

Stichwörter: Aromatizität · Fragmentierungen · Ozonolysen · Spiroverbindungen · Übergangszustände

- [1] R. Herges, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 261–283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 255–276.
- [2] T. Fukunaga, T. Mukai, Y. Akasaki, R. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2975–2978.
- [3] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, London, 2. Aufl., **1958**; L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**.
- [4] R. D. Bach, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12758–12765.
- [5] a) R. Reiser, C. Süling, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2493–2501; b) C. Süling, Dissertation, Technische Universität, Karlsruhe, **1992**.
- [6] Unter den gleichen Reaktionsbedingungen bilden sich aus **6** und Tropon sowie in 2-mono- und 2,7-disubstituierten Troponen glatt die entsprechenden Spiroozonide, die durch Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie (ca. –80 °C) eindeutig charakterisierbar sind. Es ist daher plausibel, den Dreiringketonen gegenüber **6** ebenfalls ein dipolarophiles Verhalten zuzusprechen. Die Fragmentierungstemperaturen der Spiroozonide der Tropone liegen im Bereich von ca. –60 bis +50 °C. Die Halbwertszeiten sind informativ: C. Berger, S. Dietrich, U. Dilger, D. Geuenich, H. Helios, R. Herges, P. Kirchmer, H. Röttle, G. Schröder, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1954–1957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1854–1856.
- [7] Das Spiroozonid aus 2,7-Di-*tert*-butyltropon und **6** ist kristallin. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ in CD₃OD bei 25 °C beträgt 35 min. Für eine spontane Fragmentierung ist formal das valenzisomere Norcaradien-derivat erforderlich. Abgestimmt auf die entstehenden ¹H-NMR-Signale von *o*-Di-*tert*-butylbenzol erscheint ein Singulett bei δ = 4,6, das den Methylenprotonen des Halbacetals CD₃OCH₂OD(H) entspricht.^[6b]
- [8] Eine [3+2]-Cycloaddition von **6** und **7** gelingt nur in unpolaren Lösungsmitteln.
- [9] W. Sander, O. L. Chapman, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 402–403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 398–399.
- [10] Wir haben die Spiroozonide 1,2,4-Trioxa-spiro[4.4]non-7-en und 1,2,4-Trioxa-spiro[4.6]undeca-7,9-dien aus Cyclopent-3-en-1-on bzw. Cyclohepta-3,5-dien-1-on und **6** hergestellt. Deren Halbwertszeiten in [D₁₄]Methylcyclohexan betragen bei 98 °C 26 bzw. 23 min. Im ersten Fall bildet sich überwiegend Cyclopent-3-en-1-on, im zweiten liegt ein komplexes Produktgemisch vor. Kohlendioxid und Butadien bzw. Hexa-1,3,5-trien wurden nicht erhalten.
- [11] R. Herges, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *43*, 91–106; die Epoxidierung von Alkenen mit Persäuren ist nach dieser Nomenklatur ebenfalls eine [$\pi^2+\chi^2+\pi^4$]-Reaktion.
- [12] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974–12980.
- [13] J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–221.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [15] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [16] Ein synchroner Mechanismus ist auch nicht zu erwarten, da auch die Edukte keine Symmetrie aufweisen. In diesen sind die Trioxolanringe nicht flach, und die Dreiringbindungen sind nicht gleich lang.
- [17] T. W. Wallace, I. Wardell, K.-D. Li, P. Leeming, A. D. Redhouse, S. R. Challand, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2293–2308.
- [18] P. Caubere, G. Couder, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 3067–3070.
- [19] E. V. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1–13.
- [20] a) G. Wittig, J. Meske-Schüller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *711*, 65–75; b) H. Dürr, G. Scheppers, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *734*, 141–154.
- [21] C. N. Bush, D. E. Applequist, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1076–1079.

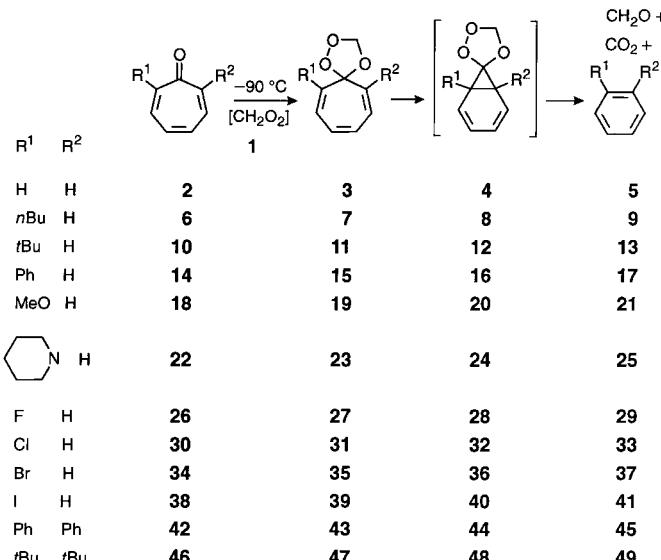
Das thermische Verhalten der Spiroozonide aus Formaldehyd-*O*-oxid und Troponederivaten: eine eingeschränkte Reaktion

Christian Berger, Stefan Dieterich, Ulrich Dilger, Daniel Geuenich, Heike Helios, Rainer Herges,* Peter Kirchmer, Herbert Röttle und Gerhard Schröder*

In memoriam Rudolf Criegee

Spiroozonide aus Cyclopropanon- und Cyclopropenonederivaten zerfallen bereits bei Temperaturen unterhalb von –80 °C zu Alkenen bzw. Alkinen, Kohlendioxid und Formaldehyd.^[1] Grund für den glatten Verlauf der Fragmentierung ist die Stabilisierung des Übergangszustandes durch „eingeschränkte“ Möbius-Aromatizität.^[2, 3] Die Spirogeometrie der Edukte und Übergangszustände steht im Einklang mit den Regeln des stereochemischen Verlaufs von Reaktionen über eingeschränkte Übergangszustände. Wir haben das thermische Verhalten der Spiroozonide aus Troponederivaten und **1** ebenfalls in unsere Untersuchungen über Reaktionen dieses Typs aufgenommen. Die valenzisomeren Spiroozonide mit einer Norcaradienstruktur müssen – analog zu den Cyclopropanonederivaten –^[1] eine spontane Fragmentierung mit einem Produktspektrum aus Kohlendioxid, Formaldehyd und Benzolderivaten eingehen. Die treibende Kraft der Reaktion ist gegenüber der beim Stammsystem durch Bildung des aromatischen Rings erhöht.

Unter ozonfreien Bedingungen^[1, 4] sind die Spiroozonide durch [3+2]-Cycloaddition von Formaldehyd-*O*-oxid **1** und Troponederivaten zugänglich (Schema 1). Die Spiroozonide **3**,



Schema 1. [3+2]-Cycloaddition von **1** und Troponederivaten.

[*] Prof. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. D. Geuenich
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Fax: (+49) 531-391-5388
E-mail: r.herges@tu-bs.de

Prof. Dr. G. Schröder, Dr. C. Berger, Dipl.-Chem. S. Dieterich,
Dr. U. Dilger, H. Helios, Dr. P. Kirchmer, Dr. H. Röttle
Institut für Organische Chemie der Universität
Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-608-4825

7, 11, 15, 19, 23, 27, 31, 35, 39, 43 und 47 aus den Troponenen **2**, **6, 10, 14, 18, 22, 26, 30, 34, 38, 42** bzw. **46** und Formaldehyd-*O*-oxid werden durch Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert. Die ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung der Zerfallskinetik folgt den Literaturangaben^[5] für 1,2,3-Trioxolane. Spiroozonide und 1,2,3-Trioxolane zerfallen nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die quantitative Auswertung relevanter temperaturabhängiger ¹H-NMR-Signale ermöglicht für alle Spiroozonide die Bestimmung der Halbwertszeiten $t_{1/2}$ bei einer gegebenen Temperatur ($t_{1/2}$ variiert zwischen 9 min bei -56°C für **11** und 38 min bei $+72^{\circ}\text{C}$ für **47**). Die kinetischen Zerfallsparameter ΔG^{\ddagger} , ΔH^{\ddagger} , ΔS^{\ddagger} und ΔE_a werden für die Fragmentierung aller Spiroozonide außer **23, 31** und **35** experimentell erfaßt. Die Ergebnisse und die Produktausbeuten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Kinetische Daten und Produktausbeuten des Zerfalls der Spiroozonide aus **1** und Troponederivaten.

| Spiro- ozonid | $t_{1/2}(T)$ [min] ($^{\circ}\text{C}$) | $\Delta G^{\ddagger}(T)$ [kcal · mol ⁻¹] | ΔH^{\ddagger} [kcal · mol ⁻¹] | ΔS^{\ddagger} [cal K ⁻¹ · mol ⁻¹] | ΔE_a [kcal · mol ⁻¹] | Produkt/ Ausb. [%] |
|--------------------------|---|---|--|---|---|----------------------------------|
| 3 ^[a] | 32 (-22) | 19 (257) | 16 | -12 | 16 | 5 / >90 ^[f] |
| 7 ^[a] | 11 (-24) | 18 (245) | 17 | -1 | 18 | 9 / >90 ^[f] |
| 11 ^[a] | 9 (-56) | 16 (222) | 7 | -37 | 8 | 13 / >90 ^[f] |
| 15 ^[a] | 18 (-25) | 18 (253) | 13 | -21 | 13 | 17 / 65 ^[g] |
| 19 ^[a] | 16 (+25) | 22 (294) | 11 | -37 | 11 | 21 / >90 ^[f] |
| 23 ^[a] | 32 (-24) | - ^[e] | - ^[e] | - ^[e] | - ^[e] | 25 / 43 ^[g] |
| 27 ^[a] | 49 (+5) | 21 (278) | 16 | -17 | 17 | 29 ^[h] |
| 31 ^[a] | 34 (-5) | - ^[e] | - ^[e] | - ^[e] | - ^[e] | 33 ^[h] |
| 35 ^[a] | 33 (-15) | - ^[e] | - ^[e] | - ^[e] | - ^[e] | 37 ^[h] |
| 39 ^[a] | 22 (-15) | 19 (248) | 14 | -18 | 15 | 41 ^[h] |
| 43 ^[a] | 35 (+14) | 21 (283) | 14 | -27 | 14 | 45 / 75 ^[g] |
| 47 ^[b] | 35 (+25) | 22 (309) | 23 | 2 | 23 | 49 / 66 ^[g] |
| 47 ^[c] | 34 (+40) | 23 (308) | 19 | -15 | 19 | 49 ^[e] |
| 47 ^[d] | 38 (+72) | 26 (349) | 43 | 49 | 44 | 50 / 60 ^[g] |

[a] Fragmentierung in $[\text{D}_{10}]$ -Diethylether/CD₂Cl₂, 5/1. [b] Fragmentierung in CD₃OD. [c] Fragmentierung in CDCl₃. [d] Fragmentierung in $[\text{D}_{12}]$ -Cyclohexan. [e] Nicht bestimmt. [f] Ausbeute im Rohprodukt. [g] Ausbeute an isoliertem Produkt. [h] Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur Produkt-, keine Eduktsignale.

Die Spiroozonide der Troponederivate gehen bei Erfüllung der strukturellen Voraussetzung eine spontane Fragmentierung ein. Neben den aromatischen Verbindungen **5, 9, 13, 17, 21, 25, 29, 33, 37, 41, 45** und **49** entstehen Kohlendioxid und

Formaldehyd. Kohlendioxid wurde im N₂-Strom durch Trübung einer Bariumhydroxidlösung innerhalb eines angegebenen Temperaturbereichs qualitativ nachgewiesen (siehe *Experimentelles*). Formaldehyd ist im ¹H-NMR-Spektrum nicht nachweisbar. Einen überzeugenden Hinweis auf seine Entstehung gibt die thermische Behandlung des kristallinen Spiroozonids **47** in CD₃OD. Gleichzeitig mit den ¹H-NMR-Signalen von *o*-Di-*tert*-butylbenzol **49** erscheint ein Singulett bei $\delta = 4.6$, das den Methylenprotonen des Halbacetals CD₃OCH₂OD(H) entspricht.

Die spontane Fragmentierung ist ein Beispiel für Reaktionen über eingeschränkte Übergangszustände. Am Spiro-C-Atom werden gleichzeitig zwei Bindungen geknüpft (C=O in CO₂) und gebrochen (C–C-Bindungen im Dreiring). Mit acht an der Reaktion beteiligten Elektronen muß ein eingeschränkter Möbius-Übergangszustand mit Spriogeometrie durchlaufen werden. Die stereoelektronischen Verhältnisse sind in der Spriogeometrie des Edukts vorgebildet; die Reaktion ist daher begünstigt.

Um quantitative Informationen über die Reaktionsschritte zu erhalten, haben wir Dichtefunktionalrechnungen^[6] mit der B3LYP-Kombination^[7, 8] von Funktionalen und dem 6-31G*-Basisatz am Stammsystem durchgeführt (Abb. 1, Tabelle 2).^[9] Danach ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt

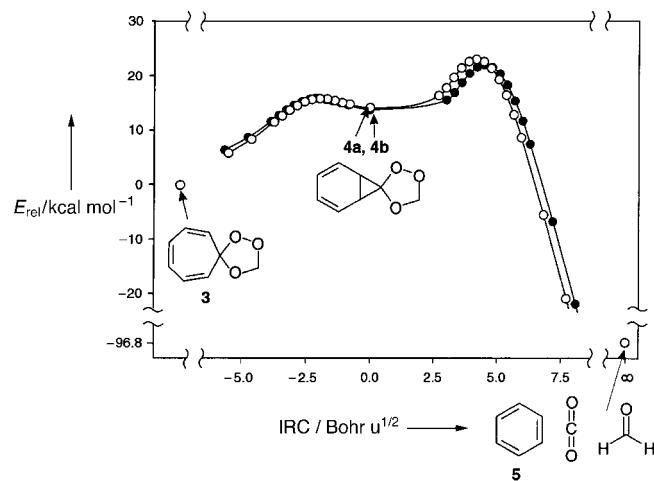


Abb. 1. Auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau berechnete relative Energien E_{rel} im Verlauf der Fragmentierung des Spiroozonids **3** (IRC = intrinsische Reaktionskoordinate). Die IRC-Werte sind bezogen auf die Norcaradien-Zwischenstufen **4a** und **4b**.

Tabelle 2. Durch Dichtefunktional-B3LYP/6-31G*-Rechnungen erhaltene Energien der stationären Punkte (Minima und Übergangszustände) der Fragmentierung des Spiroozonids **3** zu Benzol, Kohlendioxid und Formaldehyd. Absolute (E_{abs}) und Nullpunktenergien (ZPE) in Hartree pro Teilchen, NIMAG = Zahl imaginärer Frequenzen laut Normalkoordinatenanalyse, $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl [cm^{-1}] der imaginären Frequenz, E_{rel} = relative Energie der stationären Punkte bezogen auf das Edukt **3**.

| | 3 | $[3 \rightarrow 4\mathbf{a}]^{\ddagger}$ | 4a | $[4\mathbf{a} \rightarrow \text{Prod.}]^{\ddagger}$ | $[3 \rightarrow 4\mathbf{b}]^{\ddagger}$ | 4b | $[4\mathbf{b} \rightarrow \text{Prod.}]^{\ddagger}$ | Prod. |
|------------------|------------|--|------------|---|--|------------|---|------------|
| E_{abs} | -535.17585 | -535.15072 | -535.15397 | -535.14082 | -535.15073 | -535.15336 | -535.13918 | -535.33007 |
| ZPE | 0.148084 | 0.146351 | 0.147524 | 0.144865 | 0.146455 | 0.147529 | 0.144675 | 0.139171 |
| NIMAG | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| $\tilde{\nu}$ | - | -405 | - | -506 | -399 | - | -512 | - |
| E_{rel} | 0.0 | 14.7 | 13.4 | 20.0 | 14.7 | 13.8 | 20.9 | -102.4 |

der Reaktion nicht die Fragmentierung über einen eingeschränkten Übergangszustand, sondern der elektrocyclische Ringschluß zum Norcaradien.^[10, 11] Interessanterweise weist das Spiroozonid **3** im Unterschied zum Cycloheptatrien und den meisten seiner Derivate einen flachen Siebenring auf.^[12, 13] Für die nictebene Struktur der Norcaradien-Zwischenstufe sind zwei zueinander diastereomere Formen **4a** und **4b** möglich, die beide zu den gleichen Produkten fragmentieren. Die Aktivierungsenthalpie für den elektrocyclischen Ringschluß von **3** zu **4a** und **4b** beträgt in beiden Fällen 14.7 kcal mol⁻¹. Flache Minima lassen sich den Norcaradienen **4a** und **4b** zuordnen, die mit einer Aktivierungsbarriere von 1.3 bzw. 0.9 kcal mol⁻¹ wieder zum Cycloheptatrien isomerisieren oder mit 6.6 bzw. 7.1 kcal mol⁻¹ zu Benzol, Kohlendioxid und Formaldehyd fragmentieren. Abbildung 1 zeigt die relativen Energien der beteiligten Spezies entlang der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC)^[14, 15] der Reaktion.^[16]

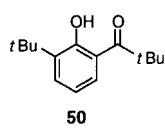
Die auffällige Substituentenabhängigkeit der Aktivierungsparameter ist unter anderem auf sterische Effekte bei der Cycloheptatrien-Norcaradien-Isomerisierung zurückzuführen. Semiempirische PM3-Rechnungen ergaben,^[17] daß das einfach *tert*-Butyl-substituierte Cycloheptatrien **11** stärker gehindert ist als das entsprechende Norcaradien **12**, während die Verhältnisse im zweifach *tert*-Butyl-substituierten System **47** und **48** umgekehrt liegen. Im Norcaradien **48** treten starke sterische Wechselwirkungen zwischen den benachbarten *tert*-Butylgruppen auf. Entsprechend wird im ersten Fall die Aktivierungsbarriere gesenkt und im zweiten erhöht. Die PM3-Rechnungen geben diesen Trend qualitativ richtig wieder (Tabelle 3).

Tabelle 3. PM3-Energien [kcal mol⁻¹] der stationären Punkte (Minima und Übergangszustände ÜZ) der Fragmentierung der Spiroozonide **3**, **11** und **47**.

| Verb. | R ¹ | R ² | Cycloheptatrien- derivat | ÜZ1 | Norcaradien- derivat | ÜZ2 | Produkte |
|-----------|----------------|----------------|-----------------------------|------|-------------------------|------|----------|
| 3 | H | H | 0.0 | 22.7 | 8.1 | 26.0 | -92.7 |
| 11 | <i>t</i> Bu | H | 0.0 | 20.9 | 6.9 | 24.7 | -99.4 |
| 47 | <i>t</i> Bu | <i>t</i> Bu | 0.0 | 26.3 | 21.8 | 40.4 | -88.8 |

Das Reaktionsverhalten von **47** ist lösungsmittelabhängig. In CD₃OD und CDCl₃ bilden sich bei unterschiedlichen Temperaturen *o*-Di-*tert*-butylbenzol **49**, Kohlendioxid und Formaldehyd. In Cyclohexan (80 °C/1 h) sind **49**, **46** und 2-Hydroxy-3-*tert*-butyl-pivalophenon **50** im Verhältnis 1:1.2:2 nachweisbar. In Methylcyclohexan (100 °C/1 h) liegt dieses Verhältnis bei 1.5:1:6. Die maximale Ausbeute an **50** beträgt 60%. Die Entstehung von **50** deuten wir über die isomere Verbindung 2,7-Di-*tert*-butyltrop-*O*-oxid. Im Unterschied zur Thermolyse von **47** wird die des Spiroozonids **27** von der Lösungsmittelpolarität nur schwach beeinflußt.

Es ist interessant, daß die vorgestellten Untersuchungen auf das Homologe von **1** nicht übertragbar sind: Acetaldehyd-*O*-oxid^[4] reagiert *nicht* mit den getesteten Troponederivaten **18**



und **46**.^[18] Die Fragmentierung der Spiroozonide aus **1** und Colchicinen, einer anderen Klasse von Tropanderivaten, erschließt einen eleganten Zugang zur Substanzklasse der Allocolchicine.^[19]

Experimentelles

Afbangreaktionen von Formaldehyd-*O*-oxid **1** mit Troponederivaten: 1.20 mmol Ketendiethylacetal wurden bei -116 °C in 5 mL Diethylether bis zur ersten Blaufärbung ozonisiert. Nach dem Vertreiben des Ozons mit Stickstoff wurde eine gekühlte Lösung von 0.30 mmol eines Tropons in 5 mL Diethylether/Dichlormethan (2/1) zugegeben. Bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (300 mbar) abgetrennt. Die weniger flüchtigen Benzolderivate **17**, **25**, **45** und **49** wurden chromatographisch isoliert und anhand ihrer physikalischen Daten identifiziert. Die Ausbeuten der leichtflüchtigen Benzolderivate **5**, **9**, **13** und **21** wurden im ¹H-NMR-Spektrum durch Vergleich mit einem inert Standard bestimmt. Tieftemperatur-¹H-NMR-Messungen:^[1] 0.20 mmol Ketendiethylacetal wurden in 0.40 mL [D₁₀]Diethylether gelöst und in einem NMR-Probenröhrchen bei -116 °C über eine Kapillare erschöpfend ozonisiert. Anschließend wurde ein vorgekühlter N₂-Strom durch das NMR-Röhrchen geleitet, bis angefeuchtetes KI-Stärke-Papier nicht mehr gefärbt wurde. Dann wurde eine vorgekühlte Lösung von 0.050 mmol eines Tropons in 0.40 mL [D₁₀]Diethylether/CD₂Cl₂ (2/1) zugegeben. Das Probenröhrchen wurde möglichst schnell in die gekühlte NMR-Meßzelle überführt. Die Meßtemperatur wurde über den Δδ-Wert von Methanol bestimmt.^[20]

Ergebnisse: a) ¹H-NMR-Daten der Spiroozonide; Signale, deren Abnahmen verfolgt werden, sind durch das Symbol † gekennzeichnet; bei den Spiroozoniden **7**, **15**, **23** und **43** sind die ¹H-NMR-Signale der Substituenten nahezu identisch mit denen der Produkte **9**, **17**, **25** und **45**; b) Angabe des Temperaturbereichs für den qualitativen CO₂-Nachweis; c) ermittelte Halbwertszeiten t_{1/2} bei unterschiedlichen Temperaturen.

2 + 1: a) 1,2,4-Trioxaspiro[4.6]undeca-6,8,10-trien **3**: ¹H-NMR (500 MHz, -22 °C): δ = 5.20 (s, 2H, OCH₂OO), 5.83 (d, 2H, J = 10.5 Hz, olefin. H), 6.50–6.59 (m, 4H, olefin. H)[†]; b) -22 bis -15 °C; c) 33 min (-22 °C), 16 min (-16 °C), 8.3 min (-11 °C).

6^[21] + 1: a) 6-*tert*-Butyl-1,2,4-trioxaspiro[4.6]undeca-6,8,10-trien **7**: ¹H-NMR (500 MHz, -34 °C): δ = 2.35–2.52 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.09 (s, 1H, OCH₂OO), 5.50 (s, 1H, OCH₂OO), 5.74 (d, 1H, J = 10.7 Hz, olefin. H), 6.41 (d, 1H, J = 6.8, olefin. H)[†], 6.43–6.49 (m, 1H, olefin. H)[†], 6.51–6.61 (m, 2H, olefin. H)[†]; b) -21 bis -15 °C; c) 51 min (-34 °C), 27 min (-28 °C), 11 min (-24 °C).

10: 2-*tert*-Butyltropon **10** wurde analog zur Vorschrift in Lit. [21] hergestellt. Ansatz: 10 mL (16.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan; 0.86 g (7.0 mmol) Tropolon in Diethylether. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Diethylether (40/1) wurden die Nebenprodukte von **10** abgetrennt. Mit Diethylether als Laufmittel konnte **10** eluiert werden. Es folgte eine Mikrodestillation (70 °C; p = 0.5 mbar), wobei **10** als farbloses Öl erhalten wurde. Ausbeute: 96 mg (12%). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (s, 9H, C(CH₃)₃), 6.71–6.92 (m, 4H, olefin. H), 7.19 (d, 1H, J = 9.1 Hz, olefin. H); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 29.87, 37.98, 130.89, 131.83, 132.92, 132.93, 138.33, 160.46, 188.80; IR (KBr): ν = 1458, 1588, 1632, 2956, 3002 cm⁻¹; UV/Vis (*n*-Hexan): λ_{max} (lgε) = 205.0 (4.01), 230.0 (4.21), 297.0 nm (3.71); HR-MS für C₁₁H₁₄O: gef. (ber.): 162.1057 (162.1045).

10 + 1: a) 6-*tert*-Butyl-1,2,4-trioxaspiro[4.6]undeca-6,8,10-trien **11**: ¹H-NMR (500 MHz, -56 °C): δ = 1.30 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.95 (s, 1H, OCH₂OO), 5.47 (s, 1H, OCH₂OO), 5.71 (d, 1H, J = 10.4 Hz, olefin. H), 6.36–6.41 (m, 1H, olefin. H)[†], 6.51 (d, 1H, J = 7.1 Hz, olefin. H)[†], 6.57–6.67 (m, 2H, olefin. H)[†]; b) -42 bis -32 °C, c) 9.2 min (-56 °C), 7.3 min (-52 °C), 3.7 min (-46 °C).

14^[21] + 1: a) 6-Phenyl-1,2,4-trioxaspiro[4.6]undeca-6,8,10-trien **15**: ¹H-NMR (500 MHz, -16 °C): δ = 4.95 (s, 1H, OCH₂OO), 5.17 (s, 1H, OCH₂OO), 5.96 (d, 1H, J = 10.9 Hz, olefin. H)[†], 6.56–6.62 (m, 2H, olefin. H), 6.64–6.70 (m, 1H, olefin. H); b) -16 bis -12 °C; c) 18 min (-25 °C), 13 min (-20 °C), 6 min (-15 °C).

18^[22] + 1: a) 6-Methoxy-1,2,4-trioxaspiro[4.6]undeca-6,8,10-trien **19**: ¹H-NMR (500 MHz, +25 °C): δ = 3.69 (s, 3H, OCH₃), 5.14 (s, 1H, OCH₂OO),

5.26 (s, 1 H, OCH₂OO), 5.71 (d, 1 H, *J* = 10.9 Hz, olefin. H), 5.80 (d, 1 H, *J* = 8.3 Hz, olefin. H), 6.28–6.32 (m, 1 H, olefin. H)[†], 6.50–6.56 (m, 2 H, olefin. H); b) +8 bis +12 °C; c) 26 min (+18 °C), 23 min (+21 °C), 16 min (+25 °C).

22^[22] + **1**: a) 1-(1,2,4-Trioxaspiro[4.6]undeca-6,8,10-trien-6-yl)piperidin **23**: ¹H-NMR (500 MHz, –30 °C): δ = 5.17 (s, 1 H, OCH₂OO), 5.40 (s, 1 H, OCH₂OO), 5.56 (d, 1 H, *J* = 10.0 Hz, olefin. H), 5.91 (d, 1 H, *J* = 8.1 Hz, olefin. H)[†], 6.36–6.48 (m, 2 H, olefin. H), 6.57–6.62 (m, 1 H, olefin. H); b) –30 bis –24 °C; c) 50 min (–30 °C), 32 min (–24 °C).

26^[22] + **1**: a) 6-Fluor-1,2,4-trioxaspiro[4.6]undeca-6,8,10-trien **27**: ¹H-NMR (400 MHz, +10 °C): δ = 5.24 (s, 1 H, OCH₂OO), 5.37 (s, 1 H, OCH₂OO), 5.87 (dd, 1 H, *J* = 11.4, 6.8 Hz, olefin. H)[†], 6.31–6.49 (m, 3 H, olefin. H)[†], 6.62 (dd, 1 H, *J* = 11.7, 7.3 Hz, olefin. H)[†]; b) –2 bis +4 °C (Methanol), +4 bis +10 °C (Diethylether/Dichlormethan), +7 bis +12 °C (Toluol); c) 49 min (+5 °C), 25 min (+10 °C), 17 min (+15 °C).

30^[21] + **1**: a) 6-Chlor-1,2,4-trioxaspiro[4.6]undeca-6,8,10-trien **31**: ¹H-NMR (400 MHz, –5 °C): δ = 5.19 (s, 1 H, OCH₂OO), 5.40 (s, 1 H, OCH₂OO), 5.86 (pseudo-d, 1 H, olefin. H)[†], 6.45–6.53 (m, 1 H, olefin. H)[†], 6.59–6.65 (m, 2 H, olefin. H)[†], 6.86 (d, 1 H, *J* = 7.8 Hz, olefin. H)[†]; b) –5 bis 0 °C; c) 34 min (–5 °C).

34^[21] + **1**: a) 6-Brom-1,2,4-trioxaspiro[4.6]undeca-6,8,10-trien **35**: ¹H-NMR (400 MHz, –15 °C): δ = 5.17 (s, 1 H, OCH₂OO), 5.41 (s, 1 H, OCH₂OO), 5.85 (d, 1 H, *J* = 10.7 Hz, olefin. H)[†], 6.41–6.47 (m, 1 H, olefin. H)[†], 6.58–6.70 (m, 2 H, olefin. H)[†], 7.11 (d, 1 H, *J* = 7.8 Hz, olefin. H); b) –15 bis –10 °C; c) 33 min (–15 °C).

38^[21] + **1**: a) 6-Iod-1,2,4-trioxaspiro[4.6]undeca-6,8,10-trien **39**: ¹H-NMR (400 MHz, –15 °C): δ = 5.17 (s, 1 H, OCH₂OO), 5.41 (s, 1 H, OCH₂OO), 5.77 (d, 1 H, *J* = 11.0 Hz, olefin. H)[†], 6.31–6.37 (m, 1 H, olefin. H)[†], 6.56–6.72 (m, 2 H, olefin. H), 7.40 (d, 1 H, *J* = 7.6 Hz, olefin. H); b) –20 bis –15 °C; c) 72 min (–25 °C), 57 min (–20 °C), 22 min (–15 °C).

42^[23] + **1**: a) 6,11-Diphenyl-1,2,4-trioxaspiro[4.6]undeca-6,8,10-trien **43**: ¹H-NMR (500 MHz, +10 °C): δ = 5.00 (s, 2 H, OCH₂OO), 6.59–6.66 (m, 2 H, olefin. H)[†], 6.73–6.78 (m, 2 H, olefin. H)[†]; b) +8 bis +12 °C; c) 50 min (+10 °C), 35 min (+14 °C).

46^[24] + **1**: Bei –110 °C wurden zum Primärozonid aus 160 mg (1.38 mmol) Ketendiethylacetal in 5 mL Pentan 60 mg (0.28 mmol) 2,7-Di-*tert*-butyltropon **46** in 5 mL Pentan gegeben. Man erwärmt auf 0 °C, dekantierte von polymeren Peroxiden ab, engte ein und erhielt **47** (55 mg, 76 %) in Form farbloser Kristalle. a) 6,11-Di-*tert*-butyl-1,2,4-trioxa-spiro[4.6]undeca-6,8,10-trien **47**: Schmp. (Pantan) 78–79 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (250 MHz, +20 °C, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 5.26 (s, 2 H, OCH₂OO)[†], 6.45–6.63 (m, 4 H, olefin. H); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 32.36, 37.66, 93.95, 110.22, 123.20, 128.42, 144.71; IR (KBr): ν = 743, 987, 1053, 1117, 1250, 1357, 1370, 1463, 1481, 2903, 2956 cm^{−1}; UV/Vis (Diethylether): λ_{max} (lgε) = 271.6 nm (3.85); HR-MS für C₁₆H₂₄O₃: gef. (ber.): 264.1695 (264.1725); C-H-Analyse für C₁₆H₂₄O₃: gef. (ber.): C 72.24 (72.69), H 8.67 (9.15); b) nicht durchgeführt; c) in CD₃OD: 35 min (+25 °C), 15 min (+32 °C), 7.6 min (+36 °C), 5.8 min (+40 °C); in CDCl₃: 57 min (+35 °C), 34 min (+40 °C), 21 min (+45 °C); in [D₁₂]Cyclohexan: 38 min (+72 °C), 25 min (+76 °C), 8.9 min (+80 °C).

Erwärmen von **47** in Methylcyclohexan: 446 mg (1.69 mmol) **47** wurden in 3 mL Methylcyclohexan 1 h auf 100 °C erwärmt. Aus dem Rohprodukt wurden an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel 19 mg (6 %) 1,2-Di-*tert*-butylbenzol **49** und 240 mg (60 %) 2-Hydroxy-3-*tert*-butylpivalophenon **50** isoliert. Durch anschließende Verwendung von Pentan/Diethylether (5/1) als Fließmittel ließen sich 48 mg (13 %) 2,7-Di-*tert*-butyltropon **46** isolieren.

Eingegangen am 8. September 1997 [Z 10899]

Stichwörter: Aromatizität • Ozonolysen • Spiroverbindungen • Substituenteneffekte • Übergangszustände

- [1] C. Berger, C. Bresler, U. Dilger, D. Geuenich, R. Herges, H. Röttle, G. Schröder, *Angew. Chem.* **1998**, 110, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, im Druck.
- [2] R. Herges, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 261–283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 255–276.
- [3] R. Herges, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, 43, 91–106.

- [4] R. Reiser, C. Süling, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2493–2501.
- [5] F. L. Greenwood, L. J. Durham, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 3363–3366.
- [6] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12974–12980.
- [7] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [8] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [9] GAUSSIAN92, Revision B, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
- [10] Siehe auch: T. Fukunaga, T. Mukai, Y. Akasaki, R. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 39, 2975–2978, hier wird die Fragmentierung des Troponethylenacetals ab T ≥ 110 °C zu Benzol, Kohlendioxid und Ethen (*E_a* = 31.6 kcal mol^{−1}) beschrieben. Nach Meinung der Autoren ist die Fragmentierung geschwindigkeitsbestimmend.
- [11] G. Welt, E. Wolf, P. Fischer, B. Föhlisch, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3927–3435. Troponethylenacetal bildet bei 25 °C in 90 min mit N-Phenyltriaolidinon (im Unterschied zum unsubstituierten System) ein Cycloheptatrien- und *kein* Norcaradienaddukt. Durch die Acetal-substitution wird das Isomerengleichgewicht in Richtung Cycloheptatrien verschoben.
- [12] Grund für diese Planarisierung ist die Konjugation des π-Systems im Siebenring mit den Acetal-O-Atomen, die zur Bildung einer Struktur mit partielltem Tropyliumkation-Charakter führt.
- [13] Ein planarisierte Cycloheptatrienring im Tropodiethylacetal wurde auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen gefunden: H. Günther, M. Görslitz, H. Meisenheimer, *Org. Magn. Res.* **1974**, 6, 388–394.
- [14] D. G. Truhlar, A. Kuppermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1840–1851.
- [15] a) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363–368; b) *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1825–1836.
- [16] Die nichtstationären Punkte auf der Reaktionskoordinate wurden mit der in GAUSSIAN94 implementierten IRC-Routine berechnet. Die Werte der Reaktionskoordinate für die Minima (Edukt, Zwischenstufe, Produkt) wurden relativ zu den Übergangszuständen berechnet. Bezugspunkt für die IRC-Absolutwerte ist jeweils der Wert für die Norcaradien-Zwischenstufen **4a** und **4b**.
- [17] J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209–221.
- [18] Daß Carbonyloxide entstehen, hat Criegee bei seinen Untersuchungen über die Ozonolyse von Alkenen zwingend gefolgt. Er bezeichnet sie als Zwitterionen: R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 765–771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 745–752, zit. Lit. Durch Matrixuntersuchungen wurde das Strukturbild verfeinert: Es handelt sich demgemäß um polare Diradikale: W. Sander, *ibid.* **1990**, 102, 362–372 bzw. **1990**, 29, 344–354.
- [19] U. Dilger, B. Franz, R. Herges, H. Röttle, G. Schröder, *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, im Druck.
- [20] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *100 and More Basic NMR Experiments, A Practical Course*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**, S. 112–114.
- [21] W. von E. Doering, C. F. Hiskey, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5688–5693.
- [22] F. Pietra, F. Del Cima, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 2224–2230.
- [23] J. Ciabattoni, G. A. Berchtold, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1404–1405.
- [24] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 599–602.