

Ozonolyse von symmetrisch 1,2-disubstituierten Ethylenen in salzsaurem Methanol: Säurekatalysierte Folgereaktionen von Primärspaltprodukten

Karl Griesbaum* und Joachim Neumeister

Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie, Universität Karlsruhe (TH),
Kaiserstr. 12, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 10. Dezember 1981

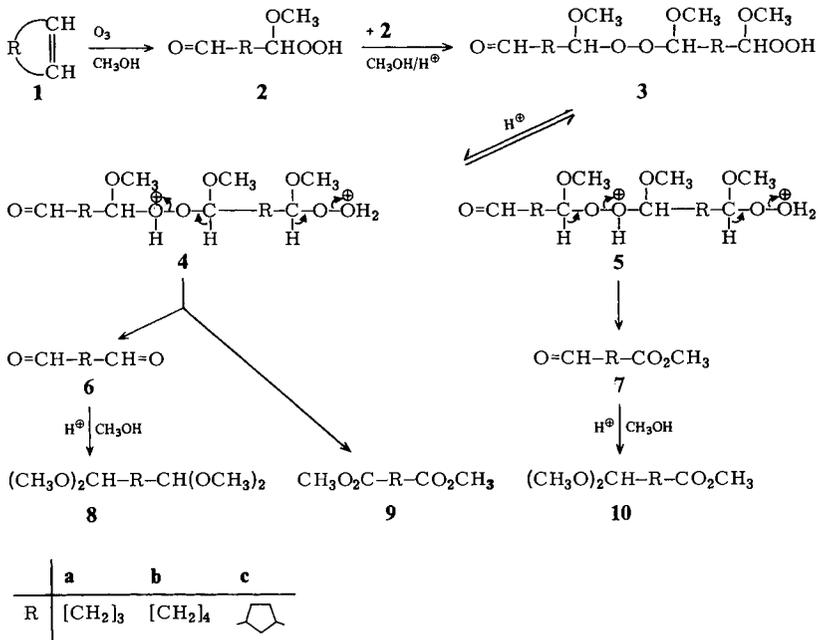
Die Ozonolyse von Olefinen in wasserfreien 1 M Lösungen von Chlorwasserstoff in Methanol bei $\leq 0^\circ\text{C}$ wurde untersucht. Beim Erwärmen der Ozonolyseprodukte traten HCl-katalysierte Folgereaktionen ein, in deren Verlauf die peroxidischen Primärspaltprodukte in peroxidfreie Endprodukte umgewandelt wurden. Z. B. lieferten Cyclopenten (**1a**) und Cyclohexen (**1b**) Gemische der entsprechenden α,ω -Dialdehyd-bis(dimethylacetale) (**8**), α,ω -Dicarbonsäure-dimethylester (**9**) und ω -Aldehyd-dimethylacetal-carbonsäure-methylester (**10**). Norbornen (**1c**) ergab ein Gemisch der entsprechend substituierten 1,3-Cyclopentanverbindungen (**8c**–**10c**), Phenanthren (**22**) ein Gemisch von 2'-Formyl-2-biphenylcarbonsäure-methylester (**24a**), 2,2'-Biphenyldicarbaldehyd (**24b**) und 2,2'-Biphenyldicarbonsäure-dimethylester (**24c**). Für die Entstehungsweise und die Verteilung der Produkte wurde ein Reaktionsweg formuliert, welcher z. T. durch Modellreaktionen bestätigt wurde.

Ozonolysis of Symmetrically 1,2-Disubstituted Ethylenes in HCl/Methanol Solutions: Acid Catalyzed Reactions of Primary Cleavage Products

The ozonolysis of olefins in 1 M anhydrous solutions of hydrogen chloride in methanol at $\leq 0^\circ\text{C}$ was investigated. Upon warm-up of the ozonolysis products, the peroxidic primary fragmentation products were converted into non-peroxidic end-products by HCl-catalyzed reactions. Cyclopentene (**1a**) and cyclohexene (**1b**), e. g., afforded mixtures of the corresponding α,ω -dialdehyde-bis(dimethyl acetals) (**8**), dimethyl α,ω -dicarboxylates (**9**), and methyl ω -aldehyde dimethyl acetal carboxylates (**10**). Norbornene (**1c**) gave a mixture of the correspondingly substituted 1,3-cyclopentane compounds (**8c**–**10c**), phenanthrene (**22**) gave a mixture of methyl 2'-formyl-2-biphenyl-carboxylate (**24a**), 2,2'-biphenyldicarbaldehyde (**24b**), and dimethyl 2,2'-biphenyldicarboxylate (**24c**). A reaction scheme was advanced for the rationalization of the types and the distribution of the products. It was partly substantiated by model reactions.

Bei der Ozonolyse von substituierten Vinylchloriden in Methanol haben wir beobachtet, daß der als Nebenprodukt auftretende Chlorwasserstoff Folgereaktionen von Primärspaltprodukten katalysieren und somit die Natur der Endprodukte beeinflussen kann^{1,2}). In der vorliegenden Arbeit sollte deshalb der Einfluß der Säurekatalyse auf die Natur der Endprodukte bei der Ozonolyse von nicht chlorierten Olefinen in Methanol untersucht werden. Dazu wurden einige symmetrisch 1,2-disubstituierte Ethylene in 1 M Lösungen von wasserfreiem Chlorwasserstoff in Methanol bis zur völligen Spaltung der Doppelbindung ozonisiert.

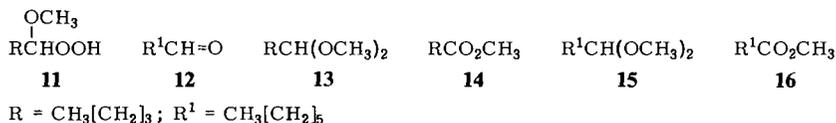
Ozonolyse von Cyclopenten (**1a**) und Cyclohexen (**1b**) bei -78°C lieferte stark peroxidische Lösungen. Bei deren Erwärmen auf Raumtemperatur traten, im Gegensatz zu den entsprechenden Ozonolyseprodukten in nicht angesäuertem Methanol, stark exotherme Reaktionen ein, in deren Verlauf der Peroxidgehalt verschwand. GC-Analysen der neutralisierten, peroxidfreien Rohgemische zeigten jeweils drei Hauptpeaks, welche zusammen über 90% der Gesamtpeakflächen ausmachten und ein Peakflächenverhältnis von ca. 1:1:2 aufwiesen. Durch Koinjektion sowie durch Vergleich der GC/MS-Daten mit denen der authentischen Substanzen wurden diese Peaks der Reihe nach den Verbindungen **8a** (27%)³⁾, **9a** (23%) und **10a** (46%) bzw. **8b** (20%), **9b** (24%) und **10b** (48%) zugeordnet. Die Verbindungen **8b** – **10b** sowie zu geringen Anteilen aufgetretene Nebenprodukte aus der Ozonolyse von Cyclohexen wurden außerdem noch durch präparative Gaschromatographie isoliert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert.



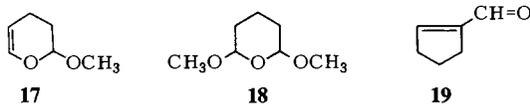
Die Ergebnisse zeigen, daß der anwesende Chlorwasserstoff die Natur der Ozonolyseprodukte entscheidend beeinflusste: Statt der in neutralem Methanol zu erwartenden Primärsplaltprodukte **2**⁴⁾ bzw. deren Folgeprodukte **3** oder Oligomeren von **3**⁴⁾ waren die peroxidfreien Splaltprodukte **8** – **10** die wesentlichen Endprodukte. Von diesen waren nur die Verbindungen **10** auf der Oxidationsstufe der Primärfragmente **2**, wohingegen die Produkte **8** durch Reduktion der Methoxyhydroperoxidgruppen in **2** und die Produkte **9** durch Oxidation der Aldehydgruppen in **2** entstanden sein mußten. Wir erklären diese Vorgänge durch intramolekulare Redox-Reaktionen zwischen den Aldehyd- und den Hydroperoxidgruppen in **2** über die Zwischenstufen **3** oder Oligomere

von **3**. Die säurekatalysierte Spaltung der Peroxidbindungen in **3** liefert über **4** ein Molekül **6** sowie ein Molekül **9** und über **5** zwei Moleküle **7**. Anschließende Acetalisierung der Aldehydgruppen in **6** und in **7** ergibt die erhaltenen Endprodukte **8** bzw. **10**.

Die gefundenen Produktverhältnisse (**8**:**9**:**10** ca. 1:1:2) sind in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Reaktionsablauf. Eine weitere Stütze dafür erbrachte die Umsetzung äquimolarer Mengen des Methoxyhydroperoxids **11** und des Aldehyds **12** in salzsaurem Methanol. Sie lieferte in einer stark exothermen Reaktion ein peroxidfreies Gemisch, in welchem gaschromatographisch die Produkte **13** (21%), **14** (26%), **15** (21%) und **16** (27%) nachgewiesen wurden.

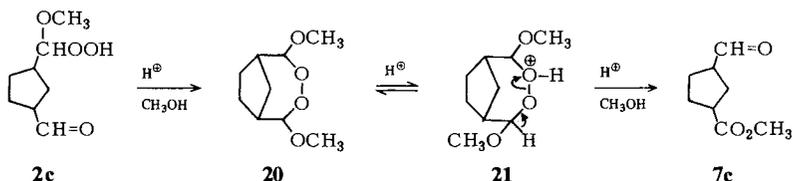


Neben den Peaks der Hauptprodukte **8**–**10** zeigten die Gaschromatogramme der peroxidfreien, neutralisierten Ozonolyseprodukte von **1a**, **b** sowie aller nachfolgend beschriebenen Olefine jeweils den Peak von Chlormethan. Im Ozonolyseprodukt von Cyclopenten wurden außerdem die Verbindungen **6a** (ca. 1%), **7a** (2%), **17** (< 1%) sowie *cis*- und *trans*-**18** (je 1%), im Ozonolyseprodukt von Cyclohexen die Verbindungen **6b** (6%), **7b** (1%) und **19** (< 1%) durch GC-Koinjektion und GC/MS-Analyse nachgewiesen. Wir vermuten, daß diese Nebenprodukte überwiegend während der GC-Analyse entstanden sind, und zwar durch Spaltung der entsprechenden Acetale **8** bzw. **10** sowie durch säurekatalysierte Folgereaktionen von Dialdehyd **6a** zu **17** und **18** bzw. von Dialdehyd **6b** zu **19**. In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß die Gaschromatogramme der nicht neutralisierten peroxidfreien Ozonolyseprodukte von **1a** und von **1b** höhere Anteile der Komponenten **6a** (4%), **7a** (35%), **17** (3%), *cis*-**18** (4%) und *trans*-**18** (18%) bzw. von **6b** (6%), **7b** (42%) und **19** (5%) zeigten.

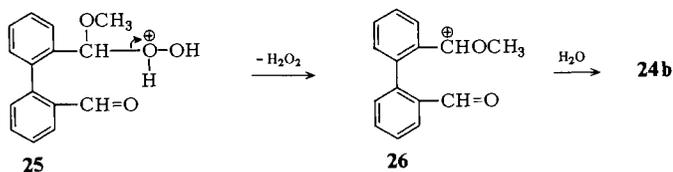
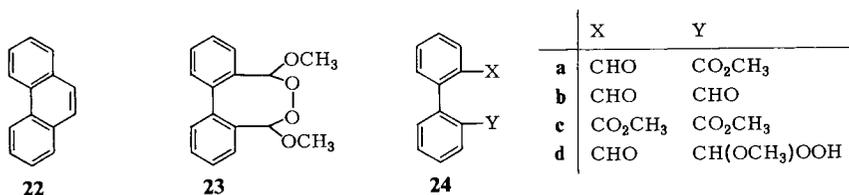


Die Ozonolyse von Norbornen (**1c**) in salzsaurem Methanol bei -78°C ergab ebenfalls ein peroxidisches Produkt, welches beim Erwärmen exotherm reagierte unter Verlust des Peroxidgehaltes. GC-Analyse des neutralisierten peroxidfreien Rohgemisches zeigte wieder drei Hauptpeaks, welche zusammen ca. 95% der Gesamtpeakflächen ausmachten. Durch Koinjektion sowie durch GC/MS-Analysen wurden diese Peaks den Verbindungen **8c** (16%), **9c** (20%) und **10c** (59%) zugeordnet. Die Peakflächen der drei Produkttypen standen somit nicht im Verhältnis von 1:1:2, sondern etwa im Verhältnis 1:1.2:3.7, d. h. es wurde deutlich mehr **10c** gebildet, als man nach dem vorstehend postulierten Reaktionsablauf erwartet hätte. Dies läßt sich damit erklären, daß das Primärsplattprodukt **2c** nur zum Teil intermolekular zu **3c**, zu einem anderen Teil dagegen intramolekular zu **20** weiterreagiert, wie dies für die Ozonolyse von Norbornen

in neutralem Methanol bereits früher beobachtet worden war⁵⁾. Die säurekatalysierte Spaltung der Peroxidbindung in **20** sollte wegen dessen symmetrischen Aufbaues nur eine protonierte Zwischenstufe, nämlich **21**, und somit nur ein Spaltprodukt, nämlich **7c**, und daraus durch Acetalisierung **10c** liefern.

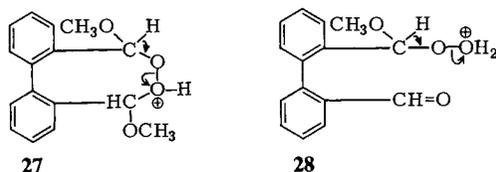


Die Ozonolyse von Phenanthren (**22**) wurde wegen dessen schlechter Löslichkeit in salzsäurem Methanol bei 0°C durchgeführt. Dabei fiel, ebenso wie bei der Ozonolyse in neutralem Methanol⁶⁾, das schwerlösliche, kristalline Peroxyacetal **23** aus. Beim Stehenlassen in salzsäurem Methanol bei Raumtemp. trat nach 12 h an **23** keine Veränderung ein; beim Kochen unter Rückfluß wurden der Aldehydester **24a** (55%), der Dialdehyd **24b** (40%), der Diester **24c** (3%), sowie geringe Mengen an Nebenprodukten erhalten. Kochen von **23** in neutralem Methanol lieferte dagegen, in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen⁶⁾, den Esteraldehyd **24a** mit 93% Ausbeute.

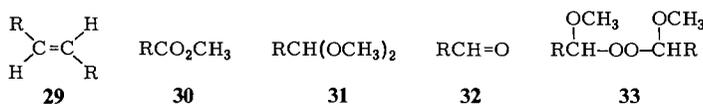


Im Vergleich zu den Ergebnissen mit den Substraten **1a** – **c** waren somit zwei wesentliche Unterschiede aufgetreten: Die Aldehydfragmente **24a** und **b** wurden nicht acetalisiert und das Reduktionsprodukt **24b** des Primärsplaltproduktes **24d** entstand zu deutlich höheren Anteilen als dessen Oxidationsprodukt **24c**. Die letztere Tatsache erklären wir damit, daß aus dem Peroxyacetal **23** beim Erhitzen in salzsäurem Methanol das Primärsplaltprodukt **24d** zurückgebildet wird, welches anschließend über die protonierte Zwischenstufe **25** den Dialdehyd **24b** und Wasserstoffperoxid liefert. Eine analoge Reaktion unter Abspaltung von Wasserstoffperoxid aus einem benzyllischen Hydroperoxid wurde bereits früher erwähnt⁷⁾. Sie ist vermutlich durch die Stabilität des intermediär auftretenden benzyllischen Kations **26** bedingt.

Die Bildung des Esteraldehyds **24a** kann durch säurekatalysierte Spaltung der Peroxidbindung entweder von **23** über die protonierte Zwischenstufe **27** oder von **24d** über die protonierte Zwischenstufe **28** erklärt werden.



Die Ozonolyse von *trans*-4-Octen (**29a**) und *trans*-Stilben (**29b**) ergab jeweils stark peroxidische Lösungen. Beim Aufwärmen trat im ersteren Falle eine heftige, im zweiten Falle nur eine milde exotherme Reaktion ein. GC-Analysen der neutralisierten, peroxidfreien Rohprodukte zeigten die Peaks von **30a** (49%) und von **31a** (51%), bzw. von **30b** (53%), **31b** (35%) und **32b** (12%). Die Entstehungsweise dieser Produkte erklären wir ähnlich wie bei den Cycloolefinen **1a, b** über die säurekatalysierte Spaltung der symmetrischen Peroxyacetale **33** sowie nachfolgende teilweise oder vollständige Acetalisierung der Aldehydfragmente **32**.



a: R = CH₃[CH₂]₂; **b:** R = C₆H₅

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Gerät Bruker WP 60. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1. – GC/MS-Analysen: Hewlett-Packard 5985 B. – Analytische Gaschromatographie: Varian Aerograph 1400 und Shimadzu GC-6A. – Präparative Gaschromatographie (PGC): Perkin Elmer F-21.

Ozonolyse von Olefinen in salzsäurem Methanol

Allgemeine Arbeitsweise: Eine Lösung des Olefins in Methanol wurde auf die vorgesehene Reaktionstemperatur abgekühlt und kurz vor Reaktionsbeginn mit so viel einer eingestellten, konzentrierten Lösung von wasserfreiem Chlorwasserstoff in Methanol versetzt, daß eine 1 M salzsäure Lösung erhalten wurde. Dann wurde Ozon eingeleitet, bis in einer dem Ozonisierungsreaktor nachgeschalteten wäßrigen Kaliumiodidlösung Iod auftrat. Anschließend wurde die Lösung mit Stickstoff gespült und auf Raumtemp. erwärmen gelassen. Die bei ca. 0–10°C einsetzenden, in einigen Fällen heftigen, exothermen Reaktionen wurden mit einem Eisbad so kontrolliert, daß die Temperatur 40°C nicht überstieg. Das wieder erkaltete, peroxidfreie Produktgemisch wurde mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert.

Ozonolyse von Cyclopenten (1a): Eine Lösung von 6,8 g (0,10 mol) **1a** in 70 ml salzsäurem Methanol wurde bei –78°C ozonisiert. GC-Analyse (Glassäule 0,3 × 300 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 60–160°C bei 4°C/min) des neutralisierten Produktgemisches zeigte neben den Peaks von Methanol und Chlormethan acht weitere Peaks. Diese wurden durch Ver-

gleich von Retentionszeiten und GC/MS-Daten mit denen der authentischen Substanzen sowie durch Koinjektion den Verbindungen **6a** (ca. 1%), **7a** (2%), **8a** (27%), **9a** (23%), **10a** (46%), **17** (< 1%), *cis*-**18** (1%) und *trans*-**18** (1%) zugeordnet. GC-Analyse des Rohgemisches vor der Neutralisation zeigte dieselben Peaks, jedoch in verschiedenen Flächenverhältnissen: **6a** (4%), **7a** (35%), **8a** (1%), **9a** (30%), **10a** (5%), **17** (3%), *cis*-**18** (4%) und *trans*-**18** (22%).

*Pentandial (6a)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 82$ (50) $[M - H_2O]^+$, 81 (21) $[M - H_3O]^+$, 72 (58) $[M - CO]^+$, 57 (49) $[M - C_2H_3O]^+$, 44 (100) $[C_2H_4O]^+$, 43 (68) $[C_2H_3O]^+$, 41 (54), 29 (70) $[CHO]^+$. – Ret.-Zeit 25.9 min⁹⁾.

*5-Oxopentansäure-methylester (7a)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 130$ (2) M^+ , 101 (13) $[M - CHO]^+$, 98 (50) $[M - CH_3OH]^+$, 97 (48) $[M - CH_4O]^+$, 74 (100) $[M - C_3H_6O_2]^+$, 59 (43) $[CO_2CH_3]^+$, 55 (60) $[C_3H_3O]^+$, 44 (45) $[C_2H_4O]^+$, 43 (76) $[C_2H_3O]^+$, 41 (33). – Ret.-Zeit 28.5 min. – Authentische Substanz vorhanden aus der Ozonolyse von 1-Chlor-1-cyclopenten in Methanol und anschließende Reduktion mit Dimethylsulfid²⁾.

*1,1,5,5-Tetramethoxy-pentan (8a)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 129$ (23) $[M - C_2H_7O_2]^+$, 75 (100) $[CH(OCH_3)_2]^+$, 71 (69), 43 (13), 41 (16). – Ret.-Zeit 29.7 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Acetalisierung von **6a**. Sdp. 87–91 °C/5 Torr (Lit.¹⁰⁾ Sdp. 70–72 °C/1 Torr).

*Glutarsäure-dimethylester (9a)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 129$ (71) $[M - OCH_3]^+$, 128 (44) $[M - OCH_4]^+$, 101 (65) $[M - CO_2CH_3]^+$, 100 (90) $[M - C_2H_4O_2]^+$, 87 (22) $[M - CH_2CO_2CH_3]^+$, 59 (100) $[CO_2CH_3]^+$, 55 (36) $[C_3H_3O]^+$, 42 (31), 41 (18). – Ret.-Zeit 32.3 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Veresterung von Glutarsäure; ¹H-NMR-Spektrum übereinstimmend mit Literaturdaten^{11a)}.

*5,5-Dimethoxy-pentansäure-methylester (10a)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 145$ (21) $[M - OCH_3]^+$, 144 (7) $[M - CH_3OH]^+$, 133 (28) $[M - C_2H_7O_2]^+$, 75 (100) $[CH(OCH_3)_2]^+$, 71 (94) $[C_4H_7O]^+$, 55 (11) $[C_3H_3O]^+$, 41 (21). – Ret.-Zeit 30.7 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Acetalisierung von **7a**.

*Chlormethan*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 52$, 50 (40, 100) M^+ . – Ret.-Zeit 2.1 min⁹⁾.

*3,4-Dihydro-2-methoxy-2H-pyran (17)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 114$ (19) M^+ , 83 (17) $[M - OCH_3]^+$, 82 (23) $[M - CH_3OH]^+$, 58 (100) $[C_3H_6O]^+$, 32 (55) $[CH_3OH]^+$, 31 (63) $[CH_3O]^+$. – Ret.-Zeit 11.2 min⁹⁾.

*cis-Tetrahydro-2,6-dimethoxy-pyran (cis-18)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 115$ (7) $[M - OCH_3]^+$, 86 (10) $[C_4H_6O_2]^+$, 71 (26), 58 (100) $[C_3H_6O]^+$, 31 (15) $[OCH_3]^+$. – Ret.-Zeit 20.3 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Addition von Methanol an **17** nach einer allgemeinen Vorschrift¹²⁾.

*trans-Tetrahydro-2,6-dimethoxy-pyran (trans-18)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 115$ (9) $[M - OCH_3]^+$, 86 (18) $[C_4H_6O_2]^+$, 71 (32), 58 (100) $[C_3H_6O]^+$, 31 (17) $[OCH_3]^+$. – Ret.-Zeit 18.8 min. – Authentische Substanz hergestellt wie *cis*-**18**.

Ozonolyse von Cyclohexen (1b): Eine Lösung von 5.0 g (60 mmol) Cyclohexen in 40 ml salzsäurem Methanol wurde bei –78 °C ozonisiert. GC-Analyse (Trennbedingungen wie vorstehend) des sauren, peroxidfreien Produktgemisches zeigte neben den Peaks von Methanol und Chlormethan diejenigen von **6b** (6%), **7b** (42%), **8b** (< 1%), **9b** (29%), **10b** (7%) und **19** (5%). GC-Analyse des neutralisierten Produktgemisches zeigte dieselben Peaks, jedoch in verschiedenen Flächenverhältnissen: **6b** (6%), **7b** (1%), **8b** (20%), **9b** (24%), **10b** (48%) und **19** (< 1%). – Das neutralisierte Produktgemisch wurde im Rotationsverdampfer bei 15 Torr und Raumtemp. eingengt, das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert, das Filtrat mit wenig Wasser versetzt und

mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether bei 15 Torr und Raumtemp. im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der flüssige Rückstand wurde in 20 ml Tetrachlormethan gelöst, und mittels PGC (Stahlsäule 0.8×300 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G, $80-140^\circ\text{C}$ bei $1^\circ\text{C}/\text{min}$) wurden die Komponenten **7b**, **9b** und **10b** sowie ein Gemisch von **6b** und **8b** isoliert.

*Hexandial (6b)*⁸⁾: GC/MS des isolierten Gemisches von **6b** und **8b** (rel. Int. %): $m/e = 71$ (18) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$, 70 (100) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$, 56 (67) $[\text{M}/2]^+$, 44 (20) $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$, 43 (20), 41 (30). Ret.-Zeit 30.0 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Ozonolyse von Cyclohexen in Methanol und anschließende Reduktion mit Triphenylphosphan nach einer allgemeinen Vorschrift¹³⁾. Sdp. $82^\circ\text{C}/5$ Torr (Lit.¹⁴⁾ $92-94^\circ\text{C}/9$ Torr). – Bis(2,4-dinitrophenylhydrazon): Schmp. 225°C (Lit.¹⁴⁾ 227°C).

*6-Oxohexansäure-methylester (7b)*⁸⁾: ¹H-NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.43-1.87$ (m; 4H), 2.17–2.63 (m; 4H), 3.68 (s; 3H), 9.80 (t, 1.5 Hz; 1H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 113$ (24) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 87 (71) $[\text{M} - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}]^+$, 75 (43), 74 (33), 67 (57), 59 (100) $[\text{CO}_2\text{CH}_3]^+$, 57 (43) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}]^+$, 56 (20) $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}]^+$, 55 (97), 43 (79), 42 (34), 41 (92), 39 (60). – Ret.-Zeit 32.5 min. – Authentische Substanz vorhanden aus der Ozonolyse von 1-Chlor-1-cyclohexen und anschließende Reduktion mit Dimethylsulfid²⁾.

*1,1,6,6-Tetramethoxyhexan (8b)*⁸⁾: GC/MS am isolierten Gemisch von **6b** und **8b** (rel. Int. %): $m/e = 143$ (4) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 75 (100) $[\text{CH}(\text{OCH}_3)_2]^+$, 71 (18), 67 (19), 47 (13), 41 (21), 31 (17) $[\text{OCH}_3]^+$. – Ret.-Zeit 33.2 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Acetalisierung von **6b**. Sdp. $80-83^\circ\text{C}/5$ Torr (Lit.¹⁵⁾ $103-108^\circ\text{C}/12$ Torr). – ¹H-NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.20-1.80$ (m; 8H), 3.31 (s; 12H), 4.36 (t, 5.1 Hz; 2H).

*Adipinsäure-dimethylester (9b)*⁸⁾: ¹H-NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.50-1.83$ (m; 4H), 2.16–2.53 (m; 4H), 3.67 (s; 6H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 143$ (67) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 114 (65) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^+$, 111 (69), 101 (70) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3]^+$, 74 (47) $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2]^+$, 59 (100) $[\text{CO}_2\text{CH}_3]^+$, 55 (47), 43 (43), 41 (55). – Ret.-Zeit 37.6 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Veresterung von Adipinsäure; ¹H-NMR-Spektrum übereinstimmend mit Literaturdaten^{11b)}.

*6,6-Dimethoxyhexansäure-methylester (10b)*⁸⁾: ¹H-NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.37-1.80$ (m; 6H), 2.13–2.50 (m; 2H), 3.30 (s; 3H), 3.67 (s; 6H), 4.37 (t, 5.0 Hz; 1H). – MS (rel. Int. %): $m/e = 159$ (11) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 127 (18) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 75 (100) $[\text{CH}(\text{OCH}_3)_2]^+$, 67 (23), 59 (14) $[\text{CO}_2\text{CH}_3]^+$, 47 (23). – Ret.-Zeit 34.7 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Acetalisierung von **7b**. Sdp. $59-60^\circ\text{C}/0.4$ Torr (Lit.¹⁶⁾ $83^\circ\text{C}/2.2$ Torr).

*1-Cyclopenten-1-carbaldehyd (19)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 96$ (46) M^+ , 95 (23) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 67 (100) $[\text{M} - \text{CHO}]^+$, 65 (18), 41 (38), 39 (27). – Ret.-Zeit 17.3 min. – Authentische Substanz hergestellt aus **6b**¹⁴⁾. – 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 213°C (Lit.¹⁷⁾ 215°C). – ¹H-NMR-Spektren übereinstimmend mit Literaturdaten¹⁸⁾.

Darstellung von 1-Hydroperoxy-1-methoxypentan (11): Eine Lösung von 1.0 g (12 mmol) 1-Hexen in 10 ml Methanol wurde bei -78°C ozonisiert, auf Raumtemp. erwärmen gelassen und bei 0.1 Torr eingeeengt. Als Rückstand verblieben 1.46 g (92%) **11** als farblose, viskose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.74-1.07$ (m; 3H), 1.13–1.85 (m; 6H), 3.57 (s; 3H), 4.78 (t, 6.0 Hz; 1H).

Umsetzung von 11 mit Heptanal (12) in salzsaurem Methanol: Eine Lösung von 1.60 g (12 mmol) **11** und 1.30 g (11.4 mmol) **12** in 10 ml Methanol wurde auf -78°C abgekühlt, mit 2 ml einer 14 M salzsauren Methanollösung versetzt und auf Raumtemp. erwärmen gelassen. Bei ca. 0°C setzte eine stark exotherme Reaktion ein, die durch Kühlen so kontrolliert wurde, daß die Temperatur des Gemisches 40°C nicht überstieg. Das wieder erkaltete, peroxidfreie Reaktions-

produkt wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. GC-Analyse (Trennbedingungen wie vorstehend) zeigte die Peaks von **13** (21%, Ret.-Zeit 6.8 min), **14** (26%, Ret.-Zeit 7.4 min), **15** (21%, Ret.-Zeit 12.2 min) und **16** (27%, Ret.-Zeit 13.0 min). Die Zuordnung der Peaks erfolgte mit Hilfe der authentischen Substanzen durch Vergleich der Retentionszeiten und durch Koinjektion.

Ozonolyse von Norbornen (1c): Eine Lösung von 4.70 g (50 mmol) **1c** in 55 ml salzsaurem Methanol wurde bei -78°C ozonisiert. GC-Analyse (Glassäule 0.3×300 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; 160°C) des neutralisierten Produktgemisches zeigte neben den Peaks von Methanol, Chlormethan und unbekanntenen Komponenten die Peaks von **8c** (16%), **9c** (20%) und **10c** (59%). Die Zuordnung der Peaks wurde durch Vergleich der Retentionszeiten und der GC/MS-Daten mit denen der authentischen Substanzen sowie durch Koinjektion vorgenommen.

1,3-Cyclopentandicarbaldehyd-bis(dimethylacetal) (8c)⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 187$ (9) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 75 (100) $[\text{CH}(\text{OCH}_3)_2]^+$. – Ret.-Zeit 22.3 min. – Konfiguration nicht bewiesen. – Authentische Substanz hergestellt durch Ozonolyse von Norbornen in Methanol, nachfolgende Reduktion mit Dimethylsulfid und Acetalisierung. Sdp. $97 - 99^{\circ}\text{C}/4$ Torr (Lit.¹⁹⁾ $69 - 71^{\circ}\text{C}/0.3$ Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.83 - 2.42$ (m; 8H), 3.33 (s; 12H), 4.13 (d, 7.0 Hz; 2H). – Ret.-Zeit 22.3 min.

cis-1,3-Cyclopentandicarbonsäure-dimethylester (9c)⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 154$ (20) $[\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}]^+$, 127 (12) $[\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3]^+$, 126 (41) $[\text{M} - \text{HCO}_2\text{CH}_3]^+$, 95 (30) $[\text{C}_5\text{H}_7\text{CO}]^+$, 67 (100) $[\text{C}_5\text{H}_7]^+$. – Ret.-Zeit 31.7 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Veresterung von cis-1,3-Cyclopentandicarbonsäure. – Ret.-Zeit 31.7 min (von trans-**9c** 27.1 min).

3-(Dimethoxymethyl)-1-cyclopentancarbonsäure-methylester (10c): GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 171$ (6) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 139 (12) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2]^+$, 75 (100) $[\text{CH}(\text{OCH}_3)_2]^+$, 59 (11) $[\text{CO}_2\text{CH}_3]^+$. – Ret.-Zeit 25.1 min. – Konfiguration nicht bewiesen.

Unabhängige Synthese von 10c: Eine Lösung von 6.40 g (50 mmol) 2-Chlornorbornen²⁰⁾ in 50 ml Methanol wurde bei -78°C ozonisiert, überschüssiges Ozon mit Stickstoff verdrängt, die Lösung mit 9.30 g (0.15 mmol) Dimethylsulfid versetzt und erwärmen gelassen. Bei ca. 0°C setzte eine stark exotherme Reaktion ein. Sie wurde durch Kühlen so kontrolliert, daß die Temperatur des Gemisches 40°C nicht überstieg. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit 10.60 g (0.10 mol) Orthoameisensäure-trimethylester versetzt, 3 d bei Raumtemp. gerührt, mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und filtriert. Das Filtrat wurde bei $30^{\circ}\text{C}/15$ Torr im Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand in 150 ml Ether aufgenommen, die Lösung dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und bei Raumtemp./15 Torr vom Ether befreit. Der verbleibende flüssige Rückstand wurde über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Sdp. $115 - 117^{\circ}\text{C}/2.5$ Torr, Ausb. 7.75 g (77%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.30 - 2.43$ (m; 7H), 2.52 – 3.03 (m; 1H), 3.35 (s; 6H), 3.68 (s; 3H), 4.23 (d, 7.0 Hz; 1H). – Ret.-Zeit 25.1 min.

Ozonolyse von Phenanthren (22): Eine Suspension von 0.89 g (5.0 mmol) Phenanthren in 30 ml salzsaurem Methanol wurde bei 0°C unter Rühren ozonisiert, wobei **22** völlig verschwand. Gegen Ende der Reaktion fiel **23** als farbloser Niederschlag aus, der bei Raumtemp. 12 h in dem salzsauren Methanol belassen wurde. Anschließend wurde er abfiltriert, mit 10 ml kaltem Methanol gewaschen und bei 15 Torr über Blaugel getrocknet. Ausb. 1.0 g (73%), Schmp. 177°C (Lit.⁶⁾ $177 - 179^{\circ}\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 3.62$ (s; 6H), 5.63 (s; 2H), 7.13 – 7.37 (m; 6H), 7.67 – 8.02 (m; 2H).

Reaktion von 23 in salzsaurem Methanol: 1.8 g (6.6 mmol) **23** wurden in 20 ml salzsaurem Methanol unter Rückfluß erhitzt, bis sich der Feststoff gelöst hatte. Nach dem Abkühlen wurden ge-

ringe Anteile von ausgefallenem Feststoff abfiltriert. GC-Analyse des Filtrats (Glassäule 0.3×100 cm, 5% Nitrilsiliconöl XE 60 auf Chromosorb G; $60 - 160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$) zeigte die Peaks von **24a** (55%), **24b** (40%) und **24c** (3%).

*2'-Formyl-2-biphenylcarbonsäure-methylester (24a)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 222$ (8) $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 181 (100) $[\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3]^+$, 152 (28) $[\text{C}_{12}\text{H}_8]^+$, 76 (29) $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$. – Ret.-Zeit 30.3 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Kochen von **23** in neutralem Methanol⁶⁾. Ausb. 93%. – ¹H-NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 3.63$ (s; 3H), 7.18–7.72 (m; 6H), 7.97–8.20 (m; 2H), 9.87 (s; 1H). Schmp. des Oxims $97 - 98^\circ\text{C}$ (Lit.⁶⁾ $98 - 100^\circ\text{C}$.

*2,2'-Biphenyldicarbaldehyd (24b)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 181$ (27) $[\text{M} - \text{CHO}]^+$, 180 (100) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{O}]^+$, 152 (28) $[\text{C}_{12}\text{H}_8]^+$. – Ret.-Zeit 35.8 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Reduktion von **23**⁶⁾ und gereinigt durch Dünnschichtchromatographie (PSC-Kieselgelplatten $0.2 \times 20 \times 20$ cm, CH_2Cl_2). – ¹H-NMR (CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.27 - 7.80$ (m; 8H), 8.00–8.23 (m; 2H), 9.86 (s; 2H). – Schmp. 58°C (Lit.⁶⁾ $58 - 60^\circ\text{C}$. – Dioxim: Schmp. $183 - 185^\circ\text{C}$ (Lit.⁶⁾ $184 - 186^\circ\text{C}$.

*2,2'-Biphenyldicarbonsäure-dimethylester (24c)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 270$ (5) M^+ , 211 (100) $[\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3]^+$, 152 (15) $[\text{C}_{12}\text{H}_8]^+$, 76 (15) $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$. – Ret.-Zeit 25.5 min. – Authentische Substanz hergestellt nach Lit.⁶⁾.

Ozonolyse von trans-4-Octen (29a): Eine Lösung von 2.74 g (24 mmol) **29a** in 22 ml salzsäurem Methanol wurde bei -78°C ozonisiert. GC-Analyse (Glassäule 0.3×300 cm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb G; $60 - 160^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$) zeigte nur die Produktpeaks von **30a** (49%) und **31a** (51%).

*Butansäure-methylester (30a)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %)^{11c)}: $m/e = 87$ (23) $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 74 (70) $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$, 71 (60) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 59 (28) $[\text{CO}_2\text{CH}_3]^+$, 43 (100) $[\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3]^+$. – Ret.-Zeit 7.0 min.

*1,1-Dimethoxybutan (31a)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 87$ (10) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 75 (100) $[\text{CH}(\text{OCH}_3)_2]^+$, 43 (33) $[\text{M} - \text{CH}(\text{OCH}_3)_2]^+$. – Ret.-Zeit 6.3 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Acetalisierung von Butanal.

Ozonolyse von trans-Stilben (29b): Ein Gemisch von 7.2 g (40 mmol) **29b**, 90 ml Trichlormethan und 70 ml salzsäurem Methanol wurde unter Rühren ozonisiert. Die Reaktionstemp. betrug zu Beginn 0°C und wurde allmählich auf -78°C abgesenkt. GC-Analyse (Trennbedingungen wie vorstehend) der peroxidfreien, neutralisierten Lösung zeigte die Produktpeaks von **30b** (53%), **31b** (35%) und **32b** (12%).

*Benzoessäure-methylester (30b)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %)^{11d)}: $m/e = 136$ (52) M^+ , 105 (100) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 77 (70) $[\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3]^+$. – Ret.-Zeit 30.8 min.

*Benzaldehyd-dimethylacetal (31b)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 121$ (100) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 91 (16) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$, 77 (38) $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 75 (15) $[\text{CH}(\text{OCH}_3)_2]^+$. – Ret.-Zeit 28.0 min. – Authentische Substanz hergestellt durch Acetalisierung von Benzaldehyd.

*Benzaldehyd (32b)*⁸⁾: GC/MS (rel. Int. %): $m/e = 106$ (78) M^+ , 105 (92) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 77 (100) $[\text{M} - \text{CHO}]^+$. – Ret.-Zeit 27.4 min.

- 1) K. Griesbaum und H. Keul, *Angew. Chem.* **87**, 748 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 716 (1975).
- 2) H. Keul und K. Griesbaum, *Can. J. Chem.* **58**, 2049 (1980).
- 3) Die hier und im folgenden genannten Prozentzahlen sind GC-Flächenprozent.
- 4) P. S. Bailey, *J. Org. Chem.* **22**, 1548 (1957).
- 5) R. H. Perry, jr., *J. Org. Chem.* **24**, 829 (1959).
- 6) P. S. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3811 (1956).
- 7) A. Rieche und E. Schmitz, *Chem. Ber.* **90**, 1082 (1957).
- 8) Die *m/e*-Werte und die Retentionszeit stimmen mit denen der authentischen Probe überein.
- 9) Käufliche authentische Probe.
- 10) S. Hattori, Yūki Gōsei Kagatu Kyōkai **19**, 522 (1961) [*Chem. Abstr.* **55**, 20928c (1961)].
- 11) Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds, CRC-Press, Cleveland (Ohio), 2. Ausgabe (1975). – ^{11a)} Bd. 4, Nr. p. 205. – ^{11b)} Bd. 3, Nr. h 446. – ^{11c)} Bd. 2, Nr. b 3843. – ^{11d)} Bd. 2, Nr. b 2310.
- 12) R. Hall und B. K. Howe, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2480.
- 13) J. J. Pappas, W. P. Keaveney, M. Berger und R. V. Rush, *J. Org. Chem.* **33**, 787 (1968).
- 14) A. Wohl und H. Schweitzer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 894 (1906).
- 15) W. Treibs und R. Schöllner, *Chem. Ber.* **94**, 2983 (1961).
- 16) R. Schöllner und W. Treibs, *Chem. Ber.* **94**, 2978 (1961).
- 17) Dictionary of Organic Compounds, 4. Aufl., Bd. 3, S. 800. Eyre and Spottiswoode, London 1965.
- 18) G. W. Fleet und P. J. C. Harding, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 975.
- 19) F. Frickel, *Synthesis* **1974**, 507.
- 20) H. C. Brown und C. G. Rao, *J. Org. Chem.* **44**, 1348 (1979).

[431/81]