

Über Konstitution und Entstehung der Ozonide von Bis-adamantyliden und von Bis-bicyclo[3.3.1]non-9-yliden

Helmut Keul

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Eingegangen am 24. September 1974

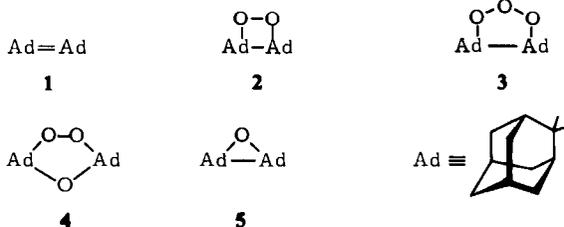
Bei der Ozonbehandlung in Pentan geben die beiden Titelverbindungen hauptsächlich die Epoxide, daneben in 33- bzw. 18proz. Ausbeute O_3 -Verbindungen, für die trotz widersprüchlichen Verhaltens die Konstitution von normalen Ozoniden bewiesen werden konnte. Für die Bildung dieser tetrasubstituierten 1,2,4-Trioxolane ist eine besonders starke 1,3-Dipolarophilie von Adamantanon bzw. Bicyclo[3.3.1]nonan-9-on verantwortlich.

Structure and Kind of Formation of the Ozonides of Bis-adamantylidene and Bis-bicyclo[3.3.1]non-9-ylidene

The treatment of the title compounds with ozone in pentane leads mainly to the epoxides, but in addition to 33 and 18% respectively of O_3 -compounds. These, in spite of some unusual properties are normal ozonides, and their formation can only be explained by a strong 1,3-dipolarophilic character of adamantanon and bicyclo[3.3.1]nonan-9-on.

Wie in der vorhergehenden Arbeit¹⁾ erwähnt stellt sich die Frage, ob Bis-adamantyliden (1) ebenso, wie es mit Singulett-Sauerstoff ein stabiles 1,2-Dioxytan 2²⁾ bildet, mit Ozon ein stabiles Primärozonid (1,2,3-Trioxolan, 3) ergibt.

Der Kohlenwasserstoff 1 liefert bei der Ozonisierung in Pentan bei $-78^\circ C$ ein Produktgemisch, das sich durch Chromatographie an Kieselgel trennen läßt. Es wurden dabei erhalten 60% des bereits bekannten Epoxids 5³⁾ sowie 33% einer O_3 -Verbindung vom Schmp. $140-144^\circ C$ (Zers.), für die in erster Linie die Konstitutionen 3 eines Primärozonids oder 4 eines normalen Ozonids in Frage kommen



¹⁾ H. Keul, Chem. Ber. 108, 1198 (1975), vorstehend.

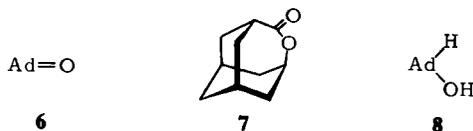
²⁾ J. H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg und W. Adam, Tetrahedron Lett. 1972, 169.

³⁾ H. Wynberg, E. Boelema, J. H. Wieringa und J. Strating, Tetrahedron Lett. 1970, 3613.

In Äther, Essigester oder Methylenchlorid als Lösungsmittel fällt das Epoxid fast quantitativ an; die O_3 -Verbindung ist daneben nicht nachzuweisen. In einem Gemisch Pentan/Essigester/Methanol (1 : 1 : 1) führt die Ozonisierung zu 71% Epoxid und 18% O_3 -Verbindung. Ein Methoxy-hydroperoxid, wie man es in Analogie zur Ozonisierung anderer Olefine in Gegenwart von Methanol hätte erwarten können^{1,4)}, wurde nicht gefunden.

Auch die Anwesenheit von Tetracyanäthylen (TCNE)⁵⁾ ändert den Verlauf der Ozonisierung nicht. In einem Pentan/Essigester-Gemisch (1 : 1) erhielt man aus **1** in Gegenwart von TCNE 66% Epoxid **5** und 28% der O_3 -Verbindung. TCNE wurde unverändert zurückgewonnen.

Die O_3 -Verbindung von **1** ist bei Raumtemperatur auch in Lösung beliebig haltbar. In einem Sublimator bei 10 Torr auf 100°C erwärmt, kristallisierte am Kühlfinger in einer Stunde ein Gemisch von 42% Adamantanon (**6**) und 42% Lacton **7**⁶⁾. Das gleiche Gemisch entstand in je 90proz. Ausbeute beim Versuch einer katalytischen Hydrierung in Essigester bei Gegenwart von Palladium auf Kohle (1 : 10). Dabei wurde kein Wasserstoff aufgenommen.



Zweistündiges Kochen der O_3 -Verbindung mit der äquimolaren Menge Triphenylphosphin ließ die O_3 -Verbindung unverändert. Die Reduktion mit Isopropylmagnesiumchlorid in Äther⁷⁾ bei -40°C oder bei +34°C, wie auch die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther und Reduktion mit Zink in Essigsäure führte quantitativ zu 2-Adamantanol (**8**). Die Aussagekraft der spektroskopischen Methoden zur Konstitutionsbestimmung der O_3 -Verbindung ist gering; im 1H -NMR-Spektrum sind nur breite strukturlose Banden zu erkennen, das IR-Spektrum zeigt zwar die charakteristischen Banden für die O—O-Bindung, aber die für Primärozonide als charakteristisch bezeichneten Banden bei 700 bis 1000 cm^{-1} können nicht eindeutig zugeordnet werden⁸⁾. Zur Interpretation des ^{13}C -NMR-Spektrums und des Massenspektrums sind ähnlich gebaute Ozonide und Primärozonide als Vergleichssubstanzen notwendig (s. u.).

Ist das Verhalten von Bis-adamantyliden (**1**) einmalig oder zeigen strukturanaloge Verbindungen ein ähnliches Verhalten? Diese Frage sollte durch Untersuchungen am Bis-bicyclo[3.3.1]non-9-yliden (**11**), das sich von **1** nur durch den Mindergehalt je einer CH_2 -Gruppe unterscheidet, geklärt werden.

Verbindung **11** wurde analog zu **1** aus dem Keton **9**⁹⁾ über das Dibromderivat **10** hergestellt. Die sensibilisierte Photooxidation von **11** lieferte das Dioxetan **12** vom Schmp. 138°C (Zers.). Dessen Eigenschaften sind denen des Dioxetans **2** analog. Die thermische

⁴⁾ Z. B. R. Criegee und G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **583**, 6 (1953).

⁵⁾ R. Criegee und P. Günther, Chem. Ber. **96**, 1564 (1963).

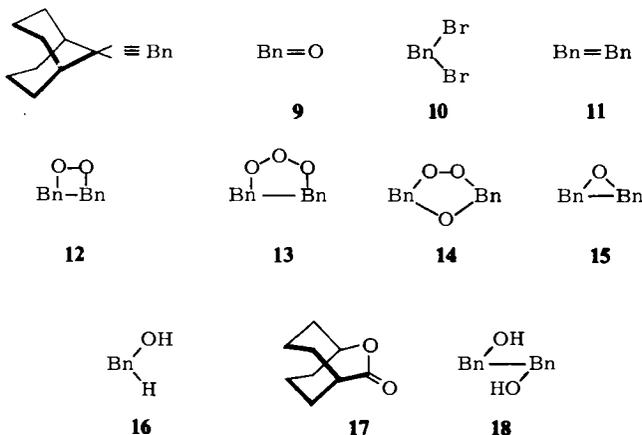
⁶⁾ A. C. Udding, H. Wynberg und J. Strating, Tetrahedron Lett. **1968**, 5719.

⁷⁾ R. Criegee und G. Schröder, Chem. Ber. **93**, 689 (1960).

⁸⁾ L. A. Hull, I. C. Hisatsune und J. Heicklen, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4856 (1972).

⁹⁾ C. S. Foote und R. B. Woodward, Tetrahedron **20**, 687 (1964).

Zersetzung ergab quantitativ das Keton **9**, die Reduktion von **12** mit Zink in Essigsäure führte zum Diol **18** (identisch mit einer aus **11** über das Osmiumtetroxid-Addukt erhaltenen Probe). Auch im Falle des Dioxetans **12** erhielt man mit anderen Reduktionsmitteln wie Lithiumaluminiumhydrid in Äther oder Isopropylmagnesiumchlorid in Äther nur den Alkohol **16**.



Die Ozonisierung von **11** in Pentan lieferte neben 77% Epoxid **15** eine O_3 -Verbindung (**13** oder **14**) in 18proz. Ausbeute, in Essigester oder Methylenchlorid als Lösungsmittel erhielt man nur Epoxid **15**. Methanol und TCNE hatten auch in diesem Fall keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Die Eigenschaften dieser O_3 -Verbindung sind denen der O_3 -Verbindung von **1** vollkommen analog. Thermische Zersetzung und katalytische Hydrierung (Palladium auf Kohle 1 : 10) gaben Keton **9** und Lacton **17**¹⁰⁾ als Hauptprodukte. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther oder Isopropylmagnesiumchlorid in Äther führte zum Alkohol **16**.

Auf Grund der bisher geschilderten Tatsachen über die Entstehung und das Verhalten der beiden O_3 -Verbindungen aus **1** und **11** läßt sich nicht zweifelsfrei entscheiden, ob es sich um Ozonide (**4** und **14**) oder Primärozonide (**3** und **13**) handelt.

Für die Konstitution als normale Ozonide spricht einmal die relativ große thermische Beständigkeit. Jedoch sind die entsprechenden 1,2-Dioxetane ebenfalls ganz ungewöhnlich beständig, so daß dasselbe auch für Primärozonide in Frage kommen könnte. Ein zweites Argument für den Bau als normale Ozonide ist die schwere Reduzierbarkeit und vor allem die Tatsache, daß sich (im Gegensatz zu den 1,2-Dioxetanen) als Reduktionsprodukt nie ein 1,2-Diol erhalten ließ. Schließlich spricht das ^{13}C -NMR-Spektrum der O_3 -Verbindung aus **1** für die Ozonidstruktur (**4**). Die C-Atome des Trioxolanringes zeigen nämlich fast die gleiche chemische Verschiebung wie die dem Adamantan-Teil zugehörigen C-Atome der Ozonide der Alkyliadenamantane¹¹. Ein sicherer Schluß auf die Konstitution ist aber so lange nicht zu ziehen, als man nicht die chemische Verschiebung entsprechender C-Atome eines wahren Primärozonids kennt.

¹⁰⁾ A. C. Cope und D. M. Gale, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3743 (1963).

Ohne Entscheid für die Konstitution ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, da sich am 1,2,3- bzw. 1,2,4-Trioxolanring der fraglichen Verbindungen kein H-Atom befindet. Auch das Verhalten bei der Thermolyse und bei der versuchten katalytischen Hydrierung ist mangels Analogien nicht zur Konstitutionsermittlung verwertbar. Schließlich kann die Tatsache daß die O_3 -Verbindungen aus **1** und **11** auch bei Gegenwart von TCNE entstehen, nicht für eine Entscheidung zwischen Primärozonid und Normalozonid herangezogen werden; falls erstere vorlägen, sollten sie – wenn schon nicht bei -78°C dann bei Raumtemperatur – mit TCNE reagieren, während Normalozonide bei Anwesenheit von TCNE überhaupt nicht entstehen dürften.

Gegen das Vorliegen normaler Ozonide (und damit für die Konstitution von Primärozoniden) sprechen vor allem die Bildungsbedingungen. Es ist bekannt, daß bei der Ozonolyse von Äthylenen mit vier Kohlenwasserstoffresten als Substituenten niemals monomere Normalozonide gebildet werden^{11,12}. Das wurde damit erklärt, daß die in diesen Fällen als Spaltprodukte der Primärozonide auftretenden Ketone schlechte Dipolarophile sind, so daß die Carbonyloxide schneller durch Dimerisierung oder Umlagerung abreagieren als durch 1,3-dipolare Addition. Durch Aktivierung des Ketonteils mittels benachbarter Halogenatome oder benachbarter Estergruppen¹³ oder durch Anwendung des Ketons als Lösungsmittel¹⁴ und dadurch in sehr großem Überschuß konnte dieser Nachteil zum Teil beseitigt werden. Beide Möglichkeiten sind bei der Ozonisierung von **1** und **11** in Pentan nicht gegeben. Sind die beiden O_3 -Verbindungen wirklich Normalozonide, so bleibt zur Erklärung ihrer Entstehung nur eine Möglichkeit, nämlich die Annahme, daß Adamantanon und Bicyclo[3.3.1]nonan-9-on gute Dipolarophile sind.

Auf den ersten Blick könnte man auch die Ozonisierung in Methanol als Argument für die Struktur eines Primärozonids werten. Nicht nur bei gewöhnlichen aliphatischen Olefinen sondern auch bei den in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Alkyldenadamantanen greift Methanol als Solvens in das Geschehen der Ozonisierung ein, indem die intermediär auftretenden Carbonyloxide als Methoxyhydroperoxide abgefangen werden, so daß diese an Stelle der Ozonide erhalten werden¹⁵. Dagegen ist zu bedenken, daß auch Lösungsmittelleffekte an dem Ausbleiben einer Reaktion der Carbonyloxide mit Methanol (und an dem Nichteingreifen von TCNE in das Reaktionsgeschehen) schuld sein können. Die O_3 -Verbindungen von **1** und **11** bilden sich in Pentan, nicht aber in Essigesterlösung. Aus Löslichkeitsgründen aber mußten bei den Ozonisierungen in Gegenwart von Methanol oder TCNE Mischungen von Pentan und Essigester verwendet werden, die sich aber bei Anwesenheit der Partner bei tiefen Temperaturen wieder entmischten. So mag es sein, daß sich die Reaktanten größtenteils in verschiedenen Phasen befanden.

Einen ersten Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß Adamantanon (bzw. Bicyclo[3.3.1]nonan-9-on) ein besonders gutes Dipolarophil ist und zugleich einen strengen Beweis für das Vorliegen von Normalozoniden erbrachte die Ozonisierung eines Ge-

¹¹) Eine Ausnahme macht dabei Tetraphenyläthylen, welches bei der Ozonolyse in CCl_4 5% des normalen Ozonids gibt: R. Criegee und H. Korber, Chem. Ber. **104**, 1812 (1971).

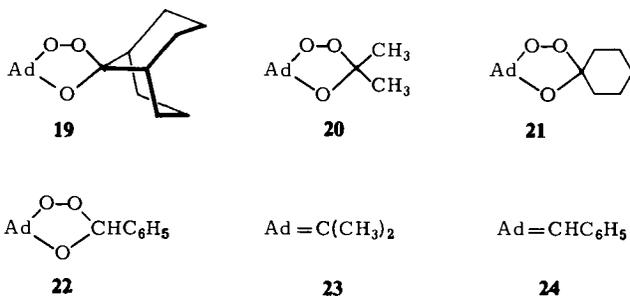
¹²) Ebenfalls als Ausnahme kann der Fall gewertet werden, in dem die Doppelbindung in einem Ringsystem liegt, so daß die günstige sterische Lage der Carbonylgruppe und des Carbonyloxids die Bildung des Ozonids begünstigt: R. Criegee und K. Noll, Liebigs Ann. Chem. **627**, 1 (1959).

¹³) R. Criegee, S. S. Bath und B. von Bornhaupt, Chem. Ber. **93**, 2891 (1960).

¹⁴) R. Criegee und H. Korber, Chem. Ber. **104**, 1812 (1971).

¹⁵) Allerdings gibt es bei Cycloolefinen, vor allem in der Cyclobutenreihe, Beispiele dafür, daß auch in Gegenwart von Methanol Ozonide gebildet werden.

misches von **1** und **11** in Pentan. Nach chromatographischer Abtrennung von den Epoxiden ergab sich eine „O₃-Fraktion“, deren Massenspektrum außer den Molekülpeaks bei 316 (**1** + O₃) und 292 (**11** + O₃) einen deutlichen Peak bei 304 ME aufwies. Dieser Peak kann nur dem Kreuzozonid **19** zukommen. Eine Trennung der drei O₃-Verbindungen durch Dünnschichtchromatographie gelang nicht. Dagegen konnte mit Hilfe der Hochdruck-Flüssigchromatographie unter Verwendung einer Säule mit umgekehrter Polarität¹⁶⁾ und Methanol/Wasser als Elutionsmittel das Kreuzozonid **19** rein dargestellt werden. Eine bessere Methode zur Darstellung von **19** besteht in der Ozonolyse des Olefins **11** in Gegenwart von zwei Molekülen Adamantanon; dabei lagert sich das aus dem Zerfall des Primärozonids **13** entstandene Carbonyloxid von **9** zum Teil an Adamantanon an. Von insgesamt 80 mg Ozonidgemisch konnten 50 mg reines **19** isoliert werden. Aber Adamantanon läßt sich auch an einfacher gebaute Carbonyloxide anlagern, wie an den Beispielen Acetonoxid, Cyclohexanonoxid und Benzaldehydoxid gezeigt wurde. Als Quelle für diese Carbonyloxide dienten die symmetrisch gebauten Olefine Tetramethyläthylen, Bis-cyclohexyliden und Isostilben. Bei deren Ozonisierung in Gegenwart von je zwei Molekülen Adamantanon entstanden die gemischten Ozonide **20**, **21** und **22** in Ausbeuten von 10, 90 und 60%.



In den wechselnden Ausbeuten dürfte sich unter anderem die unterschiedliche Beständigkeit der jeweiligen Carbonyloxide widerspiegeln. Aus *cis*-Di-*tert*-butyläthylen war unter gleichen Bedingungen kein gemischtes Ozonid erhältlich. Schließlich konnte das Ozonid **4** des Bis-adamantylidens ohne Verwendung dieses Kohlenwasserstoffes gewonnen werden. Dazu wurden Isopropylidenadamantan (**23**) und Benzylidenadamantan (**24**) bei Anwesenheit von Adamantanon ozonisiert. Das Ozonid **4** ließ sich in 25- bzw. 50proz. Ausbeute isolieren.

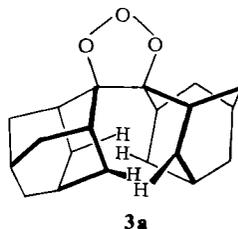
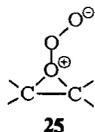
Diskussion

1. Sowohl Bis-adamantyliden (**1**) wie Bis-bicyclo[3.3.1]non-9-yliden (**11**) sind an der Doppelbindung sterisch stark gehindert. Daher greift das Ozonmolekül vorwiegend mit nur einem Sauerstoffatom an. Die dabei wahrscheinlich gebildeten Peroxy-epoxide (**25**) verlieren wie in analogen Fällen¹⁷⁾ ein Molekül Singulett(?) Sauerstoff und liefern die Epoxide **5** und **15**. In polaren Lösungsmitteln wird **25** durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung

¹⁶⁾ H. Engelhardt, Meßtechnik **11**, 357 (1973).

¹⁷⁾ Ph. S. Bailey und A. G. Lane, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 4473 (1967).

stabilisiert, so daß die Epoxide zu den alleinigen Reduktionsprodukten werden. In Pentan findet daneben ein normaler Ozonangriff statt, wobei die Primärozonide **3** und **13** entstehen.



2. Über die Beständigkeit von Primärozoniden ist wenig mehr bekannt, als daß diejenigen von kleinen Olefinen wie Äthylen und Propylen besonders unbeständig sind¹⁸⁾. Doch ist der umgekehrte Schluß sicher nicht erlaubt. Nach Modellbetrachtungen kommt es in den Primärozoniden **3** und **13** zudem zu einer starken sterischen Behinderung der zum Trioxolanring β -ständigen H-Atome (**3a**), wenn man nicht stärkere Winkeldeformationen zuläßt. In beiden Verbindungen wird also durch diese „B-Spannung“ (back strain)¹⁹⁾ ein erlaubter dipolarer Zerfall in Keton und Carbonyloxid aus sterischen Gründen besonders schnell erfolgen.

Ähnlich, wenn auch im Modell etwas geringer, ist die Behinderung der β -Wasserstoffatome in den 1,2-Dioxetanen **2** und **12**. Hier ist aber ein synchroner Zerfall zu zwei Molekülen Keton nicht „erlaubt“ und daher kein Weg zur Verminderung der „B-Spannung“. Bricht jedoch zunächst – was chemisch plausibel erscheint – die O–O-Bindung, so hat diesem Bruch eine Dehnung vorauszugehen, die aber die Spannung erhöhen würde. Vielleicht kann mit solchen Vorstellungen die besondere Stabilität von **2** und **12** erklärt werden.

3. Adamantanon erweist sich als besseres 1,3-Dipolarophil verglichen mit den meisten anderen Ketonen und selbst mit Benzaldehyd, wie aus dem Ergebnis der Ozonisierung von Tetramethyläthylen, Bis-cyclohexylen und Isostilben bei Gegenwart von Adamantanon hervorgeht. Vermutlich hängt das ungewöhnliche Verhalten von Adamantanon (und von Bicyclo[3.3.1]nonan-9-on) mit der großen Tendenz des sp^2 -hybridisierten C-Atoms zusammen, in den sp^3 -hybridisierten Zustand überzugehen, wodurch das stabile und hochsymmetrische Adamantansystem wiederhergestellt wird. Wieweit diese Tendenz auch bei anderen Reaktionen zum Zuge kommt, wäre einer Untersuchung wert.

4. Das Entstehen der normalen Ozonide von **1** und **11** hat aber außer der starken Dipolarophilie des Adamantanons und des Bicyclo[3.3.1]nonan-9-ons eine besondere Beständigkeit ihrer Carbonyloxide zur Voraussetzung. Diese können sich nämlich nicht wie Acetonoxid über ein Vinylhydroperoxid in ein Hydroxyketon umlagern¹⁴⁾, weil die Vinylhydroperoxide in den überbrückten Systemen die Bredtsche Regel verletzen würden.

5. Es ist somit verständlich, daß bei den beiden Kohlenwasserstoffen **1** und **11** a) die Hauptreaktion zur Bildung von Epoxiden führt, b) die daneben entstehenden Primärozonide (**3** und **13**) besonders unbeständig sind und c) die durch ihren 1,3-dipolaren Zerfall gebildeten Bruchstücke besonders günstige Voraussetzungen für die Bildung der Normalozonide **4** und **14** bieten.

¹⁸⁾ F. L. Greenwood und L. J. Durham, J. Org. Chem. **34**, 3363 (1969).

¹⁹⁾ E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 453, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

Herrn Prof. R. Criegee danke ich für die Anregungen und Diskussionen, die dieser Arbeit zugute kamen. Herrn Prof. H. Günther bin ich für die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren dankbar. Den Herren Professoren I. Halasz und H. Engelhardt danke ich für die Möglichkeit die Hochdruck-Flüssigchromatographie in Saarbrücken durchführen zu können. Die Firma „Philips-Duphar“, Weesp-Niederlande, überließ uns mit Großzügigkeit Adamantanon, wofür ich zu Dank verpflichtet bin.

Experimenteller Teil

Ozonisierung von Bis-adamantyliden (1) in Pentan. Ozonid des Bis-adamantylidens (4): 1.34 mg (5 mmol) **1** werden in 134 ml Pentan bei -78°C in Suspension ozonisiert. Nach Beendigung der Ozonisierung wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch präparative DC aufgetrennt. Neben geringen Mengen von unumgesetztem **1** und Adamantanon konnten 850 mg (60%) Epoxid **5** und 505 mg (33%) Ozonid **4** isoliert werden. Eine Lösung von **4** in Methanol scheidet beim Abkühlen farblose Kristalle ab. Schmp. $140 - 144^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (CCl_4) von **4**: 930, 1025, 1090, 1110, 1220, 1260, 1310, 1360, 1375, 1450, 1470, 2870, 2920 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CCl_4): ein breites strukturloses Signal bei $\tau = 7.78 - 8.33$. – ^{13}C -NMR ($\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$): 110.91 (2C), 36.89 (2C), 36.52 (4C), 34.95 (4C), 34.68 (4C), 26.97 (2C), 26.48 (2C) (die chemischen Verschiebungen sind in ppm, bezogen auf TMS, angegeben). – MS (70 eV): $m/e = 316, 166, 150, 121, 79, 67$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (316.4) Ber. C 75.94 H 8.92

Gef. C 75.69 H 9.02 Mol.-Masse 313 (osmometr. in Aceton)

Ozonisierung von Bis-adamantyliden (1) in Essigester: (Die Ozonisierung von **1** in Methylenchlorid und in Äther verläuft ebenso wie die hier beschriebene.) 268 mg (1 mmol) **1** werden in 27 ml Essigester bei -78°C in Suspension ozonisiert. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand durch DC untersucht. Es kann kein Ozonid **4** identifiziert werden. Durch Umkristallisation des Rohproduktes und DC der Mutterlauge erhält man zu 92% das Epoxid **5**.

Ozonisierung von Bis-adamantyliden (1) in Pentan/Essigester/Methanol (1:1:1): 268 mg (1 mmol) **1** werden in 30 ml des Lösungsmittelgemisches bei -50°C ozonisiert. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Pumpenvakuum getrocknet. ^1H -NMR-spektroskopisch ist kein Methoxyhydroperoxid nachweisbar. Durch DC können 57 mg Ozonid **4** und 200 mg Epoxid **5** isoliert werden.

Ozonisierung von Bis-adamantyliden (1) in Gegenwart von TCNE: 268 mg (1 mmol) **1** und 128 mg (1 mmol) TCNE werden in 26 ml Pentan/Essigester (1:1) bei -78°C ozonisiert. Nach Beendigung der Reaktion entfernt man das Lösungsmittelgemisch bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer, digeriert den Rückstand mit CCl_4 und filtriert die Kristalle ab. Die kristalline Fraktion wird spektroskopisch untersucht, doch kann kein TCNE-Oxid gefunden werden²⁰⁾. TCNE wird zu 90% zurückerhalten. Die Mutterlauge wird durch DC getrennt. Hauptfraktion ist das Epoxid **5** (180 mg = 66%), daneben können noch 90 mg (28%) des Ozonids **4** isoliert werden.

Thermische Zersetzung des Ozonids 4: 126 mg (0.4 mmol) **4** werden in einem Sublimator bei 10 Torr auf 100°C erhitzt. Innerhalb von ungefähr einer Stunde war die ganze kristalline Masse sublimiert. Durch DC konnten zwei Komponente isoliert werden die als Adamantanon (**6**) und Lacton **7** identifiziert wurden. Die Ausbeute an **6** und **7** lag je bei 42%.

²⁰⁾ H. Keul, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1973.

Versuch das Ozonid 4 katalytisch zu hydrieren: 126 mg (0.4 mmol) **4** werden in 13 ml Essigester über 100 mg Palladium auf Kohle (1 : 10) in einer Mikrohydrierapparatur Hydrierungsbedingungen unterworfen. Nach einer Stunde ist kein Wasserstoffverbrauch zu beobachten. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse ergibt zu gleichen Teilen Adamantanon (**6**) und Lacton **7** in einer Ausbeute von jeweils 90% (54 mg **6** und 60 mg **7**).

Versuch das Ozonid 4 mit Triphenylphosphin in Hexan zu reduzieren: 62 mg (0.2 mmol) **4** in 15 ml Hexan werden mit 57 mg (0.22 mmol) Triphenylphosphin 2 h unter Rückfluß gekocht. Im Reaktionsgemisch kann nur unumgesetztes Ausgangsprodukt identifiziert werden. Auch nach 24 h unter denselben Reaktionsbedingungen ist keine Umsetzung feststellbar.

Reduktion des Ozonids 4 mit Isopropylmagnesiumchlorid: 105 mg (0.3 mmol) **4** werden bei Raumtemp. zur zehnfachen Menge an filtriertem Isopropylmagnesiumchlorid in Äther gegeben. Die Reaktionsmasse wird 20 h bei Raumtemp. und vor dem Aufarbeiten 1 h unter Rückfluß gerührt. Die Aufarbeitung ergibt nur 2-Adamantanol (**8**) in 85proz. Ausb. Wird das Ozonid **4** bei -40°C der Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid zugesetzt, kann nach Aufarbeitung der Reaktionsmasse ebenfalls nur **8** gefunden werden.

Auch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid liefert unter gleichen Temperaturbedingungen nur 2-Adamantanol (**8**).

Auch Reduktion mit Zink in Essigsäure gibt kein Di-adamantyl-pinakol sondern nur **8** (Versuchsbedingungen siehe bei der Reduktion von **12**).

Bis-bicyclo[3.3.1]non-9-yliden (11)

a) 9,9-Dibrombicyclo[3.3.1]nonan (**10**): 6.9 g (50 mmol) Bicyclo[3.3.1]nonan-9-on (**9**) und 32.5 g Phosphorpentabromid (75 mmol) werden in einem Kolben verrührt, wobei die Reaktionsmasse flüssig wird und sich erwärmt. Bei 70°C wird 1 h weiter gerührt und anschließend in 60°C warmes Wasser gegossen. Nachdem die Hydrolyse vollständig ist, wird mit Methylenechlorid extrahiert, die Lösung mit 1proz. Natronlauge gewaschen, auf Calciumchlorid getrocknet und über Aktivkohle filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der kristalline Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. $184-186^{\circ}\text{C}$. Ausb. 90%.

IR (CCl_4): 720, 860, 900, 945, 1080, 1120, 1235, 1280, 1450, 2870, 2890, 2940, 3000 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 7.93-8.53$ (m, 8H), $7.08-7.68$ (m, 6H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2$ (282.0) Ber. C 38.33 H 5.00 Gef. C 38.17 H 5.02

b) Zu einer Lösung von 0.29 g Kupferacetat in 6 ml Essigsäure gibt man 4.4 g Zink und erwärmt die Suspension, bis die blaue Farbe des Kupferions verschwindet. Die farblose Flüssigkeit wird dekantiert und der metallische Rückstand gewaschen (1 mal mit 10 ml Essigsäure, 4 mal mit je 10 ml Äther und letztlich mit 10 ml THF). Zu dem so erhaltenen Reagenz gibt man 2.0g **10** in 10 ml THF und schüttelt die Reaktionsmasse unter Eiskühlung. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen ist, wird noch 10 min zum Sieden erhitzt, der Rückstand in Äther gelöst, mit 10 ml 2 N H_2SO_4 und anschließend mit Wasser gewaschen, die Ätherlösung getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Zum Rückstand gibt man 5 ml Methanol, filtriert die Kristalle ab und wäscht noch 2 mal mit je 5 ml Methanol nach. Nach Sublimation bei $100^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr schmilzt die Probe bei $144-146^{\circ}\text{C}$. Ausb. 70%.

IR (CCl_4): 890, 1115, 1440, 1450, 1480, 2850, 2920, 2980 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 7.12$ (m, 4H), 8.20 (m, 24H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}$ (244.4) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.30 H 11.56

Epoxid 15 des Bis-bicyclo[3.3.1]non-9-ylidens (11): 244 mg (1 mmol) **11** werden in 5 ml Methylenechlorid gelöst und bei 0°C mit der äquivalenten Menge 40proz. Peressigsäure behandelt. Nach 24 h wird die Reaktionsmasse aufgearbeitet; man erhält farblose Kristalle vom Schmp. $170-171^{\circ}\text{C}$ (aus Methanol).

IR (CCl₄): 865, 905, 960, 1115, 1445, 1485, 2860, 2920, 2990 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): ein strukturloses breites Signal bei $\tau = 8.17$.

C₁₈H₂₈O (260.4) Ber. C 83.02 H 10.84 Gef. C 83.10 H 11.02

Dioxetan 12 des Bis-bicyclo[3.3.1]non-9-ylidens (11): 244 mg (1 mmol) **11** in 50 ml Methylchlorid werden bei Raumtemp. einer sensibilisierten (Methylenblau) Photooxidation unterworfen. Nach 2 h wird die Reaktion unterbrochen, das Lösungsmittel abdestilliert und der kristalline Rückstand durch DC aufgetrennt. Neben 140 mg (51 %) Dioxetan **12** wurden 100 mg Keton **9** (36 %) und unumgesetztes **11** isoliert. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt das Dioxetan **12** bei 138 °C (Zers.).

IR (CCl₄): 870, 890, 985, 1030, 1120, 1375, 1450, 1485, 2880, 2920, 2980 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 7.47$ (m, 4H), 8.13 (m, 24H).

C₁₈H₂₈O₂ (276.4) Ber. C 78.29 H 10.21 Gef. C 78.38 H 10.29

Thermische Zersetzung des Dioxetans 12: 27 mg (0.1 mmol) **12** werden in einem Sublimator bei 30 Torr auf 140 °C Badtemp. erhitzt. Innerhalb von 15 min sublimiert die ganze Menge ohne Rückstand. Das IR-Spektrum des Sublimats ist identisch dem von Bicyclo[3.3.1]nonan-9-on (**9**).

Reduktion des Dioxetans 12 mit Zink in Essigsäure: 55 mg (0.2 mmol) **12** werden in 20 ml Essigsäure mit 230 mg Zinkstaub bei Raumtemp. 12 h gerührt. Der Zinkstaub wird abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und die Lösung in 40 ml Wasser gegossen. Die wäbr. Phase wird ausgeäthert und die Ätherlösung so lange mit Natriumhydrogencarbonat verrührt, bis keine CO₂-Entwicklung mehr zu sehen ist. Die Lösung wird nun getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Schmp. 205–207 °C. Ausb. 80 %. Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer authentischen Probe 9,9'-Dihydroxy-bis(bicyclo[3.3.1]non-9-yl) (**18**) überein.

9,9'-Dihydroxy-bis(bicyclo[3.3.1]non-9-yl) (18): Eine Lösung von 44 mg (0.18 mmol) **11** in 1 ml Pentan wird mit einer solchen von 49 mg OsO₄ und 0.04 ml Pyridin in 1 ml Pentan vereinigt. Im Laufe von Wochen scheidet sich ein Gemisch von dunkeln und hellgelben Nadeln (OsO₄ · 2Py) ab, von denen sich nur die letzten in kaltem Methanol lösen. Das OsO₄ · 2Py-Addukt von **11** wog 36 mg (31 %). Aus der Pentanlösung ließen sich 18 mg (40 %) farbloses **11** zurückgewinnen. Die Lösung von 210 mg des Adduktes in einer Mischung von 5 ml Benzol mit 5 ml Methylchlorid sättigt man mit Schwefelwasserstoff, filtert am anderen Tag und dampft das Filtrat i. Vak. zur Trockene (82 mg). Nach Absublimieren von 25 mg flüchtigen Bestandteilen bei 12 Torr/90 °C Badtemp. kristallisiert man aus n-Hexan um. Ausb. 28 mg. Schmp. 206–207 °C (Zers.).

IR (KBr): 600, 700, 750, 820, 870, 890, 945, 980, 1005, 1025, 1080, 1110, 1215, 1250, 1305, 1340, 1360, 1430, 1450, 2900, 2960, 3620 cm⁻¹.

C₁₈H₃₀O₂ (278.4) Ber. C 77.65 H 10.86 Gef. C 77.74 H 10.85

Ozonisierung von 11 in Pentan. Ozonid 14 des Bis-bicyclo[3.3.1]non-9-ylidens: 488 mg (2 mmol) **11** werden in 50 ml Pentan bei –78 °C ozonisiert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der kristalline Rückstand durch DC getrennt. Hauptprodukt (400 mg = 77 %) ist das Epoxid **15**, daneben erhält man noch 100 mg (18 %) Ozonid **14**. Schmp. 138 °C (Zers.) aus Methanol.

IR (CCl₄): 875, 910, 1030, 1100, 1125, 1225, 1255, 1380, 1450, 1485, 2870, 2890, 3030, 3090 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): ein breites strukturloses Signal bei $\tau = 8.17$.

C₁₈H₂₈O₃ (292.4) Ber. C 73.93 H 9.65 Gef. C 74.20 H 9.81

Ozonisierung von 11 in Essigester: (Analog verläuft die Ozonisierung in Methylchlorid und in Äther.) 244 mg (1 mmol) **11** werden in 25 ml Essigester bei –78 °C ozonisiert. Das Lösungsmittel wird abgetrennt, sodann wird durch DC getrennt. Hauptprodukt (210 mg) ist das Epoxid **15** neben unumgesetztem **11** und Keton **9**. Kein Ozonid **14** konnte isoliert werden.

Thermische Zersetzung des Ozonids 14: 58 mg (0.2 mmol) **14** werden in einem Sublimator bei 140°C zersetzt. Das Sublimat wird durch DC aufgetrennt; neben nicht identifizierten Produkten erhält man in jeweils 30proz. Ausb. das Keton **9** und das Lacton **17**.

Katalytische Hydrierung des Ozonids 14: Die katalytische Hydrierung wird in einer Mikrohydrierapparatur mit Palladium auf Kohle (1 : 10) vorgenommen. Katalysator und Lösungsmittel werden vorhydriert, dann das Ozonid hinzugegeben. Aus 58 mg (0.2 mmol) **14** konnte unter diesen Bedingungen, außer nicht identifizierten Produkten, nur Keton **9** isoliert werden. Ausb. 50%.

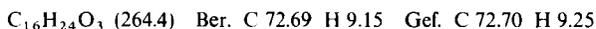
Reduktion des Ozonids 14 mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther: Zu einer Suspension von LiAlH₄ in Äther bei -20°C wird eine Lösung von 58 mg (0.2 mmol) **14** in Äther getropft. Man rührt über Nacht und läßt auf Raumtemp. kommen. Die Aufarbeitung ergibt neben 50% Alkohol **16** auch andere, nicht identifizierte Produkte.

Ozonisierung von 11 in Pentan/Essigester/Methanol: Die Reaktion verläuft wie bei der Ozonisierung von **1**; Hauptprodukt ist das Epoxid **15** neben geringen Mengen Ozonid **14**. Das entsprechende Methoxy-hydroperoxid konnte nicht identifiziert werden.

Ozonisierung von 11 in Gegenwart von TCNE: Wie bei der Ozonisierung von **1** hat TCNE keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Reaktionsprodukte sind das Epoxid **15** (Hauptprodukt) und das Ozonid **14**. Kein TCNE-Oxid kann identifiziert werden.

Ozonisierung von Bis-cyclohexylen in Pentan in Gegenwart von Adamantanon. Ozonid 21 des Cyclohexylenadamantans: 328 mg (2 mmol) Bis-cyclohexylen werden in 100 ml Pentan in Gegenwart von 600 mg (4 mmol) Adamantanon ozonisiert. Durch Säulenchromatographie wird die Fraktion der Ozonide von überschüssigem Adamantanon getrennt und dann durch DC gereinigt. Man erhält 475 mg (90%) Ozonid **21**.

IR (CCl₄): 905, 935, 1020, 1075, 1085, 1110, 1165, 1220, 1280, 1360, 1450, 2860, 2930 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 7.85–8.62 (breites strukturloses Signal). — MS (70 eV): m/e = 264, 166, 150, 121, 98, 79.



Ozonisierung von Tetramethyläthylen in Pentan in Gegenwart von Adamantanon. Ozonid 20 des Isopropylidenadamantans: 168 mg (2 mmol) Tetramethyläthylen werden in 100 ml Pentan in Gegenwart von 600 mg (4 mmol) Adamantanon ozonisiert (Aufarbeitung wie im vorigen Versuch). Es werden 45 mg (10%) Ozonid **20** erhalten.

IR (CCl₄): 920, 1020, 1085, 1110, 1180, 1195, 1210, 1250, 1370, 1380, 1450, 2860, 2920, 2990 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.00–8.43 (breites strukturloses Signal, 14H), 8.58 (s, 6H).



Ozonisierung von Isostilben in Pentan in Gegenwart von Adamantanon. Ozonid 22 des Benzylidenadamantans: 360 mg (2 mmol) Isostilben werden in 100 ml Pentan in Gegenwart von 600 mg Adamantanon ozonisiert. Die Aufarbeitung ergibt in 40proz. Ausb. die beiden Stilbenozonide und in 60proz. Ausb. das Ozonid **22** (identisch mit einer authentischen Probe¹⁾).

Ozonisierung von cis-Di-tert-butyläthylen in Pentan in Gegenwart von Adamantanon: 280 mg (2 mmol) des Olefins werden in 100 ml Pentan in Gegenwart von 600 mg Adamantanon ozonisiert. Nach Abtrennen und Untersuchen der Fraktion der Ozonide können nur die beiden isomeren Di-tert-butyläthylen-ozonide, nicht aber ein gemischtes Ozonid isoliert werden.

Ozonisierung von 23 in Pentan in Gegenwart von Adamantanon: 352 mg (2 mmol) **23** werden in 100 ml Pentan in Gegenwart von 600 mg (4 mmol) Adamantanon ozonisiert. Durch SC trennt man überschüssiges Adamantanon von der Fraktion der Ozonide und dann durch DC die beiden Ozonide voneinander. Erhalten werden 30 mg (7%) Ozonid **20** und 160 mg (25%) Ozonid **4** (Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben).

Ozonisierung von 24 in Pentan in Gegenwart von Adamantanon: 224 mg (1 mmol) **24** werden in 100 ml Pentan in Gegenwart von 300 mg (2 mmol) Adamantanon ozonisiert (Aufarbeitung wie bei der Ozonisierung von **23**). Man erhält 100 mg (37%) Ozonid **22** und 158 mg (50%) Ozonid **4** (Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben).

Ozonisierung von 11 in Pentan in Gegenwart von Adamantanon. Ozonid 19 des Bicyclo[3.3.1]non-9-yliden-adamantans: 488 mg (2 mmol) **11** und 600 mg (4 mmol) Adamantanon werden in 100 ml Pentan ozonisiert. Durch SC werden die Ozonide von Epoxid und Ketonen getrennt, dann die Fraktion der Ozonide nochmals durch DC gereinigt. Die Trennung des Ozonids **19** von **14** gelingt nur durch Hochdruck-Flüssigchromatographie an einer Säule mit silanisierendem (Dioctadecyl-dichlorsilan) Kieselgel und Methanol/Wasser als Elutionsmittel. Es werden 50 mg Ozonid **19** von insgesamt 80 mg Ozonidgemisch isoliert. Eine analysenreine Probe schmilzt bei 134–136°C (Zers., Methanol).

IR (CCl₄): 870, 910, 925, 1025, 1080, 1115, 1130, 1220, 1260, 1320, 1360, 1380, 1450, 2860, 2910 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): ein breites strukturloses Signal bei τ = 7.78–8.33. – ¹³C-NMR (CDCl₃/CCl₄): 20.48 (1C), 20.98 (1C), 26.48 (1C), 26.91 (1C), 29.23 (2C), 29.77 (2C), 34.68 (2C), 34.95 (2C), 36.35 (2C), 36.57 (2C), 36.84 (1C), 110.9 (2C). – MS (70 eV): m/e = 304, 166, 154, 150, 138, 121, 98, 79.

C₁₉H₂₈O₃ (304.4) Ber. C 74.96 H 9.27 Gef. C 75.13 H 9.21

Gemeinsame Ozonisierung von 1 und 11 in Pentan: 268 mg (1 mmol) **1** und 244 mg (1 mmol) **11** werden in 50 ml Pentan bei –78°C ozonisiert. Nach Beendigung der Ozonisierung wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand durch DC in zwei Fraktionen getrennt, die Fraktion der Ozonide und die Fraktion der Epoxide. Massenspektrometrische Untersuchung der Fraktion der Ozonide zeigt neben den Molekülpeaks von **4** (m/e = 316) und **14** (m/e = 292) auch einen Peak bei 304, den wir **19** zuordnen. **19** konnte aus diesem Gemisch durch Hochdruck-Flüssigchromatographie isoliert werden.

[393/74]