

Karl Griesbaum¹⁾

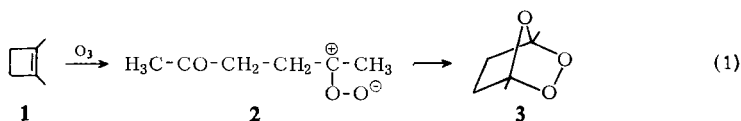
Über die möglichen Bildungsweisen von Cyclobuten-ozoniden^{2,3)}

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

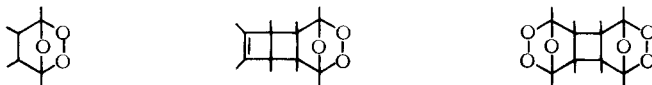
(Eingegangen am 28. Juli 1967)

Die Ozonisierung von *trans*-5,6-Dimethyl-decen-(5)-dion-(2,9) (**6**) in Pentan lieferte mit ca. 55% Ausbeute das monomere Ozonid **3** des 1,2-Dimethyl-cyclobutens. Das bicyclische Ringsystem der Cyclobuten-ozonide kann somit aus einem acyclischen Zwitterion entstehen, was mit dem *Criegee*-Mechanismus gut vereinbar ist.

Die Bildung monomerer Ozonide **3** aus Cyclobutenen **1** müßte nach dem *Criegee*-Mechanismus⁴⁾ über eine Ringöffnung und eine anschließende intramolekulare Cyclisierung des intermediären Zwitterions **2** verlaufen:



Da aber **3** die Spannung des Bicycloheptansystems sowie zusätzlich noch eine Peroxidgruppierung enthält, wurde die Existenzfähigkeit von Cyclobuten-ozoniden eine zeitlang angezweifelt⁵⁾; die ersten erfolglosen Versuche schienen diese Überlegungen zu bestätigen. Als jedoch später Cyclobutene leichter zugänglich wurden, haben *Criegee* und Mitarbeiter durch Ozonisierung der isomeren Tetramethylcyclobutene und Octamethyl-tricyclo-octadiene die untenstehenden, recht stabilen Ozonide in z.T. sehr guten Ausbeuten dargestellt^{6–8a)}.



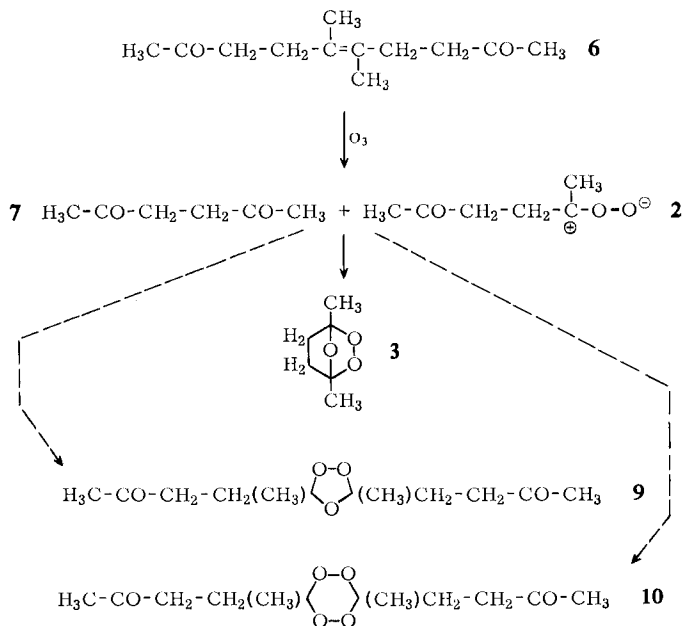
- 1) Gegenwärtige Anschrift: Esso Research and Engineering Company, Linden, New Jersey, USA.
- 2) Teil der Dissertat. K. Griesbaum, Techn. Hochschule, Karlsruhe 1960.
- 3) Vorgetragen auf der 153. Tagung der American Chemical Society, Miami Beach, Florida, April 1967.
- 4) R. Criegee, *Rec. Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.)* **18**, 111 (1957).
- 5) R. Criegee, A. Kerckow und H. Zinke, *Chem. Ber.* **88**, 1878 (1955).
- 6) K. Griesbaum, Diplomarb., Techn. Hochschule, Karlsruhe 1958.
- 7) R. Criegee und K. Noll, *Liebigs Ann. Chem.* **627**, 1 (1960).
- 8) R. Criegee, G. Schröder, G. Maier und H. G. Fischer, *Chem. Ber.* **93**, 1553 (1960).
- 8a) Weitere monomere Ozonide substituierter Cyclobutene: R. Criegee und H. Furrer, *Chem. Ber.* **97**, 2949 (1964); R. Askani, ebenda **98**, 2322 (1965); R. Criegee und H. G. Reinhardt, ebenda **100**, 129 (1967); R. Criegee, W. Eberius und H. A. Brune, ebenda **100**, 391 (1967).

Ozonisierung von *trans*-5.6-Dimethyl-decen-(5)-dion-(2.9) (6)

Wegen der geringen Löslichkeit (ca. 0.07 Mol/l) von **6** in Pentan wurde die Ozonisierung bei Raumtemperatur vorgenommen. Man isolierte zunächst 88% der nach Gl. (3) erwarteten Menge Acetonylacetone (**7**).

Eine bei 43–47°/15 Torr destillierende blaßgelbe Flüssigkeit wies den für Ozonide charakteristischen Geruch auf. Elementaranalyse, Bestimmung des aktiven Sauerstoffs sowie die Reduktion zum Acetonylacetone zeigten, daß sie die Zusammensetzung des nach dem *Criegee*-Mechanismus erwarteten zweiten Spaltproduktes **2** hatte. Da das IR- und UV-Spektrum nur eine schwache Andeutung einer Carbonylabsorption zeigten, konnte es sich weder um das Ozonid **9** noch um das dimere Peroxid **10** handeln, welche durch Vereinigung des Spaltstückes **2** mit **7** oder weiterem **2** hätten entstehen können. Daraus wurde geschlossen, daß die gelbliche Flüssigkeit das Dimethylcyclobuten-ozonid **3** ist.

Diese Schlußfolgerung wurde vor kurzem von *R. Criegee* und *H. Korber* durch die direkte Synthese von **3** aus Dimethylcyclobuten (**1**) bestätigt¹¹⁾.

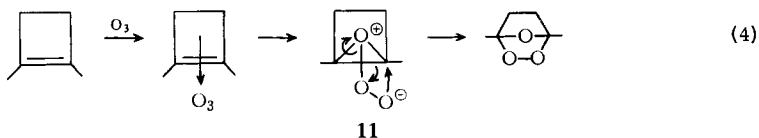


Jüngst wurden neue stereochemische Resultate über einen modifizierten Ozonisierungs-Mechanismus gedeutet¹²⁾. Dieser sieht vor, daß *cis*-Olefine nicht erst in die üblichen Ozonisierungsfragmente gespalten werden, sondern daß das Ozonid über einen σ -Komplex (z. B. **11** in Gl. (4)) in einer synchronen Umlagerung direkt entsteht.

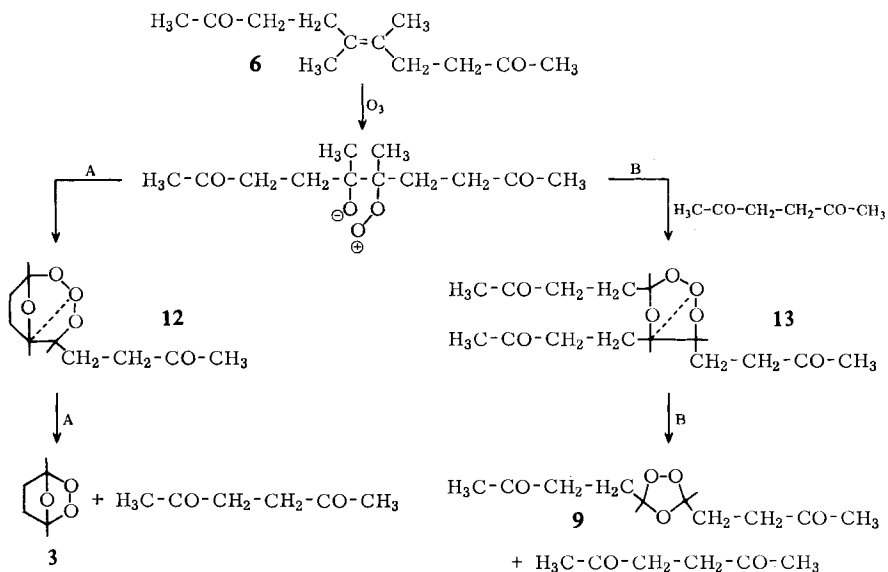
¹¹⁾ Das auf diesem Wege gewonnene **3** hatte dasselbe IR-Spektrum wie das früher aus **6** gewonnene Ozonid. Herrn Professor *Criegee* und Herrn *Korber* möchte ich für die Mitteilung ihrer Resultate sowie für die Überlassung ihres IR-Spektrums an dieser Stelle besonders danken.

¹²⁾ *R. W. Murray, R. D. Youssefyeh und P. R. Story*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2429 (1967).

Übertragen auf die Ozonisierung von Cyclobutenen, die ja naturgemäß *cis*-Olefine sind, würde man deshalb den in Gl. (4) dargestellten Reaktionsverlauf erwarten, der gemeinsam mit Gl. (2) nur eine Ringerweiterung statt einer Ringöffnung verlangt:



Während diese Variante zum *Criegee*-Mechanismus mit der Bildung von **3** aus **1** im Einklang ist, kann sie die hier beschriebene Synthese von **3** aus dem acyclischen Ausgangsmaterial **6** nicht erklären. Dafür müßte man vielmehr eine andere, kürzlich vorgeschlagene¹²⁾ Alternative zum *Criegee*-Mechanismus (Reaktionsweg A im nachfolgenden Schema) annehmen.



Reaktionsweg A kann jedoch seinerseits nicht vom Cyclobuten zum Cyclobutenonozid führen. Abgesehen davon ist es fraglich, ob A bei der Ozonisierung des Diketons **6** die bevorzugte Reaktionsfolge darstellen würde, da die Reaktionsfolge B zu einem spannungärmeren Zwischenprodukt (**13**) als dem auf dem Wege A gebildeten bicyclischen Trioxid **12** führen würde.

Obwohl die gegenwärtig vorhandenen Daten keine eindeutige Entscheidung zwischen den verschiedenen, hier diskutierten Reaktionsmechanismen erlauben, bietet der *Criegee*-Mechanismus im Augenblick sicherlich die zwangloseste und gleichzeitig umfassendste Erklärung für die beschriebenen Versuche und Resultate.

Herrn Professor R. *Criegee* möchte ich für sein stetes Interesse und die großzügige Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Beschreibung der Versuche

1) *trans-5.6-Dimethyl-decen-(5)-dion-(2.9)* (**6**): In eine Lösung von 3.65 g *Natrium* in 150 ccm absol. Äthanol wurden unter Rühren 21.5 g *Acetessigester* eingetropf. Das Gemisch wurde $\frac{1}{2}$ Stde. im Sieden gehalten, dann wurden 21 g *trans-1.4-Dibrom-2.3-dimethyl-buten-(2)* in 70 ccm absol. Äthanol zugetropft und das Gemisch unter Rühren solange gekocht, bis die Lösung nicht mehr alkalisch reagierte. Nun wurden 150 ccm Äthanol abdestilliert, der Rückstand gekühlt und mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. Die gelb-braune obere Schicht wurde abgetrennt und in Äther gelöst. Die wäbr. Schicht wurde ausgeäthert, die Extrakte wurden mit der übrigen Ätherlösung vereinigt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. ergab die Destillation des Rückstandes 10 g (30%) des β -*Diketoesters* **8**. Sdp._{0.5} 86–87°.

Versuche zur Verseifung und anschließenden Decarboxylierung von **8** unter den üblichen Bedingungen, d. h. in saurem Medium (85proz. Phosphorsäure¹³⁾ oder Salzsäure¹⁴⁾) schlugen fehl und führten zur Bildung von schwarzen Schmier. Vermutlich war das auf die Anwesenheit der zentralen Doppelbindung zurückzuführen.

Schließlich führte folgendes Verfahren zum Ziel: Zur Decarboxylierung wurden 20 g **8** und 70 ccm einer 5proz. wäbr. *Kaliumcarbonatlösung*¹⁵⁾ unter Rückfluß gekocht, das gekühlte Gemisch ausgeäthert, die Ätherextrakte gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. wurde das nicht umgesetzte **8** abdestilliert und der im Kolben verbleibende Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Sublimation des Rohproduktes ergab 1.7 g (15%) *Diketon* **6** vom Schmp. 62.5–63°.

$C_{12}H_{20}O_2$ (196.3) Ber. C 73.43 H 10.27 O 16.30 Gef. C 72.94 H 10.64 O 16.6

Dioxim von **6**: Zu 150 mg **6** in 1.5 ccm Methanol wurde eine gesätt. wäbr. Lösung von *Hydroxylamin-hydrochlorid* gegeben. Beim Zufügen von festem Kaliumcarbonat fielen farblose Flocken aus, Schmp. 145–146° (aus Benzol).

$C_{12}H_{22}N_2O_2$ (226.3) Ber. C 63.68 H 9.80 N 14.14 O 12.38
Gef. C 63.22 H 9.73 N 14.3 O 12.56

2) *Ozonisierung* von **6**: Eine Lösung von 2.0 g des *Diketons* **6** in 150 ccm gereinigtem Pentan wurde bei Raumtemperatur ozonisiert, bis in einer nachgeschalteten Kaliumjodid-Waschflasche Ozon erkenntlich wurde. Um einen möglichen Verlust von leichtflüchtigen Ozonisierungsprodukten zu verhindern, wurde zwischen das Ozonisierungsgefäß und die Kaliumjodid-Waschflasche eine auf –78° gekühlte Falle eingeschaltet. Die ursprünglich klare Lösung wurde im Verlaufe der Ozonisierung trübe. Sie wurde nach beendeter Ozonisierung auf –75° abgekühlt und der dabei ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Nach dem Wiederauftauen des Niederschlages bei Raumtemperatur wurde das mitgerissene Pentan i. Vak. entfernt und das zurückbleibende *Acetonylacetone* (**7**) destilliert. Ausb. 1.0 g (88%). Sdp.₁₀ 65.5°. Das IR-Spektrum des Destillats stimmte mit dem eines authent. Präparates überein. Ein aus dem Destillat hergestelltes Dioxim war nach IR-Spektrum und Schmp. (135–136°) mit einem authent. Präparat identisch.

Die von Acetonylacetone befreite Ozonisierungslösung wurde bei maximal 30° i. Vak. eingengt und das zurückgebliebene *Ozonid* **3** destilliert. Sdp.₁₅ 43–47°. Ausb. 0.74 g (56%).

$C_6H_{10}O_3$ (130.1) Ber. C 55.37 H 7.75 O 36.88 akt. Sauerstoff 12.21
Gef. C 55.26 H 7.76 O 37.0 akt. Sauerstoff 9.45

¹³⁾ W. M. Dehn und K. E. Jackson, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4284 (1933).

¹⁴⁾ R. C. Elderfield, C. H. Kremer, S. M. Kupchan, O. Birstein und G. Cortes, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1258 (1947).

¹⁵⁾ H. Hibbert und J. A. Timm, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2437 (1923).

Der Destillationsrückstand von **3** war eine schwach gelbliche viskose peroxidische Flüssigkeit, die im Kühlschrank eine sehr geringe Menge einer farblosen peroxidischen Festschubstanz ausschied. Wegen der äußerst geringen Ausbeute konnte die Struktur dieser Festschubstanz nicht genau bestimmt werden. In Analogie zu dem bei der Ozonisierung des homologen *trans*-6.7-Dimethyl-dodecen-(6)-dions-(2.11) erhaltenen Produktes⁹⁾ wird jedoch angenommen, daß die ausgeschiedene Festschubstanz das dimere Peroxid **10** ist.

3) *Reduktion des Ozonids 3*: In einer Natriumjodid/Eisessiglösung wurden 80 mg des Ozonids **3** reduziert, das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat reduziert und die Säure mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Dann wurde mit Äther extrahiert, die Ätherauszüge wurden gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Entfernen des Äthers gebliebene Rückstand wurde durch sein IR-Spektrum, sein Dioxim und dessen Schmelzpunkt und IR-Spektrum als *Acetonylaceton* identifiziert.

[346/67]
