:** 500 mg (4.6 mmol) **2e** werden in 95 ml Pentan bei -78°C erschöpfend ozonisiert. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösemittel im Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt, ein farbloses Öl, an Kieselgel chromatographiert [Ether/Pentan (1:10)]. Man erhält so 595 mg (83%) des Ozonids **5e**.

**1,2,4-Trioxadispiro[4.0.2.3]undecan (5e):** Farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.50$  (m, 2H), 0.90 (m, 2H), 1.76 (m, 4H), 2.05 (m, 2H), 4.97 (s, 1H), 5.08 (s, 1H).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$  (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.47 H 7.91 Molmasse 156 (MS)

**Ozonolyse von 2e in CDCl<sub>3</sub>/Methanol:** 20 mg (0.2 mmol) **2e** werden in je 0.2 ml CDCl<sub>3</sub> und Methanol gelöst und bei -50°C erschöpfend ozonisiert. Sofort wird bei -40°C  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Neben **3d**<sup>[10]</sup> findet man nur Signale, die dem Hydroperoxid **3e** zugeordnet werden können. Anhand der Integrale markanter Peaks ermittelt man ein Verhältnis von **3d/3e** = 1:24. Eine chromatographische Reinigung von **3e** scheitert an seiner geringen Stabilität. Folgende  $^1\text{H-NMR}$ -Signale werden **3e** zugeordnet:  $\delta = 0.24$  (m, 1H), 0.50 (m, 1H), 0.74 (m, 1H), 1.01 (m, 1H), 1.48 (m, 1H), 1.80 (m, 5H), 3.35 (s, 3H), 7.8 (br. s, 1H).

**Darstellung von 2-Methylen-syn-tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan (2f):** 4.6 g (12.9 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid<sup>[23]</sup> werden in 40 ml trockenem Ether unter Stickstoff suspendiert. Dazu werden unter Röhren bei Raumtemperatur 14.4 ml (23.04 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium<sup>[23]</sup> in Hexan zugespritzt. Die orangefarbene Lösung wird noch 1 h gerührt, auf 0°C abgekühlt und mit einer Lösung von 500 mg (4.1 mmol) syn-Tricyclo[5.1.0.0<sup>3,5</sup>]octan-2-on<sup>[25]</sup> in 15 ml Ether versetzt. Nach 40 min wird die Kühlung entfernt und 20 min bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann 90 min unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen noch 1 h gerührt. Anschließend werden 30 ml Wasser unter Röhren und Eiskühlung langsam zugetropft. Man trennt die organische Phase ab, extrahiert dreimal mit je 50 ml Pentan, wäscht dreimal mit je 50 ml Wasser und trocknet mit MgSO<sub>4</sub>. Das Lösemittel wird entfernt und das Rohprodukt im Vakuum destilliert (Sdp. 75°C/0.4 Torr). Man erhält 359 mg (73%) **2f** als farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.30$  (m, 2H), 0.63 (m, 2H), 1.17 (m, 2H), 1.58 (m, 2H), 2.2 (m, 2H), 4.85 (s, 2H).

$\text{C}_9\text{H}_{12}$  (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.67 H 10.02 Molmasse 120 (MS)

**Ozonolyse von 2f in Pentan:** 108 mg (0.9 mmol) **2f** werden in 30 ml Pentan bis zur Blaufärbung ozonisiert. Nach Entfernen des überschüssigen Ozons wird das Lösemittel im Rotationsverdampfer

abdestilliert. So erhält man 148 mg (98%) des Ozonids **5f** in analysenreiner Form. Das Ozonid **5f** liegt als Diastereomerengemisch vor. Trennungsversuche der Isomeren, die in diesem Zusammenhang nicht interessieren, führen zur Zersetzung der Substanz.

**Trioxa-spiro-Verbindung 5f:** Farblose, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.30$ –0.66 (m, 4H), 1.24 (m, 4H), 2.12 (m, 2H), 5.28 (s, 2H).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$  (168.2) Ber. C 64.24 H 7.19 Gef. C 64.43 H 7.33 Molmasse 168 (MS)

**Ozonolyse von 2f in Methanol/CDCl<sub>3</sub>:** 20 mg (0.17 mmol) **2f** werden in je 0.2 ml Methanol und CDCl<sub>3</sub> gelöst und bei -50°C erschöpfend ozonisiert. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches findet man neben den Signalen des Ozonids **5f** nur Peaks, die dem Etherhydroperoxid **3f** zugeordnet werden können. Hinweise auf Methoxymethylhydroperoxid (**3d**) liegen nicht vor. Ein Massenspektrum der Reaktionsmischung zeigt einen intensiven Peak bei  $m/z = 137$ , entsprechend  $[\text{M}^+ - \text{OOH}]$ . Verwendet man CD<sub>3</sub>OD statt CH<sub>3</sub>OH als Lösemittel, so findet man im Massenspektrum einen Peak bei  $m/z = 140$ , entsprechend  $[\text{M}^+ - \text{OOD}]$ . Eine Isolierung von **3f** durch Chromatographie scheitert unter allen gewählten Bedingungen aufgrund seiner geringen Stabilität.

**Abfangexperimente von Formaldehyd-O-oxid (1d) bei tiefer Temperatur (-116°C)**

**Darstellung von Dioxolan 6b auf unabhängigem Wege:** 100 mg (0.94 mmol) **2a** werden in 10 ml Pentan gelöst und auf -116°C abgekühlt. Es wird wie oben beschrieben verfahren. Als Afsangreagenz werden 124 mg (0.94 mmol) Olefin **2b**, gelöst in 3 ml Pentan, verwendet. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemp. wird das Lösemittel vorsichtig im Rotationsverdampfer eingeengt und von der Reaktionsmischung ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Anhand der Integrale markanter Peaks ermittelt man ein Produktverhältnis von **4a/5a/7a/6b** = 2.5:1:0.2:0.9. Durch Chromatographie an Kieselgel [Ether/Pentan (1:10)] erhält man 32 mg (23%) **6b**. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht dem oben beschriebenen.

**Darstellung von 3-Phenyl-1,2-dioxolan (8a):** 115 mg (0.86 mmol) **2b** werden entsprechend obiger Beschreibung bei -116°C ozonisiert. Als Afsangreagenz werden 89 mg (0.86 mmol) frisch destilliertes Styrol in 10 ml Pentan zugegeben. Das Styrol fällt in Form weißer Flocken aus, löst sich beim Aufwärmen aber schnell. Nach vorsichtigem Entfernen des Lösemittels wird das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert [Ether/Pentan (1:10)]. Man erhält 19 mg (15%) 3-Phenyl-1,2-dioxolan (**8a**). —  $^1\text{H-NMR}$ -Daten und IR-Spektrum stimmen mit den Literaturangaben<sup>[13]</sup> überein.

**Darstellung von 3-(3-Methylphenyl)-1,2-dioxolan (8b):** 118 mg (0.88 mmol) **2b** werden wie oben beschrieben bei -116°C ozonisiert. Als Afsangreagenz werden 102 mg (0.86 mmol) 3-Methylstyrol in 5 ml Pentan zugegeben. Die Lösung bleibt klar. Nach dem Aufwärmen wird das Lösemittel vorsichtig im Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Man erhält 63 mg (45%) **8b**; farblose Flüssigkeit, nicht unzersetzt destillierbar. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.32$  (s, 3H), 2.59 (m, 1H), 3.01 (m, 1H), 4.21 (m, 2H), 5.16 (dd,  $J = 8$  Hz und 6 Hz, 1H), 7.19 (m, 4H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  Ber. 164.0837 Gef. 164.0815 (MS)

Wegen geringer Stabilität wird auf eine Elementaranalyse verzichtet.

**Darstellung von 3-Phenyl-1,2,4-trioxolan (9a):** 120 mg (0.89 mmol) **2b** werden wie oben beschrieben bei -116°C ozonisiert. Als Afsangreagenz werden 94 mg (0.89 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd in 10 ml Pentan zugegeben. Bei der tiefen Temperatur fällt

der Aldehyd in Form weißer Flocken aus, löst sich aber beim Aufwärmen langsam auf. Nach vorsichtigem Entfernen des Lösemittels wird die Rohmischung an Kieselgel chromatographiert [Ether/Pentan [1:3]]. Man erhält 43 mg (32%) **9a**. — <sup>1</sup>H-NMR-Daten und IR-Spektrum stimmen mit den Literaturangaben<sup>[14]</sup> überein.

**Darstellung von 3-(3-Methylphenyl)-1,2,4-trioxolan (9b):** 98 mg (0.73 mmol) **2b** werden bei -116°C nach obiger Beschreibung ozonisiert. Als Afsangreagenz werden 88 mg (0.73 mmol) 3-Methylbenzaldehyd in 5 ml Pentan zugegeben. Der Aldehyd fällt in Form feiner Kristalle aus, löst sich aber beim Aufwärmen schnell. Das Lösemittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand, ein farbloses Öl, an neutralem Aluminiumoxid [Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:2)] chromatographiert. Man erhält 81 mg (67%) **9b**; farblose Flüssigkeit, Sdp. 50°C/0.04 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.40 (s, 3H), 5.28 (s, 1H), 5.38 (s, 1H), 5.98 (s, 1H), 7.26 (m, 4H).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> Ber. 166.0630 Gef. 166.0620 (MS)

Wegen geringer Stabilität wird auf eine Elementaranalyse verzichtet.

#### CAS-Registry-Nummern

**2a:** 822-93-5 / **2b:** 16609-27-1 / **2c:** 51650-05-6 / **2e:** 24308-54-1 / **2f:** 136847-52-4 / **2f** (=O statt =CH<sub>2</sub>): 30889-18-0 / **3e:** 136847-53-5 / **4a:** 1121-37-5 / **4b:** 1004-54-2 / **4c:** 5743-83-9 / **5a:** 136847-54-6 / **5b:** 136847-55-7 / **5c:** 136847-56-8 / **5e:** 136847-57-9 / **5f:** 136847-58-0 / **6a:** 136847-59-1 / **6b:** 136847-60-4 / **6c:** 136862-66-3 / **7a:** 136847-61-5 / **7b:** 136847-62-6 / **8a:** 64884-63-5 / **8b:** 136847-63-7 / **9a:** 23253-30-7 / **9b:** 136847-64-8 / 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO: 620-23-5 / PhCHO: 100-52-7 / 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>: 100-80-1 / PhCH=CH<sub>2</sub>: 100-42-5

<sup>[1]</sup> Zusammenfassung: R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 765–771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 745–752.

<sup>[2]</sup> P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry*, Acad. Press, New York, 1978, Bd. 1, 1982, Bd. 2.

<sup>[3]</sup> R. L. Kuczkowski in *1,3-Dipolar Cycloadditions* (Hrsg.: E. Padwa), Wiley Interscience, New York, 1984, Bd. 2, S. 197–273.

<sup>[4]</sup> Zusammenfassung: W. Sander, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 362–372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 344–354.

<sup>[5]</sup> D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 283–289; N. H. Werstiuk, H. L. Casal, J. C. Scaiano, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2391–2392; H. L. Casal, M. Tanner, N. H. Werstiuk, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4616–4620; R. L. Barcus, L. M. Hadel, L. J. Johnston, M. S.

Platz, T. G. Savino, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3928–3937; Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, M. Itoh, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1942–1946.

<sup>[6]</sup> L. B. Harding, W. A. I. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7180–7188; D. Cremer, T. Schmidt, W. Sander, P. Bischof, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2515–2522.

<sup>[7]</sup> L. A. Hull, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2780–2785; Y. Sawaki, H. Kato und Y. Osaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3832–3837.

<sup>[8]</sup> Y. E. Rhodes, V. G. Di Fate, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7582–7583; A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867–884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809–826.

<sup>[9]</sup> Beispielsweise liefert Methylencyclohexan bei der Ozonolyse Cyclohexanon-O-oxid und Formaldehyd: N. Sonoda, Y. Fujiwara, S. Tsutsumi, *Technol. Rep. Osaka Univ.* **1967**, *17*, 215–220.

<sup>[10]</sup> H. Keul, R. L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5370–5371; H. Keul, H.-S. Choi, R. L. Kuczkowski, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3365–3371.

<sup>[11]</sup> B. J. Wojciechowski, C.-Y. Chiang, R. L. Kuczkowski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1120–1122.

<sup>[12]</sup> M. Mori, M. Nojima, S. Kusabayashi, K. J. McCullough, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1550–1552; M. Mori, T. Sugiyama, M. Nojima, S. Kusabayashi, K. J. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6884–6885; T. Sugimoto, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3690–3692; T. Tabuchi, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 625–627.

<sup>[13]</sup> W. Adam, A. Birke, C. Cádiz, S. Diaz, A. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1154–1158.

<sup>[14]</sup> J. Carles, S. Fliszár, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 1309–1316.

<sup>[15]</sup> W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2924–2925.

<sup>[16]</sup> P. S. Bailey, T. P. Carter Jr., C. M. Fischer, J. A. Thompson, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 1278–1283.

<sup>[17]</sup> M. Dankowski, G. Prescher, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, **1988**, Bd. E13, S. 48–57.

<sup>[18]</sup> S. Nishida, T. Teraji, I. Moritani, E. Tsuda, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3252–3257.

<sup>[19]</sup> J.-M. Conia, J.-C. Limasset, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 1936–1938.

<sup>[20]</sup> S. Sarel, A. Felzenstein, J. Yovell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 859–860.

<sup>[21]</sup> R. Mayer, E. Alder, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 768–772.

<sup>[22]</sup> L. A. Brooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1295–1297; C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, J. H. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 736–738.

<sup>[23]</sup> Fa. Aldrich-Chemie GmbH & Co. KG, W-7924 Steinheim.

<sup>[24]</sup> P. Leviverend, J.-M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 121–125.

<sup>[25]</sup> J. B. Lambert, F. R. Koeng, J. W. Hamersma, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2941–2947.

[292/91]