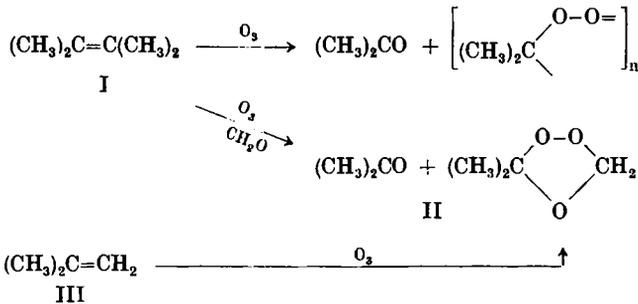


### 119. Rudolf Criegee, Gertrud Blust und Helmut Zinke: Eine neuartige Synthese von Ozoniden\*)

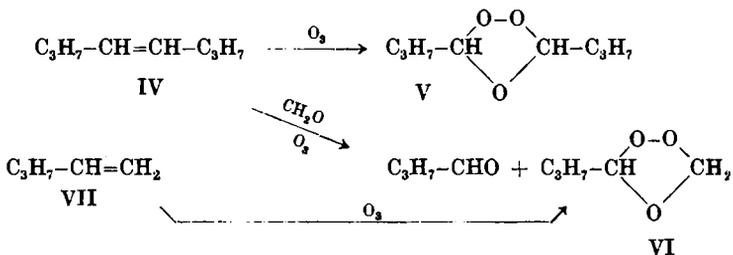
[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]  
(Eingegangen am 20. März 1954)

Aus Tetramethyläthylen, Ozon und Formaldehyd wurde das Ozonid des Isobutylens, aus 4-Octen, Ozon und Formaldehyd das Ozonid des Pentens-(1) gewonnen.

Tetramethyläthylen (I) gibt bei der Behandlung mit Ozon in inerten Lösungsmitteln kein Ozonid, sondern neben Aceton di-, tri- und polymeres Acetonperoxyd<sup>1)</sup>. Führt man die Reaktion in Methylchlorid bei  $-80^\circ$  bei Gegenwart von monomerem Formaldehyd aus, so entstehen neben Aceton nur geringe Mengen von Acetonperoxyden; als Hauptprodukt bildet sich das Ozonid des Isobutylens (II). Die Identität mit dem aus Isobutylen (III) und Ozon bereiteten Produkt wurde durch Analyse, Siedepunkt, Brechungsindex, Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt bewiesen. Die Reaktion hat also folgenden Verlauf genommen:



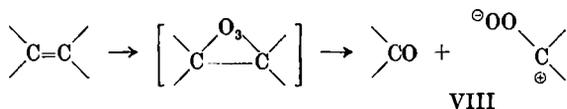
Octen-(4) (IV) liefert bei der Ozonisierung in inerten Lösungsmitteln erwartungsgemäß das Ozonid V. Ist bei der Reaktion jedoch Formaldehyd zugegen, so bildet sich statt dessen Penten-(1)-ozonid (VI), das sich mit dem Ozonisierungsprodukt aus Penten-(1) (VII) identisch erweist:



Beide Reaktionen sind mit der Vorstellung im Einklang, daß im Verlauf der Ozonspaltung von Olefinen zunächst (wohl über ein instabiles Primär-

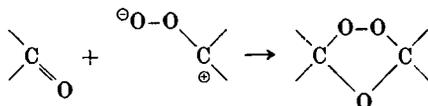
\*) IV. Mitteil. über den Verlauf der Ozonspaltung. III. Mitteil.: R. Criegee, Liebigs Ann. Chem. 588. 1 [1953]. 1) G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 588. 6 [1953].

ozonid hinweg) eine völlige Spaltung an der Doppelbindung in ein Molekül Aldehyd (oder Keton) und in ein Zwitterion (VIII) stattfindet.



Dieses (wahrscheinlich resonanzstabilisierte) Zwitterion kann auf verschiedene Weise weiter reagieren und zwar

1. unter Di-, Tri- oder Polymerisation,
2. unter Addition einer Verbindung  $\text{HX}^1$ )
3. unter Umlagerung<sup>2)</sup>
4. unter Addition an eine  $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung und Bildung eines Ozonids:



Bei dieser Addition kann diejenige Carbonylverbindung in Reaktion treten, die bei der Spaltung des Olefins entstanden ist, es kann aber auch eine fremde Carbonylverbindung die Rolle des Addenden übernehmen. Ob und in welchem Ausmaß das eintritt, hängt von der Reaktionsfähigkeit der konkurrierenden Carbonylgruppen (die in der Reihenfolge: Formaldehyd > andere Aldehyde > Ketone abfällt), außerdem von deren Konzentration und räumlicher Lage ab. Bei dem ersten Beispiel kann sich infolge der relativen Reaktionsträgheit der Ketogruppe im Aceton kein eigenes Ozonid des Tetramethyläthylens bilden, während sich Formaldehyd ohne weiteres an das Zwitterion unter Bildung von Isobutylenozonid addiert. Im zweiten Beispiel addiert sich zwar normalerweise Butyraldehyd an das Zwitterion, wird jedoch bei Gegenwart von Formaldehyd von diesem durch dessen größere Reaktionsfähigkeit und größere Konzentration zur Seite geschoben. Die Reaktionen lassen sich nur erklären, wenn dem Zwitterion VIII, das ein entscheidendes Zwischenprodukt aller Ozonspaltungen sein muß, eine gewisse Lebensdauer zukommt.

### Beschreibung der Versuche

#### Isobutylenozonid (II)

a) Durch Ozonisierung von Isobutylen: Etwa 6 g Isobutylen und 30 ccm Methylchlorid wurden in einem waschflaschenähnlichen Gefäß bei  $-75^\circ$  verflüssigt. Bei der gleichen Temperatur wurde ein etwa 6-proz. Ozon-Strom bis zur auftretenden Blaufärbung eingeleitet. Nach dem Verdampfen des Methylchlorids wurde das Gefäß über einen Kugelkühler mit einer auf  $-75^\circ$  gekühlten Falle verbunden und unter Evakuierung auf 13 Torr langsam auf  $60^\circ$  erwärmt (Schutzschild!). Der im Ozonisierungsgefäß zurückgebliebene Rückstand (polymere Ozonide?) wurde möglichst schnell durch Zugabe von Natriumjodid in Eisessig unschädlich gemacht (da sonst manchmal explosionsartige Zer-

<sup>1)</sup> R. Criegee, P. de Bruyn u. G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 588, 19 [1953]; M. Lederer, daselbst 588, 29 [1953].

setzung eintrat). Im Kühler hatte sich ein Sublimat von dimerem Acetonperoxyd abgeschieden. Der Inhalt der Kühlfalle enthielt das gebildete monomere Ozonid. Es wurde unter vermindertem Druck mehrfach destilliert. Ausb. 40% d.Th. einer blaßgelben Flüssigkeit von großer Flüchtigkeit und äußerst stechendem Geruch. Verpufft in der Flamme. Sdp.<sub>143</sub> 43–43.5°; Schmp. –42°.  $d_4^{20}$  1.030;  $n_D^{20}$  1.3872.

$C_4H_8O_3$  (104.1) Ber. C 46.15 H 7.75 O 46.11 O (aktiv)<sup>3)</sup> 15.37

Gef. C 45.51 H 8.02 O 46.4 O (aktiv) 14.6

MR Ber. (3 Äther-O-Atome) 23.40 Gef. 23.80

b) Durch Ozonisierung von Tetramethyläthylen in Gegenwart von Formaldehyd: 10–15 g Paraformaldehyd wurden thermisch depolymerisiert und die Dämpfe bei –80° kondensiert. Der flüssige Formaldehyd wurde von geringen festen Anteilen schnell in das Ozonisierungsgefäß, das ca. 40 ccm flüssiges Methylchlorid enthielt, abfiltriert. Nun wurden 5 ccm frisch destilliertes Tetramethyläthylen hinzugefügt, dann wurde bei –80° ein 6-proz. Ozon-Strom bis zur bleibenden Blaufärbung der Lösung eingeleitet. Nach Entfernen des Methylchlorids wurden alle flüchtigen Reaktionsprodukte bei einer Badtemperatur von 40° und einem Druck von 15 Torr in eine auf –75° gehaltene Kühlfalle destilliert. Die Fraktionierung des Destillats über eine Füllkörperkolonne von 40 cm ergab (außer einem geringen Rückstand):

1. Fraktion, Sdp.<sub>170</sub> bis 35°: Aceton

2. Fraktion, Sdp.<sub>140</sub> 40–43°: Isobutylen-ozonid

Ausb. 55% d.Th., bez. auf Tetramethyläthylen. Sdp.<sub>140</sub> nach nochmaliger Destillation 42–42.5°; Schmp. –43 bis –42°. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem nach a) hergestellten Isobutylenozonid.  $n_D^{20}$  1.3870.

$C_4H_8O_3$  (104.1) Ber. C 46.15 H 7.75 O 46.11 O aktiv 15.37

Gef. C 46.09 H 7.85 O 46.0 O aktiv 15.22

#### Penten-(1)-ozonid (VI)

a) Durch Ozonisierung von Penten-(1): 4.8 g Penten-(1)<sup>4)</sup> (Sdp.<sub>765</sub> 30.5°,  $n_D^{20}$  1.3718) wurden in 30 ccm Methylchlorid bei –75° bis zur bleibenden Blaufärbung ozonisiert. Der nach dem Verdampfen des Methylchlorids verbliebene Rückstand wurde destilliert. Sdp.<sub>32</sub> 44–45°; Ausb. 3.9 g (48% d.Th.). Das Ozonid ist eine leicht bewegliche, farblose, stechend riechende Flüssigkeit von großer Flüchtigkeit. Verpufft in der Flamme.  $d_4^{20}$  1.045;  $n_D^{20}$  1.4061.

$C_5H_{10}O_3$  (118.1) Ber. C 50.83 H 8.53 O 40.6 O aktiv 13.54

Gef. C 51.30 H 9.04 O 40.0 O aktiv 12.91

MR Ber. (3 Äther-O-Atome) 28.02 Gef. 27.76

b) Durch Ozonisierung von Octen-(4) in Gegenwart von Formaldehyd: Eine wie oben dargestellte Lösung von Formaldehyd in Methylchlorid wurde mit 5.0 g Octen-(4)<sup>5)</sup> versetzt und bei –75° ozonisiert. Nach dem Verdunsten des Methylchlorids und des überschüss. Formaldehyds wurden alle flüchtigen Bestandteile bei einer Badtemperatur von 55° und einem Druck von 1 Torr in eine auf –75° gehaltene Kühlfalle abdestilliert (als Rückstand hinterblieben polymerer Formaldehyd und polymere Ozonide). Das Kondensat lieferte bei der Fraktionierung

1. Butyraldehyd (Sdp. 75–76°; Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 120°).

2. Penten-(1)-ozonid, 3.0 g (56% d.Th., bez. auf Octen-(4)); Sdp.<sub>34</sub> 46.2–46.6°;  $n_D^{20}$  1.4067.

$C_5H_{10}O_3$  (118.1) Ber. C 50.83 H 8.53 O 40.6 O aktiv 13.54

Gef. C 51.41 H 8.80 O 39.5 O aktiv 13.40

<sup>3)</sup> Methode: R. Criegee, G. Blust u. G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 583, 4 [1953].

<sup>4)</sup> R. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1931, 3057.

<sup>5)</sup> E. A. Bried u. G. F. Hennion, J. Amer. chem. Soc. 59, 1310 [1937]; A. L. Henne u. K. W. Greenlee, ebenda 65, 2020 [1943].