

Karl Griesbaum und Jörg Brüggemann

## Ozonolyse von *trans*-2.3-Dibrom-buten-(2) in inerten Lösungsmitteln<sup>1)</sup>

Aus dem Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

(Eingegangen am 15. Mai 1972)

Die Ozonolyse von *trans*-2.3-Dibrom-buten-(2) in inerten Lösungsmitteln benötigt weniger als stöchiometrische Mengen an Ozon und liefert drei Typen von Reaktionsprodukten: Acetylbromid und Essigsäure als eigentliche Spaltprodukte; Acetanhydrid und Diacetylperoxid als Produkte, in welchen die C-Atome der ursprünglichen Doppelbindung noch über labile Bindungen verknüpft sind, und 3.3-Dibrom-butanon-(2) sowie 2.2.3.3-Tetrabrom-butan als Produkte, in denen die ursprüngliche Doppelbindung in eine stabile Einfachbindung überging. — Aufgrund der Produktverteilung und mit Hilfe von gezielt durchgeführten Modellreaktionen wird ein Schema für den Ablauf der Reaktion vorgeschlagen.

### Ozonolysis of *trans*-2.3-Dibromo-2-butene in Non-participating Solvents

The ozonolysis of *trans*-2.3-dibromo-2-butene in non-participating solvents required less than stoichiometric amounts of ozone and afforded three types of reaction products: acetyl bromide and acetic acid, representing true cleavage products; acetic anhydride and diacetyl peroxide, representing products in which the carbon atoms of the original double bond are still linked together via labile bonds and 3.3-dibromo-2-butanone as well as 2.2.3.3-tetrabromobutane, representing products in which the original double bond has been converted into ozone-resistant single bonds. — On the basis of the product distribution and with the help of specifically designed model experiments, a reaction scheme is proposed.

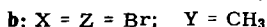
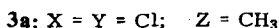
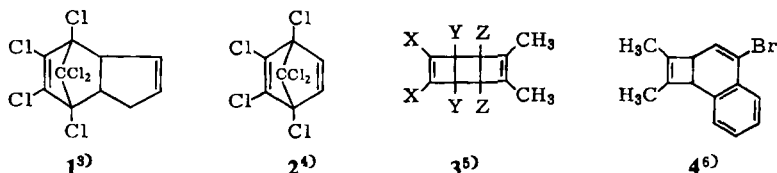
## 1. Einleitung

Im Gegensatz zu den zahlreichen Untersuchungen über den Ablauf und das Ergebnis der Ozonolyse von ungesättigten Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup> gibt es keine systematischen Arbeiten, welche sich mit der Ozonolyse von Substraten mit halogensubstituierten Doppelbindungen befassen. Die Ursache dafür dürfte hauptsächlich in deren geringer Reaktivität gegenüber Ozon begründet sein. So wurde bei den Substraten 1—4 ein Ozonangriff jeweils nur an den

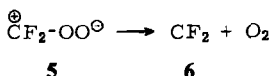
<sup>1)</sup> Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung Hamburg, 15.—19. 3. 1971, sowie auf dem „Symposium on Ozone Chemistry — Reactions with Organic Compounds“, veranstaltet von der Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society, Los Angeles, 28.3.—2. 4. 1971. Vortragsreferat: Preprints Symposia, Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society, Bd. 16, Nr. 2 A 59 (1971).

<sup>2)</sup> Siehe z. B. <sup>2a)</sup> R. Criegee, Record Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.) 18, 111 (1957); <sup>2b)</sup> P. S. Bailey, Chem. Reviews 58, 925 (1958); <sup>2c)</sup> R. Criegee in Peroxide Reactions Mechanismus, S. 29, Interscience Publishers, New York, N. Y. 1962; <sup>2d)</sup> R. W. Murray, Accounts Chem. Res. 1, 313 (1968); <sup>2e)</sup> R. W. Murray, R. D. Youssefyeh und P. R. Story, J. Amer. chem. Soc. 89, 2429 (1967); <sup>2f)</sup> N. L. Bauld, J. A. Thompson, C. E. Hudson und P. S. Bailey, ebenda 90, 1822 (1968); <sup>2g)</sup> P. R. Story, J. A. Alford, W. C. Ray und J. R. Burgess, ebenda 93, 3044 (1971).

entsprechenden nicht-halogenierten Doppelbindungen beobachtet, und in Übereinstimmung mit diesen qualitativen Ergebnissen wurde bei der Ozonolyse von Äthylen, Vinylchlorid und Tetrachloräthylen eine Abnahme der Ozonisierungsgeschwindigkeitskonstanten von 25000 über 1118 zu 1 gemessen<sup>7)</sup>.



Die einzigen uns bekannten Untersuchungen, die sich mit dem Ablauf der Ozonolyse von halogensubstituierten Doppelbindungen befaßten, wurden an Tetrafluoräthylen<sup>8,9)</sup> und an 9.10-Dichlor- bzw. 9.10-Dibrom-anthracen<sup>10)</sup> durchgeführt. Die Ergebnisse können jedoch nicht als repräsentativ betrachtet werden, da es sich bei beiden Substraten um Spezialfälle handelt. Im ersteren Falle tritt z. B. als Folge der Perfluorsubstitution ein teilweiser Zerfall des Zwitterions **5** in Difluorcarben (**6**) und Sauerstoff ein.



Im letzteren Falle setzte der Ozonangriff an den C-9- und C-10-Positionen selbst ein. Dabei trat keine Doppelbindungsspaltung, sondern Substitution von Halogen durch Sauerstoff unter gleichzeitiger Oxydation zum Anthrachinon ein.

## 2. Darstellung und sterische Zuordnung von *trans*-2.3-Dibrom-buten-(2)

Die isomeren 2.3-Dibrom-butene-(2) **7** und **8** wurden bereits früher beschrieben<sup>11,12)</sup>. Bei der sterischen Zuordnung aufgrund der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Isomeren bei der Umsetzung mit Zinkstaub kamen die früheren Autoren zu gegensätzlichen Schlußfolgerungen, so daß eine erneute Zuordnung mit Hilfe von eindeutigen Kriterien erforderlich war.

Die beiden Isomeren wurden in dieser Arbeit gaschromatographisch isoliert und anschließend spektroskopisch untersucht. Aufgrund einer scharfen C=C-Bande bei 1633/cm, welche nur im IR-Spektrum eines der beiden Isomeren auftrat, wurde diesem

3) J. E. Franz, W. S. Knowles und C. Osuch, J. org. Chemistry **30**, 4328 (1965).

4) R. C. Slagel, J. org. Chemistry **31**, 593 (1965).

5) <sup>5a)</sup> R. Criegee und H. Huber, Angew. Chem. **81**, 749 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8** (10), 759 (1969); <sup>5b)</sup> R. Criegee und H. Huber, Chem. Ber. **103**, 1855 (1970).

6) R. Criegee, C. Schweickhardt und H. Knoche, Chem. Ber. **103**, 960 (1970).

7) D. G. Williamson und R. J. Cvetanović, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4248 (1968).

8) J. Hecklen, J. physik. Chem. **70**, 477 (1966).

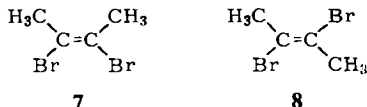
9) F. Gozzo und G. Camaggi, Chim. e Ind. (Milano) **50**, 197 (1968).

10) P. Kolsaker, P. S. Bailey, F. Dobinson und B. Kumar, J. org. Chemistry **29**, 1409 (1964).

11) J. Wislicenus und O. Hölz, Liebigs Ann. Chem. **250**, 224 (1889), sowie J. Wislicenus und P. Schmidt, ebenda **313**, 210 (1900).

12) P. Pfeiffer, Z. physik. Chem. **48**, 40 (1904).

Isomeren mit dem höheren Siedepunkt (165–166°), dem höheren Brechungsindex ( $n_D^{20}$  1.5325) und dem NMR-Methylsignal bei höherem Feld ( $\delta$  2.32) die *cis*-Konfiguration **7**, dem anderen Isomeren (Sdp. 153–155°;  $n_D^{20}$  1.5252;  $\delta$  2.40) die *trans*-Konfiguration **8** zugeordnet. Da die von uns isolierten Isomeren jeweils höhere Siedepunkte aufwiesen, als in der Literatur angegeben, vermuten wir, daß die früher destillativ gewonnenen Produkte keine reinen, sondern nur mehr oder weniger angereicherte Isomere waren.



Für die Darstellung größerer Mengen von **8** hat sich die Bromaddition an Butin-(2) bei  $-35^\circ$  in Methylenechlorid als geeignet erwiesen. Diese Reaktion führte nicht — früher angegeben<sup>11)</sup> — zum *cis*-Addukt **7**, sondern mit über 95% Stereoselektivität zum *trans*-Addukt **8**. Aus dem Rohprodukt konnte **8** mit einer Ausbeute von 74% und einer Reinheit von >99% destillativ erhalten werden.

### 3. Ozonisierung von *trans*-2.3-Dibrom-buten-(2) in inerten Lösungsmitteln

In orientierenden Vorversuchen wurde festgestellt, daß sich — insbesondere bei der Ozonolyse in Pentan — ein hochexplosiver Feststoff bildete, wenn die Reaktion bei den üblichen Temperaturen von  $-70$  bis  $-80^\circ$  durchgeführt wurde. Die Ozonolyse bei  $-35^\circ$  war frei von dieser Komplikation. Deshalb wurden — falls nichts Gegenteiliges erwähnt ist — die im folgenden beschriebenen Untersuchungen jeweils bei ca.  $-35^\circ$  durchgeführt. Als inerte Lösungsmittel wurden 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan, Methylenechlorid und Pentan eingesetzt. Für die Klärung spezieller Fragen wurden auch Ozonisierungen in Essigester und in Substanz durchgeführt.

#### 3.1. Geschwindigkeit und Stöchiometrie der Ozonisierung

Die Ozonisierung von **8** verlief sowohl in Substanz als auch in Lösung so langsam, daß — selbst bei geringen Ozondosierungen — die Lösungen schon nach wenigen Minuten mit Ozon gesättigt waren und danach jeweils ein großer Teil des eingeleiteten Ozons die Reaktionslösung unverbraucht verließ (Tab. 1). Die Deaktivierung der Doppelbindung in **8** wurde ganz besonders offenbar bei der Ozonolyse eines äquimolaren Gemisches von **8** und Tetramethyläthylen: Dabei wurde das Ozon so lange spontan verbraucht als noch Tetramethyläthylen vorhanden war. Anschließend lagen noch über 98% von **8** unverbraucht vor und die Ozonolyse verlangsamte sich merklich. Diese Ergebnisse sind qualitativ in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen<sup>7)</sup>, welche die Deaktivierung von halogenierten Doppelbindungen gegenüber Ozon mit dem  $-I$ -Effekt der Halogensubstituenten erklärten.

Überraschend war der Befund, daß — im Gegensatz zu der oftmals analytisch verwerteten 1:1-Stöchiometrie bei der Ozonolyse von olefinischen Kohlenwasserstoffen — für die Umsetzung von **8** weniger als äquimolare Mengen an Ozon verbraucht wurden (Tab. 1). Je nach der Natur des Lösungsmittels waren zwischen 47 und 81% Ozon ausreichend, um 100% von **8** zum Umsatz zu bringen.

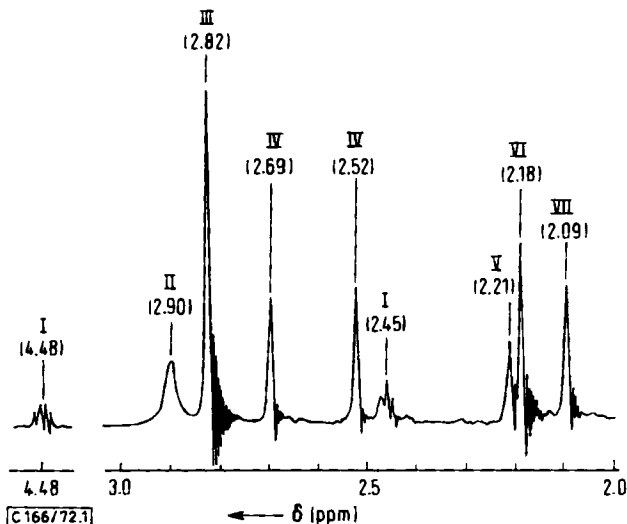
Tab. 1. Ozonerzeugung, Ozonverbrauch, Olefinverbrauch und Stöchiometrie bei der Ozonolyse von **8**

Lösungsmittel	Ozon <sup>a)</sup>		Verbrauch <sup>a)</sup> an <b>8</b>	Stöchiometrie O <sub>3</sub> : <b>8</b>
	erzeugt	verbraucht		
Pentan	100	56	95	0.59 : 1
1.1.2.2-Tetrachlor-äthan	121	43	92	0.47 : 1
Methylenchlorid	139	53	82	0.65 : 1
Essigester	221	78	96	0.81 : 1

<sup>a)</sup> In Mol-%, bezogen auf eingesetztes **8**.

### 3.2. Reaktionsprodukte

Im Verlaufe der Ozonisierung trat, wie die zunehmende Rotfärbung der ursprünglich farblosen Lösung anzeigte, freies Brom auf. Da außerdem thermisch und hydrolytisch labile Produkte mit Peroxid-, Anhydrid- und Säurebromid-Charakter gebildet wurden, konnten die Rohgemische nicht gaschromatographisch auf ihre ursprüngliche Zusammensetzung analysiert werden. Die qualitative und quantitative Analyse der Rohgemische wurde deshalb anhand von deren übersichtlichen NMR-Spektren (Abbild.) durchgeführt.




Abbild. NMR-Spektrum eines Rohgemisches aus der Ozonolyse von **8** in 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan (Sweep-Breite 100 Hz; Umsatz 100%)

Die den Signalen bzw. den Signalgruppen I–VII im NMR-Spektrum zugehörigen Komponenten erwiesen sich als 1.2.3-Tribrom-buten-(2) (I; **16**), 2.2.3.3-Tetrabrombutan (II; **15**), Acetyl bromid (III; **10**), 3.3-Dibrom-butanon-(2) (IV; **12**), Acetanhydrid (V; **18**), Diacetylperoxid (VI; **14**) und Essigsäure (VII; **17**). Die Identifizierung beruhte in jedem Falle auf der Verstärkung der NMR-Signale beim Zusetzen der authentischen Verbindungen. Darüber hinaus wurden **12**, **14**, **15** und **17** rein und **16**

angereichert isoliert und durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Spektren mit authentischen Substanzen identifiziert. Die Komponenten **10** und **18** wurden dadurch erkannt, daß ihre NMR-Signale (III bzw. V) auf Zugabe von Wasser zum Rohgemisch verschwanden und gleichzeitig das  $\text{CH}_3$ -Signal (VII) der Essigsäure (**17**) anwuchs. Weiterhin wurden **10** und **18** durch die Bildung der Ester bei Zugabe von Methanol, Äthanol und Butanol zum Rohgemisch identifiziert. Bei manchen Versuchen trat, insbesondere im Bereich niederer Umsätze, bei  $\delta = 2.32$  ppm noch ein zusätzliches Singulett auf, das jedoch im weiteren Verlauf meistens wieder verschwand. Wie nachstehend gezeigt, handelte es sich dabei mit größter Wahrscheinlichkeit um das Signal des Epoxids **11**.

Zur quantitativen Erfassung der Reaktionsprodukte (Tab. 2) wurde jeweils im Beisein von 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan als innerem Standard ozonisiert und die Intensitäten der Produktsignale zu der des Standardsignals in Beziehung gesetzt. Der Vergleich der Intensität des Standardsignals mit der Summe aller übrigen Signale erlaubte eine H-Bilanz. Bei Erfassung aller Produkte sollte sich die H-Bilanz der Ausgangslösung während der Reaktion nicht ändern. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, lagen die H-Bilanzen zwischen 83 und 99%, und entsprechend sind auch die in Tab. 2 dargestellten quantitativen Ergebnisse zu bewerten.

Tab. 2. Reaktionsprodukte bei der Ozonolyse von **8**

Experimentelle Daten	Lösungsmittel		
	$\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Pentan
Konz. an <b>8</b> , Mol/l	3.2	1.8	0.7
$\text{O}_3$ -Verbrauch <sup>a)</sup> , Mol-%	43	55	56
Umsatz, Mol-%	92	86	95
H-Bilanz, %	99	94	83
Produkte, Mol-% <sup>b)</sup>			
$\text{CH}_3\text{COBr}$	36	36	48
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	15	11	4
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{COCH}_3$	—	—	5
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{OO}-\text{COCH}_3$	7	7	11
$\text{CH}_3\text{COCBr}_2\text{CH}_3$	12	12	20
$\text{CH}_3\text{BrC}-\text{CBrCH}_3$ 	2	2	—
$\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CBr}_2\text{CH}_3$	10	9	7
$\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CBrCH}_2\text{Br}$	10	7	—
Verhältnis <b>9</b> : <b>10</b>	1 : 1.2	1 : 1.2	1 : 0.9

a) Bezogen auf umgesetztes **8**.

b) Bezogen auf 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan als Standard.

### 3.3. Deutung des Reaktionsablaufes

Die Stöchiometrie sowie die Natur der Reaktionsprodukte deuteten an, daß die Ozonolyse von **8** einen anderen Verlauf nahm als die von Olefinen mit nichthalogenierten Doppelbindungen. Unter Berücksichtigung der Produktverteilungen und mit Hilfe gezielter Modellreaktionen wurde versucht, diesen Reaktionsablauf zu erklären.

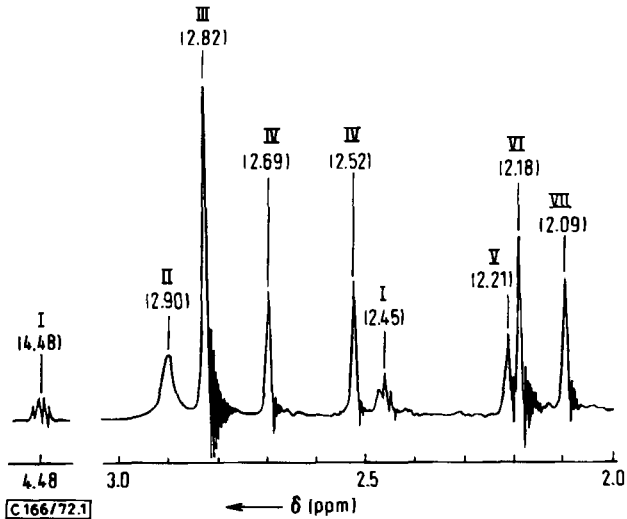
Tab. 1. Ozonerzeugung, Ozonverbrauch, Olefinverbrauch und Stöchiometrie bei der Ozonolyse von **8**

Lösungsmittel	Ozon <sup>a)</sup>		Verbrauch <sup>a)</sup> an <b>8</b>	Stöchiometrie O <sub>3</sub> : <b>8</b>
	erzeugt	verbraucht		
Pentan	100	56	95	0.59 : 1
1.1.2.2-Tetrachlor-äthan	121	43	92	0.47 : 1
Methylenchlorid	139	53	82	0.65 : 1
Essigester	221	78	96	0.81 : 1

a) In Mol-%, bezogen auf eingesetztes **8**.

### 3.2. Reaktionsprodukte

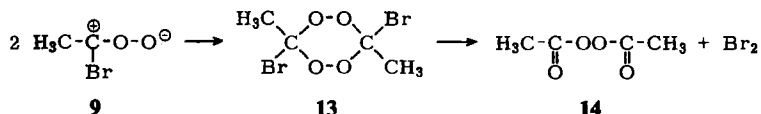
Im Verlaufe der Ozonisierung trat, wie die zunehmende Rotfärbung der ursprünglich farblosen Lösung anzeigte, freies Brom auf. Da außerdem thermisch und hydrolytisch labile Produkte mit Peroxid-, Anhydrid- und Säurebromid-Charakter gebildet wurden, konnten die Rohgemische nicht gaschromatographisch auf ihre ursprüngliche Zusammensetzung analysiert werden. Die qualitative und quantitative Analyse der Rohgemische wurde deshalb anhand von deren übersichtlichen NMR-Spektren (Abbild.) durchgeführt.



Abbild. NMR-Spektrum eines Rohgemisches aus der Ozonolyse von **8** in 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan (Sweep-Breite 100 Hz; Umsatz 100%)

Die den Signalen bzw. den Signalgruppen I–VII im NMR-Spektrum zugehörigen Komponenten erwiesen sich als 1.2.3-Tribrom-buten-(2) (I; **16**), 2.2.3.3-Tetrabrom-butan (II; **15**), Acetylbromid (III; **10**), 3.3-Dibrom-butanon-(2) (IV; **12**), Acetanhydrid (V; **18**), Diacetylperoxid (VI; **14**) und Essigsäure (VII; **17**). Die Identifizierung beruhte in jedem Falle auf der Verstärkung der NMR-Signale beim Zusetzen der authentischen Verbindungen. Darüber hinaus wurden **12**, **14**, **15** und **17** rein und **16**

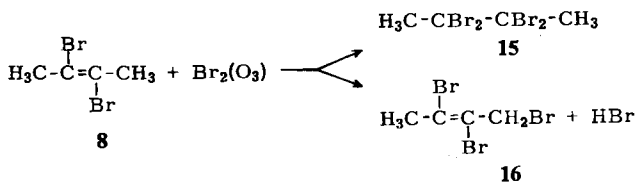
Die zweite Folgereaktion des Zwitterions **9** wird über das dimere Peroxid **13** formuliert, welches unter Bromabspaltung das Diacetylperoxid (**14**) liefert:



Auch hier wurde das Zwischenprodukt **13** nicht isoliert und identifiziert<sup>16)</sup>. Die folgenden Beobachtungen sprechen jedoch für den postulierten Reaktionsablauf: 1. Ozonolyse von **8** bei ca.  $-75^\circ$  in Pentan lieferte eine Lösung, in welcher NMR-spektroskopisch nur 9% Diacetylperoxid (**14**) nachweisbar war und aus der sich ein farbloser Feststoff (vermutlich **13**) ausgeschieden hatte. Beim Versuch, diesen Feststoff zu isolieren, trat eine heftige Explosion ein. Ließ man jedoch den Feststoff mit der darüberstehenden Lösung langsam erwärmen, so löste er sich unter Bromabscheidung auf und das NMR-Spektrum zeigte eine gleichlaufende Zunahme an **14** von 9 auf 17% an. 2. Bei der gemeinsamen Ozonolyse von **8** und Tetracyanäthylen in Essigester wurde die Bildung von **14** auf ca. ein Viertel zurückgedrängt (Tab. 3). Offenbar wurde durch das Tetracyanäthylen ein essentieller Vorläufer für **14** — wir vermuten **9** — abgefangen.

Die Folgereaktionen des Acetylbromids (**10**) sind offenbar Hydrolyse zu **17** und Acetolyse zu **18**. Da jedoch Ozonolyse, Probennahme und Analyse unter Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen wurden, war es zunächst schwer, das — vor allem in polaren Lösungsmitteln beachtliche — Ausmaß der Hydrolyse (Tab. 2) zu verstehen. Auch hier führten unabhängige Versuche zu einer plausiblen Erklärung.

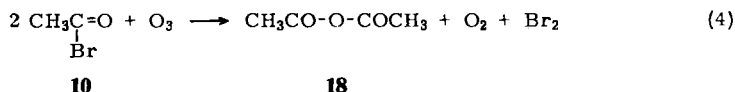
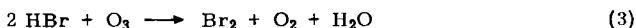
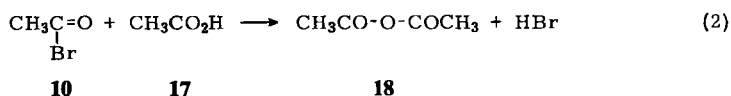
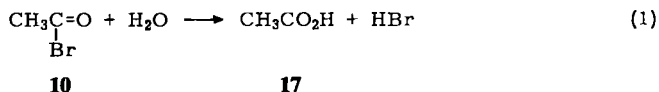
Die Ozoneinwirkung auf Brom bei niedriger Temperatur führt zur Bildung von Bromdioxid<sup>17)</sup>. Da bei der Ozonolyse von **8** stets freies Brom und überschüssiges Ozon vorhanden waren, mußte auch hierbei mit Bildung und Folgereaktionen von  $\text{BrO}_2$  gerechnet werden. Zur Prüfung wurde eine bei  $-80^\circ$  ozonisierte Lösung von Brom in Methylenchlorid mit **8** versetzt und nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur analysiert. Dabei zeigte sich, daß neben 57% des Additionsproduktes **15** auch 24% des Substitutionsproduktes **16** gebildet worden waren. Da **16** auch in den Rohprodukten der Ozonolyse von **8** festgestellt wurde (Abbild., Tab. 2), dürfte diese Reaktion, bedingt durch das auf dem Wege  $9 \rightarrow 14$  freiwerdende Brom und das stets im Überschuß vorhandene Ozon, auch bei der Ozonolyse von **8** ablaufen:



<sup>16)</sup> Vor kurzem ist es uns gelungen, das der Struktur **13** entsprechende chlorierte Peroxid zu isolieren und unter Chlorabspaltung thermisch in **14** zu überführen: K. Griesbaum und P. Hofmann, unveröffentlichte Versuche.

<sup>17)</sup> M. Schmeisser und K. Joerger, Angew. Chem. **71**, 523 (1959).

Der auf dem Wege **8** → **16** freiwerdende Bromwasserstoff kann durch Oxydation mit überschüssigem Ozon das für die Einleitung der Hydrolyse von **10** benötigte Wasser liefern. Einmal in Gang gebracht, wird diese Hydrolyse dann durch dauernde Rückoxydation des auf den Wegen **10** → **17** (Gl. 1) und **17** → **18** (Gl. 2) gebildeten Bromwasserstoffs zu Wasser (Gl. 3) aufrecht erhalten, d. h. sie benötigt nur katalytische Mengen an Wasser. Das wurde in einem gesonderten Experiment demonstriert. Die Ozonolyse von Acetylbromid (**10**), welches Spuren an Essigsäure (**17**) enthielt, führte in Methylenchlorid zu über 90% Acetanhydrid (**18**) und zur Bildung von freiem Brom (Gl. 4).



Wenn der vorstehend postulierte Ablauf und die eingangs angenommene *Criegee*-Spaltung zutreffen, so sollten die Produkte, welche sich von **9** (das sind **11**, **12**, **14**) und diejenigen, welche sich von **10** ableiten (das sind **17**, **18**) in vergleichbaren Mengen auftreten. Das ist auf den ersten Blick (Tab. 2) nicht erfüllt. Wenn man jedoch dafür korrigiert, daß **10** nicht nur bei der Primärspaltung, sondern auch auf dem Wege **9** → **12** entsteht, errechnet sich je nach dem Lösungsmittel ein Primärsplaltprodukt-Verhältnis **9**:**10** von 1 : 1.2 bis 1 : 0.9 (Tab. 2)<sup>18)</sup>.

Im Gegensatz dazu wurde zwischen Stöchiometrie und Produktverteilung keine befriedigende Korrelation gefunden. Das mag damit zusammenhängen, daß die Oxydationsreaktionen (z. B. die Rückoxydation von HBr) teilweise ozon-initiierte Autoxydationen darstellen, welche keine äquimolaren Mengen an Ozon erfordern. Es zeigte sich allerdings, daß das Substrat **8** bei den üblichen Ozonolyse-Temperaturen von Sauerstoff in Abwesenheit von Ozon nicht erfaßbar verändert wurde, d. h. bei der Primärspaltung haben wir es ganz eindeutig mit einer Ozonolyse zu tun.

### 3.4. Schluß

Die Ozonisierung von **8** führt nicht zu vollständiger Spaltung aller Substratmoleküle. Neben den Spaltprodukten **10** und **17** liegen in beachtlichen Mengen Produkte vor,

<sup>18)</sup> Die Abweichungen vom idealen Verhältnis **9**:**10** = 1:1 können ihre Ursache neben der ungenauen NMR-Analysenmethode auch in weiteren, nicht quantitativ erfaßbaren Folgereaktionen haben, wie etwa in der teilweisen reduktiven Spaltung von Diacetylperoxid (**14**) durch Bromwasserstoff unter Bildung von zusätzlicher Essigsäure.



in welchen die C-Atome der ursprünglichen Doppelbindung entweder über Anhydrid (18)- bzw. Peroxidbindungen (14) oder über ozonbeständige C—C-Einfachbindungen (11, 12, 15) miteinander verknüpft sind (Tab. 4). In nachfolgenden Arbeiten soll geprüft werden, ob sich diese Beobachtungen auf weitere Substrate mit dibromsubstituierten Doppelbindungen übertragen lassen und wie sich andere Halogensubstituenten, insbesondere Chlorsubstituenten, auf den Ablauf der Reaktion auswirken. Die Ergebnisse dieser Arbeiten könnten relevant sein für das Verständnis der Ozonstabilität von Polymeren, welche halogensubstituierte Doppelbindungen als Bauelemente enthalten.

Tab. 4. Anteil der Produkttypen an der Produktverteilung bei der Ozonolyse von 8

Lösungsmittel	Produktverteilung, relat. Mol-% <sup>a)</sup>		
	Spalt- produkte	Produkte mit labilen —O— u. O—O- Bindungen	Produkte mit stabilen C—C- Bindungen
	10 u. 17	18 u. 14	11, 12, 15
Cl <sub>2</sub> CHCHCl <sub>2</sub>	62	8	29
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	56	8	25
Pentan	55	17	28

<sup>a)</sup> Etwaige Differenzen zu 100% entsprechen jeweils dem Anteil des noch spaltfähigen Tribromids 16.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf, und den Firmen Chemische Werke Hüls AG, Marl, sowie Elektrotechnische Werke München danken wir für die großzügige Gewährung von Sachbeihilfen.

## Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden auf einem Varian A-60-, die IR-Spektren auf einem Beckman IR 8-Gerät aufgenommen.

*cis-* und *trans*-2,3-Dibrom-buten-(2) (7 und 8): Für die Reindarstellung wurde von einem käuflichen Isomerengemisch ausgegangen. Durch fraktionierende Destillation wurde das bevorzugte *trans*-Isomere 8 weitgehend abgetrennt und das *cis*-Isomere 7 in einer Fraktion vom Sdp.<sub>53</sub> 82—114°<sup>19)</sup> soweit angereichert, daß eine nachfolgende gaschromatographische Trennung (Säule 0.78 × 270 cm, 5% Siliconöl auf Chromosorb G, 140°, 200 ccm N<sub>2</sub>/Min.) möglich wurde.

*cis*-Isomeres (7). IR (CCl<sub>4</sub>): 1633 (C=C); 1433; 1133 und 1122 (Doppelpeak); 1075 und Schulter bei 1050; 938; 689/cm. — NMR (CCl<sub>4</sub>): δ 2.32 s. Sdp.<sub>760</sub> 165—166° (Lit.: 146 bis 146.5°<sup>11)</sup>; 149°<sup>12)</sup>, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5325.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub> (213.9) Ber. C 22.45 H 2.83 Br 74.71 Gef. C 23.16 H 3.04 Br 73.72

*trans*-Isomeres (8). IR (CCl<sub>4</sub>): 1438; 1378; 1100; 1052; 620/cm. — NMR (CCl<sub>4</sub>): δ 2.40 s. Sdp.<sub>760</sub> 153—155° (Lit.: 149—150°<sup>11)</sup>; 146°<sup>12)</sup>, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5252.

*Darstellung von 8 durch Bromierung von Butin-(2)*: Zu 30 g (0.55 Mol) Butin-(2) in 300 ccm Methylenchlorid wurden in 3 Tagen bei —35 ± 5° 88.7 g (0.55 Mol) Brom in 200 ccm Methylenchlorid getropft. Nachdem die Bromfarbe verschwunden war, wurde destilliert. Ausb. 88 g (74%) von über 98proz. 8, Sdp.<sub>15</sub> 43—46°.

<sup>19)</sup> Das hohe Ende dieses Siedepunktes ist durch die Anwesenheit von 2,2,3-Tribrombutan bedingt, welches offenbar als Ausgangsmaterial für die Darstellung von 7 und 8 gedient hatte.

### Ozonolyse von **8**

*Allgemeines:* Als Reaktionsgefäße wurden zylindrische Glasgefäße (Inhalt 5, 50 oder 300 ccm, je nach Größe des Ansatzes) verwendet, die mit Gaseinleitungsrohr und einem Intensivkühler ausgerüstet waren. Um das Eintragen von Feuchtigkeit während der einzelnen Operationen zu verhindern, war am Reaktionsgefäß eine Substanzzulauf- sowie eine pneumatische Probenabnahme-Vorrichtung angebracht; das Reaktionsgefäß wurde durch eine vor- und eine nachgeschaltete, auf  $-78^{\circ}$  gekühlte Kühlfalle gegen das Eindringen von Feuchtigkeit geschützt.

Der Sauerstoff wurde vor dem Einleiten in den Ozonisorator (Modell OZI-B der Firma Fischer-Labortechnik) über einen Blaugel-Trockenturm geleitet. Der das Reaktionsgefäß verlassende Gasstrom wurde nach dem Passieren des Intensivkühlers und der nachgeschalteten Kühlfalle durch eine wäßr. Kaliumjodidlösung geleitet, um die Menge des unverbrauchten Ozons zu erfassen.

Methylenchlorid und Pentan wurden durch Behandlung mit Säure und Lauge bzw. Oleum nach gängigen Methoden gereinigt. Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über  $P_2O_5$  getrocknet und abdestilliert.

*Reaktionsablauf:* Die Ausgangslösung wurde in das Reaktionsgefäß übergeführt und anschließend wurden das Reaktionsgefäß, der Intensivkühler und die Kühlfallen unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes durch die gesamte Apparatur auf die gewünschten Temperaturen gekühlt. Auf diese Weise wurde verhindert, daß aus den KJ-Waschflaschen bzw. aus dem Reaktionsgefäß Flüssigkeit in die jeweils vorgelagerten, tiefgekühlten Fallen zurückstieg. Danach wurde ohne Unterbrechung des Gasstromes über einen Dreiweghahn von Stickstoff auf Ozon umgeschaltet.

Kurze Zeit nach Beginn der Ozonolyse, d. h. sobald der Totraum der Apparatur mit Ozon ausgefüllt war, trat im Abgas unverbrauchtes Ozon auf. Die ursprünglich farblosen Reaktionslösungen nahmen nach und nach die typische Farbe von Bromlösungen an.

Bei der Ozonolyse von unverdünntem **8** oder von hochkonzentrierten Lösungen von **8** bei  $-35^{\circ}$  wurde im Verlaufe der Reaktion festes **15** ausgeschieden. Ozonolyse von verdünnten Lösungen führte zu homogenen Reaktionslösungen.

Während der Ozonolyse wurden zur Erfassung des Umsatzes, der Stöchiometrie und der Produktverteilung Proben entnommen. Die zumeist bromfarbenen Proben wurden während des Aufwärmens auf Raumtemp. meistens wieder farblos. Dabei ist es mehrmals passiert, daß diese Entfärbung von einer heftigen exothermen Reaktion begleitet war, welche zur Explosion der gesamten Probe führte. Das konnte verhindert werden, wenn man der noch kalten Probe einen Überschuß eines geeigneten Olefins (Äthylen, Tetramethyläthylen) zufügte, welches das Brom spontan abging. Auf diese Weise wurde in einem Arbeitsgang auch die Menge des frei vorliegenden Broms anhand der NMR-Signale der Dibromide (Äthylen-dibromid bzw. Tetramethyläthylen-dibromid) erfaßt.

*Identifizierung der Reaktionsprodukte:* Die einzelnen Komponenten der rohen Ozonolyse-Gemische wurden zunächst anhand des NMR-Spektrums (Abbild.) identifiziert: Auf Zugabe von Wasser verschwanden die Peaks III und V; Behandlung mit festem Natriumjodid führte zum Verlust von VI unter gleichzeitiger Jodausscheidung, und Schütteln der so behandelten Proben mit festem Natriumcarbonat führte unter Aufschäumen zum Rückgang des Peaks VII. Daraus wurde gefolgert, daß die Peaks III, V und VII den Komponenten **10**, **18** und **17** entsprechen, was bei Zugabe dieser Substanzen zum Rohgemisch durch Überlagerung der entsprechenden Peaks erhärtet wurde. Die beiden Peaks IV traten in allen Spektren unabhängig vom Umsatz oder vom Lösungsmittel im gleichbleibenden Intensitätsverhältnis von 1:1 auf, d. h. sie mußten derselben Substanz angehören. Diese wurde aufgrund der

Überlagerung der entsprechenden Peaks bei Zugabe von authent. Substanz<sup>20)</sup> als das Bromketon **12** identifiziert. Die verbleibenden Peaks I und II wurden aufgrund ihrer besonderen Gestalt (Aufspaltung der Peakgruppe I und Verbreiterung von Peak II) unschwer als den Komponenten **16** bzw. **15** zugehörig erkannt, was auch hier durch Zugabe der authent. Substanzen erhärtet wurde.

Zur Isolierung eigneten sich am besten Reaktionsgemische, welche aus der Ozonolyse von unverdünntem **8** stammten. Vakuumdestillation führte zur Abtrennung aller flüssigen Produkte und zu einem festen Rückstand, aus welchem 2.2.3.3-Tetrabrom-butan (**15**) durch Umkristallisation und Sublimation rein gewonnen wurde. Es wurde aufgrund der Identität von Schmp. (243°, aus Äthanol), IR- und NMR-Spektrum mit denen einer authent. Probe identifiziert.

Da sich die übrigen Komponenten durch Destillation nicht rein gewinnen ließen, wurden chromatographische Methoden angewendet. Im Dünnschichtchromatogramm (neutrales Kieselgel von CAMAG mit Fluoreszenzindikator und Calciumsulfat als Bindemittel; Pentan/Methylenchlorid 1:1) wanderten die Komponenten **15** und **16** mit der Lösungsmittelfront. Danach folgten der Reihe nach **12**, **18**, **17** und **14**, während **10** unter diesen Bedingungen nicht wanderte. Durch präparative Dünnschichtchromatographie wurde Diacetylperoxid (**14**) isoliert und aufgrund der typischen Doppelbande bei 1795 und 1820/cm im IR-Spektrum, der Lage des CH<sub>3</sub>-Singulets im NMR-Spektrum ( $\delta = 2.19$  ppm) sowie der Reaktion mit Natriumjodid identifiziert. Dazu wurde die Platte nach der Trennung kurze Zeit in der Jodkammer entwickelt, der **14** zugehörige Fleck abgekratzt und mit Methylenchlorid in einem kleinen Soxhlet extrahiert. Die Lösung wurde eingeeengt und anschließend für die oben angegebenen Untersuchungen verwendet.

Die Säulenchromatographie (2 × 100 cm, neutrales Kieselgel der Fa. Merck, Nr. 7743) der Rohgemische führte bei Elution mit Pentan zur Isolierung eines Gemisches bestehend aus **15**, **16** und eventuell noch vorhandenem **8**; die Komponenten wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Nachfolgende Elution mit 1:1-Gemischen aus Methylenchlorid/Pentan führte zur Isolierung von reinem **12** und Behandlung mit Methylenchlorid lieferte schließlich nur noch Essigsäure (**17**) im Eluat. Die empfindlichen Komponenten **10**, **14** und **18** wurden nicht isoliert; sie wurden offenbar hydrolysiert. Wenn dagegen mit Methylenchlorid/Methanol (9:1) eluiert wurde, erhielt man im Eluat Essigsäure-methylester. Desgleichen wurden nach Zugabe von Methanol, Äthanol, Propanol und n-Butanol zu Proben des Rohgemisches die entsprechenden Essigester im Gaschromatogramm (Säule 0.78 × 500 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G) nachgewiesen.

*Darstellung von 1.2.3-Tribrom-buten-(2) (16):* Eine Lösung, bestehend aus 5 g (23.5 mMol) *trans*-2.3-Dibrom-buten-(2) (**8**), 4.2 g (23.5 mMol) *N*-Brom-succinimid und 0.1 g Azobisisobutyronitril in 100 ccm CCl<sub>4</sub> wurde unter Rühren erwärmt. Sobald die Reaktion in Gang kam, blieb das Gemisch ohne weitere Wärmezufuhr am Sieden. Als die Reaktion nachließ, wurde noch 10 Min. unter Rückfluß erhitzt und nach Erkalten vom Succinimid abfiltriert und die Flüssigkeit destilliert. Ausb. 4.2 g (60%), Sdp.<sub>0.3</sub> 49–51°. — NMR (CCl<sub>4</sub>):  $d \delta$  2.44 t,  $J = 0.75$  Hz; 4.46 q. — IR (CCl<sub>4</sub>): 1653; 1432; 1380; 1297; 1205; 1175; 1078/cm.

*Epoxydierung von 8:* Ein Gemisch aus 2.14 g (10 mMol) **8** und 2 g (11 mMol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 20 ccm Methylenchlorid wurde 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die NMR-spektroskopische Verfolgung zeigte, daß bei Umsätzen bis zu ca. 20%, vorwiegend das dem Epoxid **11** zugeordnete Signal auftrat. Bei höheren Umsätzen erschienen dagegen die Signale von **12** als Hauptpeaks, neben **11** und unbekanntem Signalen, deren Intensitätsanteil am Gesamtspektrum nur ca. 10% betrug. Nach beendeter Umsetzung wurde von der

<sup>20)</sup> K. Griesbaum und J. Brüggemann, Chem. Ber. **102**, 2484 (1969).

ausgefallenen *m*-Chlor-benzoesäure abfiltriert und das Filtrat destilliert. 3,3-Dibrom-butanon-(2) (**12**) wurde mit einer Ausb. von 0.90 g (39%) erhalten. Sdp.<sub>10</sub> 43–44° (Lit.<sup>20</sup>): Sdp.<sub>3,5</sub> 29–30°).

*Ozonolyse von 8 im Beisein von Tetracyanäthylen:* Diese Untersuchungen wurden — bedingt durch die geringe Löslichkeit von Tetracyanäthylen in chlorierten Kohlenwasserstoffen — in Essigester als Lösungsmittel durchgeführt: Eine Lösung von 3 g (14 mMol) **8** und 3.58 g (28 mMol) Tetracyanäthylen in 20 ccm Essigester wurde bei –35° ozonisiert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht (Tab. 3). Um den Einfluß des Tetracyanäthylens auf den Reaktionsablauf zu erfassen, wurde **8** auch in Abwesenheit von Tetracyanäthylen in Essigester ozonisiert und das Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch untersucht.

*Ozonolyse von 8 in Pentan bei –78°:* Eine Lösung von 2.14 g (10 mMol) **8** in 5 ccm Pentan wurde bei –75° bis zu einem Umsatz von 89% ozonisiert. Die farblose Lösung nahm im Verlaufe der Reaktion die typische Bromfarbe an, und gleichlaufend damit fiel ein farbloser Feststoff aus. Nach Beendigung der Ozonolyse wurde das überschüss. Ozon mit Stickstoff vertrieben, die überstehende Lösung von dem Feststoff dekantiert und NMR-spektroskopisch analysiert. Der feste Rückstand sollte anschließend filtriert und gereinigt werden. Bald nach dem Dekantieren trat jedoch — offenbar infolge des Erwärms des Feststoffes — eine heftige Explosion ein, in deren Verlauf der Feststoff verlorenging.

In einem zweiten Versuch wurde die von Ozon befreite Lösung nicht dekantiert, sondern über dem ausgefallenen Feststoff langsam erwärmen gelassen. Dabei trat zunächst eine völlige Entfärbung der Lösung durch Addition des während der Ozonolyse gebildeten Broms an unreaktiertes **8** ein. Im Verlaufe der langsamen Temperatursteigerung wurde jedoch unter allmählichem Auflösen des Feststoffes erneut die Bildung von Brom beobachtet. NMR-spektroskopische Analysen der Lösungen vor und nach dem Auflösen des Feststoffes zeigten einen Gehalt von 9 bzw. 17% an Diacetylperoxid an.

*Reaktion von 8 mit ozonisiertem Brom:* Eine Lösung von 1.2 g (7 mMol) Brom in 5 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei –80° 4.5 Std. mit Ozon behandelt; anschließend trieb man das gelöste Ozon mit Stickstoff aus. Danach wurden 1.5 g (7 mMol) **8** in 5 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft und das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt. Das NMR-Spektrum zeigte, daß nach 24 Std. neben 19% unverbrauchtem **8** 24% **16** und 57% **15** vorlagen.

*Ozonisierung von 10 in Methylenchlorid:* 10 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden bei –30° mit Ozon gesättigt. Anschließend wurde unter Fortsetzung der Ozoneinleitung in 30 Min. ein Gemisch aus 6.28 g (51 mMol) **10**, 3.98 g (23.7 mMol) 1,1,2,2-Tetrachlor-äthan und 20 g CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft und die Ozonolyse fortgesetzt. Der Fortgang der Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Durch Zugabe von überschüss. Tetramethyläthylen zu den Proben wurde die Menge des freien Broms erfaßt.

Reaktionszeit, Min.	CH <sub>3</sub> COBr	Produktverteilung, Mol-%		
		CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> COOCOCH <sub>3</sub>	Br <sub>2</sub>
0	97 <sup>a)</sup>	0.4	0.6	—
30	71	7	20	—
60	0	8	90	86

<sup>a)</sup> Das Substrat enthielt ca. 2% Verunreinigungen unbekannter Natur.

Das fertig ozonisierte Gemisch wurde anschließend destilliert, wobei 1.3 g einer Fraktion vom Sdp.<sub>28</sub> 56° erhalten wurden, in welcher Acetanhydrid (**18**) neben wenig Lösungsmittel vorlag. Das IR-Spektrum dieser Fraktion stimmte überein mit dem von authent. **18**.

[166/72]