

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

116. JAHRGANG · HEFT 2 · SEITE 409–838

Dieses Heft wurde am 3. Februar 1983 ausgegeben.

---

## Monoozonolyse von 2,3-Dimethylbutadien in Pentan und in Methanol

*Karl Griesbaum\*, Helmut Keul, Sudhir Agarwal und Gerhard Zwick*

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

Eingegangen am 4. Mai 1982

---

2,3-Dimethylbutadien (**1**) wurde von einem Unterschub an Ozon in Pentan oder in Methanol überwiegend nur an einer Doppelbindung angegriffen. In Pentan entstand ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Monoozonid (**4**), aus welchem ein  $\alpha,\beta$ -Dibromozonid (**2**) und ein  $\alpha,\beta$ -Epoxyozonid (**6**) hergestellt wurden. Ozonolyse von **1** in Methanol ergab ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Methoxyhydroperoxid (**8**) und Formaldehyd sowie ein gemeinsames Folgeprodukt (**9**) dieser Fragmente.

### Monoozonolysis of 2,3-Dimethylbutadiene in Pentane and in Methanol

2,3-Dimethylbutadiene (**1**) was attacked predominantly at only one double bond by a deficient amount of ozone in pentane or in methanol. In pentane, an  $\alpha,\beta$ -unsaturated ozonide (**4**) was formed, which was further converted into an  $\alpha,\beta$ -dibromoozonide (**2**) and into an  $\alpha,\beta$ -epoxyozonide (**6**), respectively. Ozonolysis of **1** in methanol afforded an  $\alpha,\beta$ -unsaturated methoxy hydroperoxide (**8**) and formaldehyde as well as a joint coproduct (**9**) of the latter two fragments.

---

Beim Versuch zur Strukturaufklärung eines chlorierten konjugierten Diens durch Ozonabbau haben wir eine Anomalie beobachtet<sup>1)</sup>, und zwar derart, daß nicht nur die beiden Doppelbindungen, sondern auch die zentrale Einfachbindung des Diensystems gespalten wurde. Die Frage, ob konjugierte Diensysteme generell diese Anomalie zeigen, konnte aufgrund der bisher veröffentlichten Ozonolyseergebnisse nicht beantwortet werden, da keine systematischen Untersuchungen dazu vorliegen. So wurden z. B. bei der Ozonolyse von 1,3-Cyclohexadien in Essigsäure die Spaltprodukte Oxalsäure und Bernsteinsäure gefunden<sup>2)</sup>, was auf den Erhalt der zentralen Einfachbindung hin-

Chem. Ber. **116**, 409–415 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009–2940/83/0202–0409 \$ 02.50/0

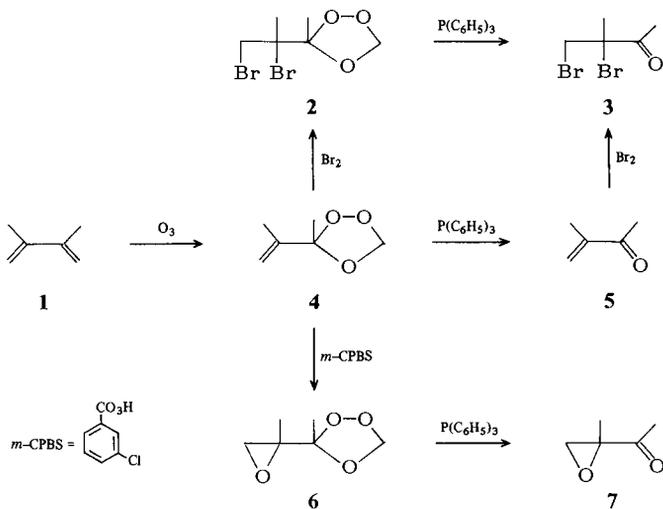
deutet. Bei der Ozonolyse von 1-Methylen-2-cyclopenten dagegen wurden Bernstein-säure und Formaldehyd als Reaktionsprodukte angegeben<sup>3)</sup>, was auf eine Spaltung der zentralen Einfachbindung schließen läßt.

Wir haben begonnen, diese Problematik durch Ozonolyse von einfachen, verschiedenartig substituierten konjugierten Dienen zu studieren. Die vorliegende Arbeit sollte klären, ob in 2,3-Dimethylbutadien (**1**) die beiden gleichartigen Doppelbindungen von Ozon simultan oder konsekutiv angegriffen werden und ob eine bevorzugte Spaltungsrichtung eintritt. Dazu wurde **1** sowohl in Pentan als auch in Methanol mit einem Unterschub an Ozon umgesetzt.

### Ozonolyse in Pentan

Die Umsetzung von **1** mit ca. 0.8 Moläquivalenten Ozon bei  $-78^\circ\text{C}$  in Pentan lieferte eine peroxidische Lösung, aus welcher mit ca. 65% Ausbeute ein monomeres Ozonid isoliert wurde. Elementaranalyse,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie das Fehlen einer Carbonylbande im IR-Spektrum sprachen eindeutig für die Struktur des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Monoozonids **4**. In Übereinstimmung damit ergab die Reduktion des Ozonids mit Triphenylphosphan das erwartete Keton **5**.

Der Ozonidring in **4** erwies sich als beachtlich stabil. Das Ozonid **4** kann ohne erkennbare Zersetzung im Vakuum destilliert sowie in Lösung bei Raumtemperatur mit Brom bzw. mit *m*-Chlorperbenzoesäure zur Reaktion gebracht werden.

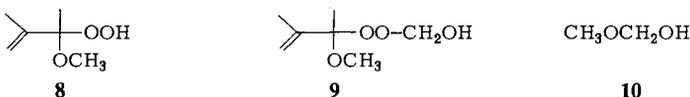


Die Bromierung von **4** ergab mit ca. 95% Ausbeute ein Gemisch der diastereomeren Dibromozonide **2**, die jedoch nicht getrennt wurden. Der Strukturvorschlag für **2** beruht auf dessen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten, insbesondere auf den charakteristischen Signalen für die Ring- $\text{CH}_2$ -Gruppe. Die Reduktion von **2** mit Triphenylphosphan ergab das Dibromketon **3**, welches auch durch Bromierung von **5** erhalten wurde.

Die Epoxidierung von **4** mit *m*-Chlorperbenzoesäure lieferte mit ca. 73% Ausbeute ein Gemisch der diastereomeren Epoxyozonide **6**. Deren Reduktion mit Triphenylphosphan ergab das bekannte Epoxyketon **7**<sup>4)</sup>. Die beiden Diastereomeren von **6** wurden chromatographisch getrennt. Sie unterscheiden sich nur geringfügig in der Lage der <sup>1</sup>H-NMR-Signale und in den Intensitäten einzelner IR-Banden. Eine stereochemische Zuordnung war nicht möglich.

### Ozonolyse in Methanol

Die Umsetzung von **1** mit 0.8 Moläquivalenten Ozon bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Methanol ergab eine stark peroxidische Lösung, welche die Produkte **8** – **10** enthält.



Das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Methoxyhydroperoxid **8** konnte chromatographisch rein isoliert und aufgrund von <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und IR-Spektrum identifiziert werden. Mit Dimethylsulfid reagierte es bei Raumtemperatur wie erwartet zu dem Keton **5** und Methanol als den einzigen erkennbaren Folgeprodukten.

Das Halberacetal **9** konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Bei der chromatographischen Trennung fielen vielmehr Gemische von **8** und **9** an, in welchen **9** bis zu maximal 72% angereichert war. In solchen Gemischen konnte **8** durch [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfid selektiv zu dem Keton **5** reduziert und somit die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **9** erfaßt werden, welche z. T. mit denen von **8** nahezu übereinstimmten. Eine Isolierung von reinem **9** war jedoch auch aus derart erhaltenen Gemischen von **5** und **9** nicht möglich.

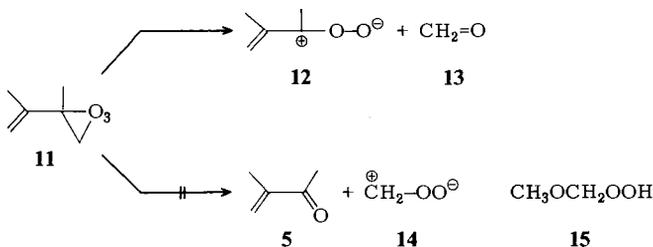
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des eingeeengten Rohproduktes der Ozonolyse von **1** in Methanol zeigte neben den Signalen für **8** und **9** noch die des Halbacetals **10**. Die nach der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse berechneten und auf das im Unterschluß eingesetzte Ozon bezogenen Ausbeuten betragen 68% für **8**, 21% für **9** und 79% für **10**.

### Diskussion der Ergebnisse

Die vorstehenden Resultate zeigen, daß die beiden Doppelbindungen in **1** von Ozon sowohl in Pentan als auch in Methanol überwiegend konsekutiv und nicht simultan angegriffen werden. Die Materialbilanz bei der Ozonolyse in Methanol deutet allerdings darauf hin, daß bereits vor dem vollständigen Verbrauch von **1** ein teilweiser Angriff des Ozons an den verbleibenden Doppelbindungen der Monoozonolyseprodukte **8** bzw. **9** einsetzt. Die beiden Bruchstücke **8** und **9** wurden nämlich nur mit einer Gesamtausbeute von 89% erhalten. Die fehlenden 11% könnten in Form von Ozonolyseprodukten von **9** und/oder **8** vorliegen. Da – wie kürzlich festgestellt<sup>5)</sup> – die Ozonolyse von **8** zur Spaltung der Doppelbindung und der zentralen Einfachbindung und somit zu kurzkettigen Spaltprodukten führt, sind diese möglicherweise beim Einengen des Rohproduktes mit dem Lösungsmittel entfernt und nicht erfaßt worden. Die Gesamtausbeute des C<sub>1</sub>-Primärfragmentes Formaldehyd, welcher in Form der Verbindungen **9** und **10** vorlag, betrug 100%, bezogen auf das im Unterschluß verwendete Ozon.

Das bei der Monoozonolyse von **1** erwartete Primärozonid **11** zerfiel offenbar in das Zwitterion **12** und Formaldehyd (**13**), aus denen sich alle identifizierten Produkte zwanglos ableiten lassen: Rekombination von **12** und **13** in Pentan liefert das Ozonid **4** und Reaktion von **12** bzw. **13** mit Methanol ergibt **8** bzw. **10**. Das Halbperacetal **9** entstand offenbar durch Reaktion von **8** mit **10** oder mit **13**; eine Folgereaktion, die wir neuerdings auch zwischen anderen Methoxyhydroperoxiden und Aldehyden beobachtet haben<sup>5)</sup>.

Für die ebenfalls denkbare alternative Spaltung des Primärozonids **11** in die Fragmente **5** und **14** konnten keine Hinweise erhalten werden. Bei der Ozonolyse in Methanol ist diese Spaltungsrichtung sogar auszuschließen. Mit Hilfe von authentischen Substanzen konnte nämlich gezeigt werden, daß im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des eingeeengten Ozonolyserohproduktes weder die Signale von **5** noch die von **15**, dem erwarteten Folgeprodukt von **14**, auftraten. Bei der Ozonolyse von **1** in Pentan sollte die Bildung des Ozonids **4** ebenfalls über die Zwischenstufen **12** und **13** erfolgen, da Ketone wie **5** mit Zwitterionen (z. B. **14**) keine monomeren Ozonide bilden.



Die Bevorzugung des Zwitterions **12** vor dem Zwitterion **14** beim Zerfall des Primärozonids **11** mag auf den ersten Blick zwingend erscheinen, da **12** eine Resonanzstabilisierung erfahren kann. Neuere Ergebnisse in unserem Arbeitskreis zeigten jedoch, daß die Spaltungsrichtung von konjugierten Dienen bei Ersatz der endständigen CH<sub>2</sub>-Gruppen durch CHCH<sub>3</sub>- bzw. durch C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen teilweise bzw. vollständig umgekehrt wird<sup>5)</sup>. Die Untersuchung der Ozonolyse von verschiedenen substituierten konjugierten Dienen könnte somit auch Einblicke in die relative Stabilität von zwitterionischen Primärsplattprodukten vermitteln.

Die Ozonolyse von konjugierten Dienen in Methanol eröffnet offenbar einen einfacheren Zugang zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Methoxyhydroperoxiden als dies die bisherige Methode, nämlich die Einwirkung von Singulett-Sauerstoff auf Enoether, gestattete. Die Chemie dieser Substanzklasse wird deshalb von uns z. Zt. näher untersucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. S. A. dankt dem Internationalen Seminar an der Universität Karlsruhe für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

60-MHz-<sup>1</sup>H- sowie <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP-60. – 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WH-300. – IR-Spektren: Beckman Acculab 1.

*Monoozonolyse von 1 in Pentan:* In eine Lösung von 2.05 g (25 mmol) **1** in 50 ml *n*-Pentan wurde bei –78 °C 1.0 g (21 mmol) Ozon geleitet. Der Gasvolumenstrom betrug 20 l/h; das O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisch enthielt 28.8 mg (0.60 mmol) Ozon pro Liter<sup>6)</sup>. Die ozonisierte Lösung wurde bei Raumtemp. und Wasserstrahlvakuum im Rotationsverdampfer von Lösungsmittel und Leichtflüchtigem befreit. Aus dem flüssigen Rückstand (2.33 g) wurden durch Kurzwegdestillation bei Raumtemp./1.5 Torr 1.78 g (65%) **4** abdestilliert und bei –78 °C aufgefangen. Das Destillat ergab mit Natriumiodid in Eisessig eine spontane Iodentwicklung. – Eine Probe des Destillats wurde für die Elementaranalyse säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Pentan/Ether 15:1).

*3-Isopropenyl-3-methyl-1,2,4-trioxolan (4):* Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): Ozonidteil: δ = 1.58 (s; 3H), 5.15 (s; 1H), 5.17 (s; 1H). Olefinteil: ABX<sub>3</sub>-System mit δ<sub>X</sub> = 1.82 (3H), δ<sub>A</sub> = 5.01 (1H), δ<sub>B</sub> = 5.26 (1H); J<sub>AB</sub> = J<sub>AX</sub> = 1.47; J<sub>BX</sub> = 0.88 Hz. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 18.75 (qdd, J = 127.1, 10.1 und 6.4 Hz), 21.36 (q, 129.4 Hz), 94.52 (dd, 170.7 und 168.0 Hz), 108.76 (s), 114.06 (tq, 157.4 und 5.5 Hz), 143.64 (s). – IR (Film): 2990, 2970, 2950, 2920, 2880, 1655 (C=C), 1450, 1400, 1372, 1295, 1210, 1152, 1060, 965, 915 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (130.1) Ber. C 55.37 H 7.75 Gef. C 55.41 H 7.53

*Reduktion von 4 mit Triphenylphosphan:* Einer Lösung von 0.89 g (3.4 mmol) Triphenylphosphan in 10 ml Tetrachlormethan und 30 ml Fluortrichlormethan wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 400 mg (3.1 mmol) **4** in 10 ml Fluortrichlormethan zugefügt. Es wurde über Nacht stehengelassen, dann Fluortrichlormethan über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand bei Raumtemp. durch allmähliche Druckerniedrigung auf 1 Torr in eine auf –78 °C gekühlte Vorlage überdestilliert. Dem Destillat wurden 410 mg (3.1 mmol) 1,1,1-Trichlorethan als Standard beigefügt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte die gleichen Signale wie käufliches 3-Methyl-3-buten-2-on (**5**) bei δ = 1.87 (dd, J = 1.5 und 0.9 Hz; 3H), 2.34 (s; 3H), 5.82 (m; 1H) und 5.98 (m; 1H). Die Signale bei δ = 2.34 (CH<sub>3</sub>CO in **5**) und 2.73 (CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>) standen im Intensitätsverhältnis von 0.8:1.0, entsprechend einer Ausb. an **5** von ca. 80%.

*Reaktion von 4 mit Brom:* Eine Lösung von 0.82 g (6.3 mmol) **4** in 5 ml Tetrachlormethan wurde bei Raumtemp. tropfenweise mit 1.01 g (6.3 mmol) Brom in 3 ml Tetrachlormethan versetzt, das Gemisch 2 h gerührt, über eine 20-cm-Kieselgelsäule filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Aus den vereinigten Eluaten wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. und Wasserstrahlvakuum entfernt. Der flüssige Rückstand bestand aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums aus dem Dibromozonid **2**. Ausb. 1.75 g (96%). Für die Elementaranalyse wurde eine Probe von **2** dünnenschichtchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Cyclohexan 1:1).

*3-(1,2-Dibrom-1-methylethyl)-3-methyl-1,2,4-trioxolan (2) (Diastereomerenmischung):* Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.80 (s; 3H), 1.89 und 1.92 (jeweils s; zusammen 3H), 3.87 und 3.89 (jeweils s; zusammen 2H), 5.16–5.30 (m; 2H). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3000, 2962, 2890, 1450, 1430, 1380, 1260, 1228, 1193, 1170, 1135, 1115, 1090, 1060, 1038, 972 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (289.9) Ber. C 24.85 H 3.48 Br 55.12 Gef. C 25.00 H 3.39 Br 55.43

*Reduktion von 2 mit Triphenylphosphan:* Zu einer Lösung von 0.23 g (0.88 mmol) Triphenylphosphan in 10 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemp. tropfenweise die Lösung von 0.23 g (0.79 mmol) **2** in 5 ml Dichlormethan gegeben. Es wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, das Dichlor-

methan bei Raumtemp. i. Vak. abdestilliert und der Rückstand über eine 20-cm-Säule chromatographiert (Kieselgel, Dichlormethan), wobei reines **3** erhalten wurde. Ausb. 0.17 g (88%).

**3,4-Dibrom-3-methyl-2-butanon (3)**<sup>7)</sup>: Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.98 (d, *J* = 0.73 Hz; 3H), 2.44 (s; 3H), 3.79 (d, *J* = 10.45 Hz; 1H), 4.14 (dq, *J* = 0.73 und 10.45 Hz; 1H). – IR (Film): 1722 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**Herstellung von 3 durch Bromierung von 5**: Eine Lösung von 480 mg (5.7 mmol) **5** in 5 ml Tetrachlormethan wurde bei 5 °C mit 912 mg (5.7 mmol) Brom in 3 ml Tetrachlormethan versetzt und 2 h gerührt. Das Gemisch wurde über eine 20-cm-Kieselgelsäule filtriert. Es wurde mit Dichlormethan eluiert und die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer i. Vak. bei Raumtemp. entfernt. Der flüssige Rückstand (1.1 g; 79%) bestand aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums aus **3**.

**Epoxidierung von 4**: Zu einer Lösung von 2.31 g (13.4 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 10 ml Dichlormethan wurde unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise 1.40 g (10.8 mmol) **4** in 20 ml Dichlormethan gegeben. Es wurde noch 24 h bei Raumtemp. gerührt, das Gemisch über eine 20-cm-Kieselgelsäule filtriert, mit Dichlormethan nachgewaschen und i. Vak. über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen eingengt. Aus dem Rückstand wurden durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgelplatte 20 × 20 cm; Dichlormethan/*n*-Hexan 1 : 1) 1.14 g (73%) des Diastereomerenmischungs von **6** isoliert. Durch Säulenchromatographie (Kieselgelsäule, 2.2 × 65 cm; Dichlormethan/Hexan 10 : 90 bis 60 : 40) wurden die beiden Diastereomerenpaare **6A** und **6B** isoliert.

#### **3-Methyl-3-(2-methyl-2-oxiranyl)-1,2,4-trioxolan (6)**

**Diastereomerenpaar 6A**: Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>, TMS): Ozonidteil: δ = 1.51 (s; 3H), 5.05 (s; 1H), 5.19 (s; 1H). Epoxidteil: ABX<sub>3</sub>-System mit δ<sub>X</sub> = 1.42 (d, *J* = 0.6 Hz; 3H), δ<sub>B</sub> = 2.57 (d, *J* = 5.1 Hz; 1H), δ<sub>A</sub> = 2.96 (dq, *J* = 5.1 und 0.6 Hz; 1H). – IR (Film): 2995, 2938, 2885, 1448, 1378, 1297, 1215, 1180, 1157, 1143, 1134, 1114, 1077, 1058, 998, 970, 915, 875, 852, 830, 800 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90 Gef. C 49.43 H 6.64

**Diastereomerenpaar 6B**: Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>, TMS): Ozonidteil: δ = 1.52 (s; 3H), 5.05 (s; 1H), 5.20 (s; 1H). Epoxidteil: ABX-System mit δ<sub>X</sub> = 1.42 (d, *J* = 0.7 Hz; 3H), δ<sub>B</sub> = 2.58 (d, *J* = 5.2 Hz; 1H), δ<sub>A</sub> = 2.95 (dq, *J* = 5.2 und 0.7 Hz; 1H). – IR (Film): Alle Banden wie bei **6A**, jedoch Banden bei 1134, 1077, 915 und 875 cm<sup>-1</sup> schwächer. Zusätzliche Banden bei 930 und 900 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90 Gef. C 49.33 H 6.53

**Reduktion von 6 mit Triphenylphosphan**: Zu einer Lösung von 1.63 g (6.23 mmol) Triphenylphosphan in 20 ml Dichlormethan wurde tropfenweise 0.91 g (6.23 mmol) **6** (Diastereomerenmischung) in 10 ml Dichlormethan gegeben, das Gemisch 1 h unter Rückfluß erhitzt und das Dichlormethan bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde das Epoxyketon **7** in einer Kurzwegdestillation bei Raumtemp./1 Torr in eine auf -78 °C gekühlte Vorlage destilliert. Ausb. 567 mg (91%).

**1-(2-Methyl-2-oxiranyl)-1-ethanon (7)**<sup>4)</sup>: Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.49 (d, *J* = 0.37 Hz; 3H), 2.04 (s; 3H), 2.86 (d, *J* = 5.10 Hz; 1H), 3.03 (dq, *J* = 5.10 und 0.37 Hz; 1H). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 100 (28) M<sup>+</sup>, 99 (42) [M - H]<sup>+</sup>, 57 (30) [M - CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup>, 43 (100) [CH<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup>. – IR (Film): 1712 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**Ozonolyse von 1 in Methanol**: Eine Lösung von 3.04 g (37.7 mmol) **1** in 70 ml Methanol wurde bei -78 °C mit 29.6 mmol (80% d. Th.) Ozon behandelt. Der Gasvolumenstrom betrug 20 l/h; das O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisch enthielt 23.5 mg (0.49 mmol) Ozon pro Liter<sup>6)</sup>. Man spülte die ozonisierte Lösung kurz mit Stickstoff, ließ auf Raumtemp. erwärmen und engte i. Wasserstrahlvak. bei

Raumtemp. im Rotationsverdampfer ein. Der flüssige Rückstand (15.1 g) wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht und anschließend mittels Flashchromatographie<sup>8)</sup> getrennt [Säule  $4 \times 50$  cm, 300 g Florisil; 1 l Pentan/Ether (95 : 5), 1 l Pentan/Ether (90 : 10)]. Fraktionen 18–24 (je 50 ml) bestanden aus reinem **8** (zusammen 1.54 g, 38%), Fraktionen 25–34 (zusammen 1.04 g) bestanden aus Gemischen von **8** und **9**. Das molare Verhältnis von **8** : **9** betrug 88 : 12 in Frakt. 25, 50 : 50 in Frakt. 29 und 28 : 72 in Frakt. 34.

*3-Hydroperoxy-3-methoxy-2-methyl-1-buten (8)*: Farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.44$  (s; 3H), 1.81 (dd,  $J = 1.5$  und 0.9 Hz; 3H), 3.32 (s; 3H), 5.05 (m; 1H), 5.20 (m; 1H), 7.73 (s; 1H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 18.75$  (q,  $J = 126.7$  Hz), 20.46 (q, 128.5 Hz), 49.58 (q, 142.3 Hz), 106.64 (s), 114.28 (t, 157.9 Hz), 143.67 (s). – IR (Film): 3360 (OOH), 3100, 2995, 2950, 2835, 1650 (C=C), 1455, 1372, 1164, 1140, 1119, 1053, 913, 887, 845  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$  (132.2) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 54.46 H 9.04

*Reduktion von 8*: Eine Lösung von **8** in  $\text{CDCl}_3$  wurde im NMR-Röhrchen mit einem Tropfen [ $\text{D}_6$ ]Dimethylsulfid versetzt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte nur die Signale von Methanol ( $\delta = 3.46$ ) und **5** ( $\delta = 1.87, 2.34, 5.82$  und 5.98).

*Reduktion von 8 in einem Gemisch von 8 und 9*: Ein 1 : 1-Gemisch von **8** und **9** in  $\text{CDCl}_3$  wurde im NMR-Röhrchen bei Raumtemp. mit 2 Tropfen [ $\text{D}_6$ ]Dimethylsulfid versetzt.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse nach 3 h zeigte die Signale von Methanol sowie von **5** und von **9**; letztere im Verhältnis von ca. 1 : 1.

$^1\text{H-NMR}$ -Daten von **9** (im Gemisch mit Methanol und **5**;  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.48$  (s; 3H), 1.81 (m; 3H), 3.34 (s; 3H), 5.05–5.20 (m; 4H).

$^1\text{H-NMR}$ -Daten von **10** (im eingeeengten Ozonolyserohprodukt;  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 3.45$  (s; 3H), 4.76 (s; 2H).

<sup>1)</sup> H. Schneider und K. Griesbaum, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 57.

<sup>2)</sup> A. T. Menyailo, I. E. Pokrovskaja und A. K. Yakoleva, *Neftekhimiya* **7** (1), 70 (1967) [Chem. Abstr. **67**, 2720s (1967)].

<sup>3)</sup> I. N. Nazarov und N. V. Kuznetsov, *Zh. Obshch. Khim.* **29**, 767 (1959) [Chem. Abstr. **54**, 1348e (1960)].

<sup>4)</sup> I. G. Tishchenko, *Zhidkofazn Okislenie Nepredel'n. Org. Soedin.*, Sb **1961**, 73 [Chem. Abstr. **58**, 3306g (1963)].

<sup>5)</sup> Unveröffentlichte neuere Ergebnisse.

<sup>6)</sup> Bei Anwendung von höheren  $\text{O}_3/\text{O}_2$ -Verhältnissen trat bei  $-78^\circ\text{C}$  Selbstentzündung des Gemisches ein. Vgl. dazu K. Griesbaum, H. Keul und G. Zwick, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **30** (1), 34 (1982).

<sup>7)</sup> L. Legrand und N. Lozac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 1686.

<sup>8)</sup> W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978).

[139/82]