

GERHARD SCHRÖDER

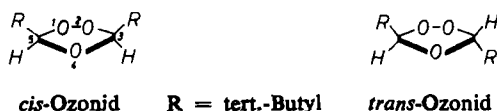
Ein stereoisomeres Ozonidpaar

European Research Associates Brüssel

(Eingegangen am 26. August 1961)

Bei der Ozonisierung von *cis*- und *trans*-Di-*tert.*-butyl-äthylen in Pentan bei -75° entstehen monomere Ozonide, die untereinander nicht identisch sind. Gaschromatographisch läßt sich zeigen, daß aus dem *cis*-Olefin ein Gemisch (30:70) der beiden stereoisomeren Ozonide entsteht, im Falle des *trans*-Olefins hingegen ein sterisch einheitliches Ozonid gebildet wird. Die Zuordnung von *cis*- und *trans*-Ozonid erfolgt über das unterschiedliche Verhalten der beiden stereoisomeren Ozonide gegenüber einer Reduktion mit LiAlH_4 .

Monomere Ozonide enthalten Fünfringe mit 1.2.4-Trioxolan-Struktur. Für den Fall, daß an den beiden Kohlenstoffatomen in 3.5-Stellung je ein Rest R angeordnet ist, sind *cis-trans*-isomere Ozonide zu erwarten.



Bei der Ozonisierung von *cis*-Di-*tert.*-butyl-äthylen in Pentan bei -75° entsteht in einer Ausbeute von 82% ein monomeres Ozonid neben sehr wenig polymeren Anteilen¹⁾. Die Ozonisierung von *trans*-Di-*tert.*-butyl-äthylen²⁾ unter gleichen Bedingungen ergibt (über ein isolierbares Primärozonid) ein monomeres Ozonid in einer Ausbeute von 58% neben bemerkenswert viel polymeren Anteilen. Die beiden monomeren Ozonisierungsprodukte sind nach ihren Brechungsindices, ihren Schmelzpunkten, besonders aber ihren IR-Spektren untereinander nicht identisch. Daß die Unterschiede in den physikalischen Daten sterisch und nicht strukturell bedingt sind, folgt erstens aus der Elementaranalyse und zweitens aus Reduktionsversuchen mit LiAlH_4 , die mit 70–80% Ausbeute in beiden Fällen 2.2-Dimethyl-propanol ergeben.

Die wichtige Frage nach der sterischen Einheitlichkeit der monomeren Ozonisierungsprodukte aus jeweils *cis*- und *trans*-Di-*tert.*-butyl-äthylen war durch Umkristallisation nicht zu klären.

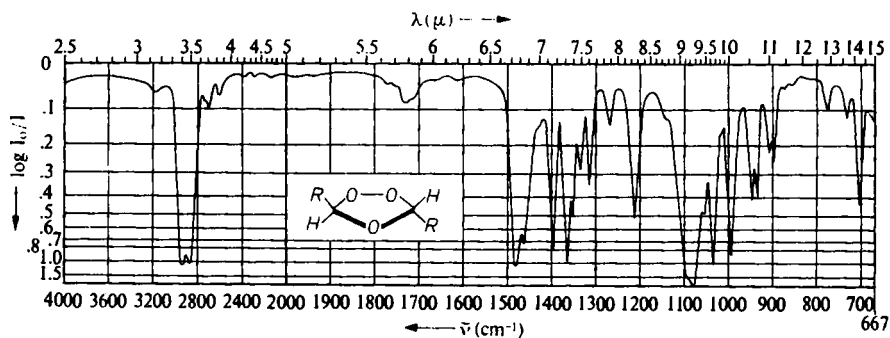
Die Ozonide aus *cis*- und *trans*-Di-*tert.*-butyl-äthylen sind ziemlich hochsiedende Substanzen (Sdp._{0.3} 23°), die thermisch bis etwa 80° relativ stabil sind. Eine normale gaschromatographische Untersuchung der Ozonide mit Kolonnentemperaturen um 180° schied somit aus. Erst die Arbeiten von VANDEN HEUVEL et al.³⁾ über die gas-

1) G. SCHRÖDER, Dissertat. Techn. Hochschule Karlsruhe, 1959.

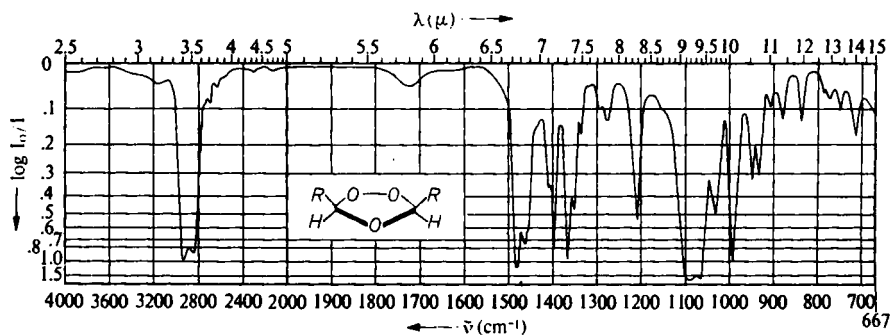
2) R. CRIGEE und G. SCHRÖDER, Chem. Ber. 93, 689 [1960].

3) Z. B.: H. A. LLOYD, H. M. FALES, P. F. HIGHET, W. J. A. VANDEN HEUVEL und W. C. WILDMAN, J. Amer. chem. Soc. 82, 3791 [1960].

chromatographische Trennung von Steroid- und Alkaloid-Gemischen legte den Gedanken für eine modifizierte Arbeitsweise bei der gaschromatographischen Untersuchung nahe. In der Tat gelang es nun, bei Beachtung geeigneter Versuchsbedingungen, erstmalig Ozonide gaschromatographisch zu analysieren. Gemäß gaschromatographischer Aussage ist das Ozonid aus dem *cis*-Di-tert.-butyl-äthylen ein Gemisch aus einer niedrigsiedenden Fraktion A (30%) und einer höhersiedenden Fraktion B (70%) (IR-Spektren von Frakt. A und B siehe Abbild. 1 und 2). Das Ozonid aus dem *trans*-Di-tert.-butyl-äthylen erwies sich als sterisch einheitlich und gemäß Retentionszeit und IR-Spektrum als identisch mit Frakt. A. Die Versuchsbedingungen der gaschromatographischen Analyse der Ozonide führten zu keinerlei Umlagerungen. Injiziert man die aufgefangenen Fraktionen A und B erneut, so zeigt das Diagramm nach den zugehörigen Retentionszeiten nur eine Bande.



Abbild. 1. *trans*-Ozonid (Frakt. A)*)



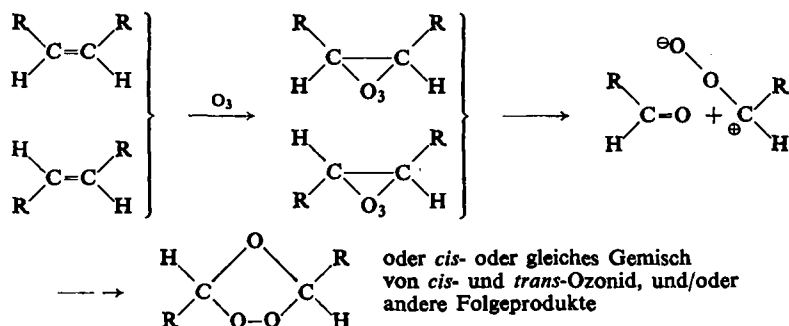
Abbild. 2. *cis*-Ozonid (Frakt. B)*)

*) Die schwache Carbonylabsorption um 1720/cm geht auf sehr geringfügige Zersetzungsprodukte der Ozonide zurück.

Die Zuordnung von *cis*- und *trans*-Ozonid läßt sich unseres Erachtens folgendermaßen treffen: Bei den Reduktionsversuchen mit LiAlH_4 ergab sich, daß Frakt. A nur sehr zögernd zum 2,2-Dimethyl-propanol reduziert wird. Gibt man das Ozonidgemisch aus *cis*-Di-tert.-butyl-äthylen z. B. bei 0° tropfenweise zu einem Überschuß von LiAlH_4 in Äther und arbeitet nach 1.5 Stdn. auf, so erhält man folgende Reaktionsprodukte: a) 2,2-Dimethyl-propanol und b) stark angereichert: Frakt. A (ca. 80%

gemäß IR-Spektrum). Frakt. B wird also von LiAlH_4 schneller reduziert als Frakt. A. Das Ozonid aus *trans*-Di-*tert*-butyl-äthylen wird, wie zu erwarten, unter gleichen Reduktionsbedingungen nahezu unverändert gelassen. Wir deuten diesen experimentellen Befund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten durch sterische Effekte. In der Literatur finden sich Beispiele dafür, daß sterisch gehinderte Epoxyde⁴⁾ und Dialkyl-peroxyde⁵⁾ mit LiAlH_4 , wenn überhaupt, dann nur unter drastischen Bedingungen reagieren. Über den Mechanismus der Reduktion von Ozoniden mit LiAlH_4 ist nichts bekannt. Es ist unklar, ob der erste Angriff des Reduktionsmittels auf die Peroxyd-Bindung erfolgt oder auf den Fünfring-Kohlenstoff unter Lösen der Kohlenstoff/Äther-Bindung bzw. der Kohlenstoff/Peroxyd-Bindung. Aus der Modell-Betrachtung geht klar hervor, daß beim *trans*-Ozonid alle möglichen Angriffsstellen durch die *tert*-Butylgruppen stärker abgeschirmt sind als beim *cis*-Ozonid. Nach dieser Deutung kommt der Frakt. A *trans*-, der Frakt. B dagegen *cis*-Konfiguration zu. Das Ozonid aus dem *trans*-Di-*tert*-butyl-äthylen ist ein *trans*-Ozonid, aus dem *cis*-Di-*tert*-butyl-äthylen entsteht zu 30% *trans*- und zu 70% *cis*-Ozonid.

Der Mechanismus der Ozonolyse von R. CRIEGEE⁶⁾ fordert in folgender Schreibweise für *cis*- und *trans*-Olefin identische Reaktionsprodukte.



Diese Aussage trifft für *cis*- und *trans*-Di-*tert*-butyl-äthylen nicht zu. Jedoch ist schon von R. CRIEGEE⁷⁾ darauf hingewiesen worden, daß der entscheidende Schritt der Ozonolyse – die Addition des Zwitterions an die Carbonyl-Doppelbindung – im Lösungsmittelkäfig erfolgen kann, d. h. die Ozonidbildung verläuft dann wohl intra- und nicht intermolekular. Mit dieser Annahme aber sind die Reaktionsbefunde durchaus zu vereinbaren.

Der Mechanismus der Ozonolyse erscheint als sehr komplex, da Polarität des Lösungsmittels, Reaktionstemperatur und Struktur der Olefine den Reaktionsablauf wesentlich mitbestimmen⁸⁾. Es ist somit müßig, an Hand der experimentellen Befunde eines Beispiels neue detaillierte Aussagen über den Reaktionsschritt vom Primärozonid hin zum monomeren Ozonid zu machen.

4) Z. B.: H. SCHMID und K. KÄGI, *Helv. chim. Acta* 33, 1582 [1950].

5) M. MATIC und P. A. SUTTON, *J. chem. Soc. [London]* 1952, 2679.

6) R. CRIEGEE, A. KERKOW und H. ZINKE, *Chem. Ber.* 88, 1878 [1955].

7) *Rec. Chem. Progress* 18, 111 [1957].

8) R. CRIEGEE, Privatmitteil.

Herrn Prof. Dr. R. CRIEGEE danke ich für sein großes Entgegenkommen und Interesse, Herrn Prof. Dr. W. VON E. DOERING dafür, die gaschromatographische Trennung der Ozonide in seinem Institut ausführen zu können. Den Direktoren der EUROPEAN RESEARCH ASSOCIATES, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN bin ich für die Förderung dieser Arbeit, die im Rahmen eines Forschungsprogrammes der UNION CARBIDE CORPORATION, New York, beendet wurde, zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

cis- und *trans*-Di-*tert*.-butyl-äthylen wurden nach CRIEGEE und SCHRÖDER²⁾ dargestellt.

Die gaschromatographische Analyse der beiden isomeren Olefine ergab für *cis*-Di-*tert*.-butyl-äthylen, Sdp. 144–144.5° max. 5% Verunreinigung, für *trans*-Di-*tert*.-butyl-äthylen, Sdp. 124.5–125° max. 5% Verunreinigung.

Ozonisierung (vgl. auch l. c.¹⁾ und ²⁾)

a) 3.98 g *cis*-Di-*tert*.-butyl-äthylen wurden in 100 ccm n-Pentan bei –75° bis zur ersten Blaufärbung ozonisiert. Überschüss. Ozon wurde anschließend durch Stickstoff ausgeblasen. Pentan wurde bei Raumtemperatur und bei Wasserstrahlpumpenvakuum vorsichtig abgezogen und der Rückstand anschließend bei Ölpumpenvakuum in einer kleinen Destillationsapparatur destilliert, wobei Eiswasser durch den Kühlfinger gepumpt wurde. Ausb. 4.4 g (82%) vom Sdp._{0.3} 23°, sehr wenig polymerer Rückstand. Geringfügige Verunreinigungen, die im IR Valenzschwingungen im Gebiet der Carbonylgruppe zeigen, ließen sich durch Waschen mit wäßriger Hydrogencarbonatlösung oder durch Umkristallisation des Ozonids aus Methanol bei tiefen Temperaturen beseitigen. Zur Analyse wurde das Ozonid nochmals destilliert. Schmp. –23° bis –16°, n_D^{20} 1.4175.

C₁₀H₂₀O₃ (188.3) Ber. C 63.79 H 10.71 O 25.49 Gef. C 63.90 H 10.78 O 25.3

b) 3.97 g *trans*-Di-*tert*.-butyl-äthylen wurden in 100 ccm n-Pentan bei –75° bis zur ersten Blaufärbung ozonisiert. Die Aufarbeitung wie bei a) ergab 3.1 g (58%) vom Sdp._{0.3} 23°. Das Präparat wurde zur Analyse wie bei a) gereinigt; Schmp. –16 bis –10°, Misch-Schmp. –23 bis –16°, n_D^{20} 1.4145. 0.93 g polymerer Rückstand, der bei etwa 80° zu Explosionen neigte, blieb im Destillationskölbchen zurück.

C₁₀H₂₀O₃ (188.3) Ber. C 63.79 H 10.71 O 25.49 Gef. C 63.72 H 10.96 O 25.3

Die *gaschromatographische Analyse der Ozonide* wurde mit dem „Aerograph, Companion Model A 90, Wilkens Instrument and Research, Inc., Box 313, Walnut Creek, California“, durchgeführt.

Eine 10–30-proz. Lösung des monomeren Ozonids aus dem *cis*-Olefin in n-Pentan wurde in 20- bis 50- μ l-Anteilen injiziert. Säulendimension: 150 \times 1 cm, Trägermaterial: Celite Festkörper, Flüssige Phase: Siliconöl GE SF–96. Druck des Trägergases: 1.3 kg/cm². Säulentemperatur 80°.

Einspritzblock und Austrittsstelle waren nicht gesondert geheizt, d. h. ihre Temperatur war max. 80°. Die Ozonide wurden wie üblich aufgefangen. Um genügend Substanz für die IR-Spektren zu bekommen (ca. 12 mg), wurde das Ozonidgemisch aus dem *cis*-Olefin ca. 20 mal injiziert. Insgesamt konnten nur ca. 50% der eingespritzten Substanz wieder aufgefangen werden. Retentionszeit der Frakt. A (*trans*-Ozonid): 30 Min., der Frakt. B (*cis*-Ozonid): 37 Min.

Die Zusammensetzung des Ozonidgemisches, durch Auswiegen der zugehörigen Banden bestimmt, lag bei ca. 30% *trans*- zu 70% *cis*-Ozonid.

Das Ozonid aus dem *trans*-Olefin wurde wie das Ozonisierungsprodukt des *cis*-Olefins analysiert. Hier beobachtete man nur eine Bande. Die Retentionszeit entsprach unter gleichen Versuchsbedingungen derjenigen der Frakt. A aus dem Ozonidgemisch. Das IR-Spektrum erwies sich ebenfalls als völlig identisch mit Frakt. A.

Reduktion mit LiAlH₄

1) Die Lösung von 1.00 g Ozonid aus dem *cis*-Olefin in 20 ccm Äther ließ man einer Aufschlammung von 2 g LiAlH₄ in 30 ccm Äther von 0° zutropfen. Das Gemisch wurde 1.5 Stdn. bei 0° gerührt, dann überschüss. LiAlH₄ vorsichtig zersetzt und aufgearbeitet. Der Äther wurde über eine Kolonne und bei Rücklauf abdestilliert.

Reaktionsprodukte:

Frakt. Sdp.₁₆ 33°, 0.55 g (rein 0.44 g), erstarrte am Kühlfinger. Nach dem IR-Spektrenvergleich lag unreines 2.2-Dimethyl-propanol vor, nach dem Gaschromatogramm handelte es sich um 20% niedrigersiedende Anteile.

Frakt. Sdp._{0.3} 23°, 0.3 g. Nach dem IR-Spektrenvergleich lag hier ein nicht verunreinigtes Ozonidgemisch von ca. 20% *cis*- und 80% *trans*-Ozonid vor.

1 a) Eine Aufschlammung von 3 g LiAlH₄ in 50 ccm Äther versetzte man tropfenweise mit einer Lösung von 1.50 g Ozonid aus dem *cis*-Olefin in 30 ccm Äther und kochte sie 11 Stdn. unter Rückfluß. Nach 30stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde wie üblich aufgearbeitet. Beim Abziehen der letzten Ätherreste im Wasserstrahlpumpenvakuum erstarrte der Rückstand. Ausb. 1.15 g (82%) 2.2-Dimethyl-propanol, Schmp. 43–48°. Nach dem Gaschromatogramm war es zu wenigstens 98% rein. Es wurde sowohl durch sein IR-Spektrum als auch durch sein Phenylurethan, Schmp. 113–114° (Lit. 114°), charakterisiert.

2) 0.70 g Ozonid aus dem *trans*-Olefin in 20 ccm Äther wurden wie bei 1) mit 1.4 g LiAlH₄ in 20 ccm Äther umgesetzt. Die erhaltene Fraktion vom Sdp._{0.3} 23° (0.55 g) erwies sich nach dem IR-Spektrenvergleich als reines *trans*-Ozonid (Ausgangsprodukt).

2 a) Die Umsetzung von 1.08 g Ozonid aus dem *trans*-Olefin in 20 ccm Äther mit 2.1 g LiAlH₄ in 35 ccm Äther wie bei 1 a) ergab 0.85 g (85%) 2.2-Dimethyl-propanol (durch IR-Spektrenvergleich mit dem Produkt von 1 a) identifiziert), Schmp. 15–20°. Nach dem Gaschromatogramm enthielt es 12% Verunreinigungen. Ausbeute an reinem Carbinol somit 73%.