

Rudolf Criegee und Helmut Korber

## Darstellung einiger einfacher Ketozone

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 17. Februar 1971)

Durch Ozonisierung von Tetraphenyläthylen in Aceton, Methyläthylketon oder Benzophenon lassen sich die Ozonide **6a**—**c** darstellen.

### Preparation of Some Simple Ketozonides

Ozonolysis of tetraphenylethylene in acetone, methyl ethyl ketone or benzophenone yielded the corresponding ozonides **6a**—**c**.

Nach einer weitgehend angenommenen Vorstellung bilden sich Ozonide (1.2.4-Trioxolane) durch dipolare Addition von peroxidischen Zwitterionen (Carbonyloxiden) an Aldehyde oder Ketone. Tetrasubstituierte Trioxolane („Ketozone“) konnten allerdings nur unter besonderen konstitutiven Voraussetzungen gewonnen werden: Entweder mußte die Doppelbindung des ozonisierten Olefins in einem fünf- oder viergliedrigen Ring liegen<sup>1,2)</sup>, so daß Carbonyl- und Carbonyloxid-Funktion intramolekular und aus sterisch günstiger Position miteinander reagieren konnten, oder es mußte die C=O-Gruppe des intermediär entstehenden Ketons durch Elektronenakzeptoren am Nachbaratom besonders aktiviert sein<sup>3)</sup>.

Vor einigen Jahren konnten Murray, Story und Loan<sup>4)</sup> zeigen, daß Aceton (also ein nichtaktiviertes Keton) doch in der Lage ist, sich an ein Aldehydoxid anzulagern, wenn es als Lösungsmittel und daher in großem Überschuß verwendet wird; dabei entstand ein trisubstituiertes Trioxolan. Jedoch gelang keine Addition des Acetons an Acetonoxid, so daß auf diesem Weg keine Ketozone zugänglich zu sein schienen.

Daß Tetramethyl-trioxolan (das Ozonid des Tetramethyläthylens) als einfachstes Ketozonid bis heute unbekannt ist, braucht aber nicht daran zu liegen, daß die Addition von Aceton an Acetonoxid (1) sterisch oder elektronisch ungünstig ist. Vielmehr kann der Grund auch die besonders ausgeprägte Unbeständigkeit des Acetonoxids sein. Wie nämlich Story und Burgess<sup>5)</sup> vor einigen Jahren zeigten, lagert sich dieses leicht — wohl über das Isopropenyl-hydroperoxid **2** hinweg — in Hydroxyaceton um. Letzteres greift dann bei der Ozonisierung von Tetramethyläthylen nach der Art einfacher Alkohole in die Reaktion ein. Es lagert sich an ein noch vorhandenes

1) R. Criegee, A. Kerckow und H. Zinke, Chem. Ber. **88**, 1878 (1955).

2) R. Criegee und K. Noll, Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 (1959).

3) R. Criegee, S. S. Bath und B. von Bornhaupt, Chem. Ber. **93**, 2891 (1960).

4) R. W. Murray, R. P. Story und L. D. Loan, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3025 (1965).

5) R. P. Story und J. R. Burgess, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5726 (1967); **90**, 1094 (1968).



Erwartungsgemäß sind die drei neuen Ketozone sehr stabil. **6a** konnte bei Raumtemperatur jahrelang aufbewahrt werden. Erst oberhalb der Schmelzpunkte setzt eine langsame Zersetzung ein.

Das Problem der Herstellung des sicher ebenfalls stabilen Tetramethyl-1.2.4-trioxolans bleibt noch zu lösen.

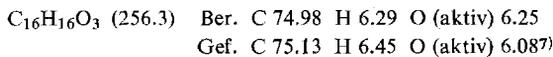
### Beschreibung der Versuche

Die Ozonisierungen wurden mit einem Ozongenerator Typ OZ II der Fischer Labor-technik (Bad Godesberg) durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde auf 10–20 l/ Stde., entsprechend 2–4 g Ozon/Stde. eingestellt. Der verwendete Sauerstoff wurde vorher über Kieselgel getrocknet.

*6-Hydroxy-3.3.6-trimethyl-1.2.4-trioxan (4)*<sup>5)</sup>: 8.4 g Tetramethyläthylen und 14.8 g Hydroxy-aceton in 150 ccm absol. Essigester wurden bei  $-78^{\circ}$  unter Rühren bis zur bleibenden Blaufärbung ozonisiert. Der Verdampfungsrückstand lieferte 0.60 g (8%) dimeres Acetonperoxid vom Schmp.  $132^{\circ}$ . Die flüssigen Anteile ergaben bei der Vak.-Destillation 1.9 g (25%) **4** vom Schmp.  $31^{\circ}$  (aus Pentan), nach den Spektren identisch mit dem l. c.<sup>5)</sup> beschriebenen Produkt.

*3.3-Dimethyl-5.5-diphenyl-1.2.4-trioxolan (6a)*: Die Ozonisierung einer Suspension von 16.6 g gepulvertem Tetraphenyläthylen in 400 ccm absol. Aceton bei  $0^{\circ}$  bis zum Entstehen einer klaren Lösung lieferte 22.5 g Rohprodukt, das aus Pentan an Kieselgel adsorbiert und nacheinander mit Äther/Pentan 2 : 98, dann 5 : 95 eluiert wurde. Zuerst erschienen 9.4 g (74%) des Ozonids **6a**, danach 8.9 g (98%) Benzophenon.

**6a** kommt aus Methanol + einigen Tropfen Wasser in dünnen glänzenden Blättchen vom Schmp.  $60-61^{\circ}$ .



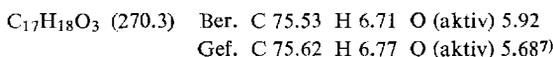
IR (CCl<sub>4</sub>): 3070, 2950, 2920, 1495, 1450 (s), 1380 (s), 1370 (s), 1240, 1205 (ss), 1180 (ss), 1050 (ss), 1030 (ss), 995, 955, 915, 695/cm (ss).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  8.56 (s), 2.64 (m) im Verh. 6 : 10.

**6a** entsteht auch, allerdings nur in 1proz. Ausb., bei der Ozonisierung von *1.1-Diphenyl-äthylen* in Aceton. Bei der Ozonisierung von *2-Methyl-1.1-diphenyl-propen-(1)* in Pentan konnte **6a** nicht isoliert, wohl aber an einem kleinen Fleckcn im Dünnschichtchromatogramm auf einer Kieselgelplatte erkannt werden.

Erst oberhalb von  $170^{\circ}$  beginnt **6a** sich sichtbar zu zersetzen.

*3-Methyl-3-äthyl-5.5-diphenyl-1.2.4-trioxolan (6b)*: Eine Suspension von 1.12 g gepulvertem Tetraphenyläthylen in 25 ccm trockenem Methyläthylketon wurde bei  $0^{\circ}$  bis zum vollständigen Lösen ozonisiert. Am Rotationsverdampfer wurde zur Trockne gebracht, wobei das Solvens infolge Beimengung von Biacetyl gelb überging. Der Rückstand wurde in Äther durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge von etwas Essigsäure und Peressigsäure befreit. Man ersetzte den Äther durch Pentan und chromatographierte an Kieselgel. Eluieren mit Äther/Pentan 2 : 98 lieferte ein im Kühlschrank erstarrendes Öl. Aus 80proz. Methanol farblose Kristallbüschel, Schmp.  $38^{\circ}$ . Ausb. 0.56 g (62%).



<sup>7)</sup> Nach G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **583**, 6 (1953); Einwirkungs-dauer des Natriumjodids 30 Min. bei  $55^{\circ}$ .

IR (CCl<sub>4</sub>): 3100, 2995, 2900, 1495, 1455, 1210, 1190, 1150, 1055 (s), 1025 (s), 955, 925, 695/cm (s).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  9.12 (t,  $J = 7$  Hz), 8.60 (s), 8.23 (q,  $J = 7$  Hz), 2.7 (m) im Verh. 3 : 3 : 2 : 10.

Anschließend wurde mit Äther/Pentan 5 : 95 eluiert und dadurch 0.61 g (99%) *Benzophenon* vom Schmp. 45—47° erhalten. Identifizierung durch das IR-Spektrum.

3.3.5.5-Tetraphenyl-1.2.4-trioxolan (6c): a) 0.665 g *Tetraphenyläthyl*en wurden bei 90° in 20 g *Benzophenon* gelöst. Man leitete nun durch die auf +55° abgekühlte Lösung bei derselben Temp. mittels einer Fritte 0.75 g *Ozon* in Sauerstoff (etwa das 8fache der theoret. benötigten Menge), wobei eine klare, hellgelbe Lösung entstand. Man goß in 50 ccm Methanol und ließ im Kühlschrank kristallisieren. Neben den derben Prismen des *Benzophenons* bildete sich ein feines Kristallpulver. Durch Erwärmen auf Raumtemp. ging das *Benzophenon* wieder in Lösung, während das Kristallpulver weitgehend ungelöst blieb und abgesaugt wurde. Die Mutterlauge blieb wieder einen Tag im Kühlschrank, wobei sich wieder neben dem *Benzophenon* etwas Ozonid abschied. Der Vorgang wurde etwa 4—5mal wiederholt. Insgesamt wurden 189 mg (25%) **6c** isoliert. Aus heißem Äthanol feine Nadeln vom Schmp. 165—167°.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (380.4) Ber. C 82.08 H 5.30 Gef. C 81.79 H 5.40

IR (CCl<sub>4</sub>): 3090, 1500, 1455 (s), 1255, 1200 (s), 1175, 1050 (s), 1220 (ss), 972, 935, 917, 695/cm (s).

Im Massenspektrum<sup>8)</sup> fehlt der Molekülpeak. Der höchste (schwache) Peak findet sich bei  $M - 32$ . Stärkere Peaks sind vorhanden bei  $m/e$  198 (*Benzophenon*-oxid), 183 (protoniertes *Benzophenon*), 182 (*Benzophenon*), 105 (*Benzoyl*) und 77 (*Phenyl*).

**6c** zersetzt sich thermisch erst oberhalb seines Schmelzpunkts. 7stdg. Erhitzen in Eisessig auf 55° läßt das Ozonid unverändert. Die Reaktion mit NaJ/Eisessig setzt erst beim Erhitzen langsam ein, bleibt aber auch dann, ebenso wie bei **7**, unvollständig.

b) 0.665 g *Tetraphenyläthyl*en in 25 ccm absol. CCl<sub>4</sub> behandelte man bei 0° mit überschüss. *Ozon*. Die ganze, etwas trübe Lösung brachte man unterhalb +30° zur Trockne und digerierte den halbfesten Rückstand mit 20 ccm Pentan. Der Rückstand des Pentanextrakts lieferte aus wenig Methanol 54 mg Kristalle, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus wenig heißem Äthanol Nadeln vom Schmp. 155—162° ergaben. Deren IR-Spektrum stimmte mit dem von **6c** überein, bis auf zwei schwache Signale bei 1280 und 990/cm, die einer Verunreinigung durch dimeres *Benzophenonperoxid* zuzuschreiben sind. Ausb. 36 mg (5%).

<sup>8)</sup> Massenspektren von Ozoniden: J. Castonguay, M. Bertrand, S. Fliszár und Y. Rousseau, *Canad. J. Chem.* **47**, 991 (1969).