

Zum Mechanismus der Ozonolyse von C–H-Bindungen: SiO₂-Lösungsmittleinfluß, H/D-Isotopieeffekt, Zwischenstufen¹⁾

Martin Zarth und Armin de Meijere*

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 7. Juni 1984

Die Ozonisierung von *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan (**1**) in CFCl₃-Lösung, auf trockenem Kieselgel und in CFCl₃/SiO₂-Suspension unter sonst gleichen Bedingungen verläuft mit sehr ähnlichen Geschwindigkeiten zu vergleichbaren Produktspektren. In Gegenwart von SiO₂ ist lediglich der Anteil des Retentionsprodukts deutlich höher. Eine Aktivierung von Substrat oder Ozon durch SiO₂ ist damit höchst unwahrscheinlich. Dies wird belegt durch die kinetischen H/D-Isotopieeffekte an [1-D₁]Trishomobarrelen (**10b**) und [4,4,8,8-D₄]Spiro[2.5]octan (**12b**), die in Lösung und auf SiO₂ innerhalb der Fehlergrenzen jeweils gleich groß gefunden wurden. Bei der Ozonisierung von Trishomobarrelen (**10**), Trishomobullvalen (**15**), Hexahydrobullvalen (**7**) und Norcaran (**20**) treten Hydrotrioxide als nachweisbare Zwischenstufen auf, die oberhalb –40 °C zu Alkoholen und Singulett-Sauerstoff zerfallen. Insbesondere die sekundären Vertreter aus **7** und **20** sind die ersten ihrer Art, die ¹H-NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden konnten.

On the Mechanism of the Ozonolysis of C–H Bonds:

Influence of SiO₂-Solvent, H/D Isotope Effect, Intermediates¹⁾

Ozonation of *trans*-1,2-dimethylcyclohexane (**1**) in CFCl₃ solution, on dry silica gel, and in CFCl₃/SiO₂ suspension under otherwise equivalent conditions leads to comparable product distributions with very similar rates. In the presence of SiO₂ mainly the fraction of retention product is definitely higher. Any activation of substrate or ozone is therefore highly improbable. This is supported by the kinetic H/D isotope effects for [1-D₁]trishomobarrelen (**10b**) and [4,4,8,8-D₄]spiro[2.5]octane (**12b**), which both in solution and on SiO₂ are found to be equal within the error limits. Upon ozonation of trishomobarrelen (**10**), trishomobullvalene (**15**), hexahydrobullvalene (**7**), and norcarane (**20**) hydrotrioxides occur as detectable intermediates which decompose above –40 °C to give alcohols and singlet oxygen. Especially the secondary representatives from **7** and **20** are the first of their kind ever fully characterized by ¹H NMR spectroscopy.

Während der Mechanismus der auch präparativ gebräuchlichen Ozonolyse von C=C-Doppelbindungen bereits seit den Arbeiten von Criegee²⁾ in allen wesentlichen Zügen bekannt ist³⁾, wird der Angriff von Ozon auf C–H-Bindungen bis heute nicht vollständig verstanden⁴⁾. Das früher offensichtlich geringere Interesse an dieser Reaktion hing damit zusammen, daß sie bei nicht so tiefer Temperatur und deshalb in Lösung unselektiv verläuft. Eine präparative Verwendung kam daher kaum in Betracht, bis Mazur 1975 berichtete⁵⁾, daß bei der Ozonisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe auf Kieselgel („trockene Ozonisierung“) hohe Selektivitäten für tertiäre C–H-Bindungen und ansehnliche Ausbeuten an tertiären Alkoholen erzielt werden. Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf Kohlenwasserstoffe mit Cyclopropylgruppen haben wir gefunden,

daß C–H-Bindungen in α -Stellung zum Cyclopropanring mit noch größerer Selektivität angegriffen werden als tertiäre⁹; damit wurde gleichzeitig eine allgemeine Methode zur Gewinnung sonst schwer zugänglicher Cyclopropylketone erschlossen^{7,8}.

Da dieser Befund auch Rückschlüsse auf die elektronische Natur des Ozonangriffs zuließ, begannen wir, uns für den Mechanismus dieser Reaktion näher zu interessieren. Unsere Untersuchungen hatten vor allem zum Ziel, den Einfluß des Kieselgels, den Grund für die Cyclopropyl-Aktivierung und die Frage nach möglichen Zwischenstufen zu klären.

Zum Einfluß des Kieselgels

Mazur^{5,9} erklärt die auf Kieselgel im Vergleich zu üblichen Lösungsmitteln erheblich kürzere Reaktionsdauer und die höhere Selektivität mit der hier erzielbaren hohen Ozonkonzentration und der geringeren Ozonbelastung der Primärprodukte. Beckwith et al.¹⁰ führten die an 3,7-Dimethyloctylacetat beobachtete höhere Selektivität bei trockener Ozonisierung zum Teil auf die gegenseitige sterische Abschirmung der in einer monomolekularen Schicht adsorbierten Substratmoleküle zurück.

Um dieses teils hypothetische Verständnis von Funktion und Wirkungsweise des Kieselgels vervollständigen zu helfen, haben wir zunächst Ozonisierungen von *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan (**1**) auf Kieselgel und in CFCl_3 -Lösung (Frigen 11) unter sonst vergleichbaren Bedingungen durchgeführt.

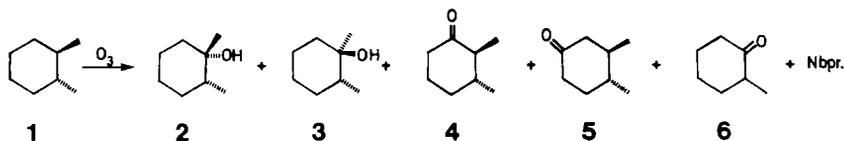
1) Ozonisierung von **1** unter verschiedenen Bedingungen

Durch eine Lösung von *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan (**1**) in Frigen 11 wurde isotherm bei -30 , 0 und 10°C jeweils mehrere Stunden ein Ozon-Sauerstoff-Strom (5% O_3) geleitet und der Fortgang der Reaktion gaschromatographisch verfolgt. Zum Vergleich wurde auch die bei der trockenen Ozonisierung übliche Temperaturführung⁵) angewendet, indem man eine Frigen-Lösung von **1** bei -78°C mit Ozon sättigte und dann innerhalb 30 min auf Raumtemperatur erwärmte.

Eine isotherme Reaktionsführung auf Kieselgel mit Probennahme nach definierten Reaktionszeiten erschien nicht realisierbar; denn dabei wird das Substrat zum Teil mit dem Ozon-Sauerstoff-Strom vom Kieselgel gespült, und das Ozon verteilt sich nicht gleichmäßig auf dem Kieselgel, sondern wird vorwiegend in den zuerst durchströmten Zonen adsorbiert und verbraucht. Darum wurde unter isothermen Bedingungen (-30 , -15 , -5 , 0 , 5 und 10°C) eine Suspension von Kieselgel in Frigen verwendet. Um sicherzustellen, daß dabei das Kieselgel seinen Einfluß auf die Ozonisierung im wesentlichen noch erkennen läßt, wurde **1** nach der Aufwärmethode je einmal in der Suspension und auf trockenem Kieselgel ozonisiert.

Da sich die Anteile an höheroxidierten Produkten wie Carbonsäuren nicht gaschromatographisch erfassen ließen, wurde **1** zusätzlich im präparativen Maßstab in Lösung, in Suspension und auf trockenem Kieselgel ozonisiert und der Absolutanteil an monofunktionalisierten Produkten **2**–**6** durch präparative Gaschromatographie bestimmt.

Schema 1



Tab. 1. Ozonisierung von *trans*-1,2-Dimethylcyclohexan (1) unter verschiedenen Bedingungen

Vers. Nr.	Ansatzgröße [μl]	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	Umsatz [%] ^{a)}	Inversion ^{b)} [%]	tert. : sek. ^{c)}	Methylabsp. ^{d)} [%]
1	50	Frigen	-30	140	5			
2	20	Frigen	0	60	11			
				180	44	7.3	3.0	14
3	500	Frigen	0	190	43*	7	2.6	16
					(* 15% 1 + 18% 2-6 isoliert)			
4	20	Frigen	10	20	5	10	2.6	16
				90	17			
				180	43	9.3	2.8	13
5	20	Frigen	-78 bis 10	20	52	8.4	1.2	26
6	50	Frigen + SiO ₂	-30	180	5			
7	50	Frigen + SiO ₂	-15	175	5	4.3	6.0	12
8	20	Frigen + SiO ₂	-5	30	5	6	4.6	13
				80	14	4.3	5.2	13
				180	38	5.1	5.4	13
9	50	Frigen + SiO ₂	0	35	11			
				75	29			
				130	44	4.5	5.2	18
10	500	Frigen + SiO ₂	0	190	51*	5.4	4.3	13
					(* 20% 1 + 40% 2-6 isoliert)			
11	20	Frigen + SiO ₂	5	55	16			
12	20	Frigen + SiO ₂	10	25	3	6	3.6	14
				55	15	6.5	3.6	14
13	20	Frigen + SiO ₂	-78 bis 10	20	61	6.9	2.1	22
14	20	SiO ₂	-78 bis 10	20	100	2.9	3.0	17
15	500	SiO ₂	-78 bis 10	20	74*	4.1	2.7	18
					(* 10% 1 + 57% 2-6 isoliert)			
16	20	SiO ₂ + 10% H ₂ O	-78 bis 10	20	66	5.2	2.0	18

a) Umsatz = $(2 + 3 + 4 + 5 + 6 + \text{Nbpr.}) / (1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6 + \text{Nbpr.})$. - b) Inversion = $3 / (2 + 3)$. - c) tert. : sek. = $(2 + 3 + 6) / (4 + 5)$. - d) Methylabspaltung = $6 / (2 + 3 + 6)$.

In Frigen verlief die Oxidation sehr langsam. Nach 3 h hatten sich bei 0°C etwa 40% 1 umgesetzt (Versuche Nr. 2 und 3 in Tab. 1). Dagegen wurde überraschenderweise in Frigen mit der bei der trockenen Ozonisierung üblichen Temperaturführung⁵⁾ eine drastische Beschleunigung um einen Faktor von rd. 10 beobachtet (Nr. 5), während der Aufwärmphase innerhalb von 10–20 min setzten sich dabei rd. 50% von 1 um. Die Ursache dafür kann nur in der höheren Ozonkonzentration liegen, die sich deutlich an den Farbintensitäten zu erkennen gibt: Eine Frigenlösung, durch die bei 0°C ein Ozon-Sauerstoff-Strom (5% O₃) geleitet wird, färbt sich nur blaßblau, während bei -78°C Frigen von dem gleichen O₃/O₂-Gasstrom tiefblau gefärbt wird. Beim Aufwärmen die-

ser Lösung von -78 bis 0°C innerhalb 30 min entweicht nur wenig O_3 , so daß solch eine Lösung bei 0°C wegen Übersättigung erheblich konzentrierter ist als eine bei 0°C isotherm gesättigte.

Die so in Lösung erzielte Reaktionsdauer (Nr. 5 in Tab. 1) entspricht damit etwa der bei der trockenen Ozonisierung auf desaktiviertem Kieselgel (Nr. 16). Dies legt den Schluß nahe, daß die bei der trockenen Arbeitsweise beobachtete drastische Verkürzung der Reaktionsdauer vor allem auf Konzentrationseffekten und weniger, wenn überhaupt, auf einer Änderung der Aktivierungsenergie des C-H-Angriffs durch Adsorptionseffekte an der Kieselgeloberfläche beruht.

Vergleicht man den Umsatz nach etwa 3 h bei der isothermen Reaktion in Frigen (Nr. 1–4) mit der in Frigen/ SiO_2 -Suspension (Nr. 6–12), so zeigt sich ebenfalls, daß SiO_2 keine wesentliche Beschleunigung der Reaktion bewirkt. Bei beiden Verfahren läuft die Reaktion um 0°C am schnellsten ab und verlangsamt sich mit sinkender Temperatur beträchtlich. Eine maßgebliche Änderung der Aktivierungsenergie für den C-H-Angriff durch das Kieselgel, die zu einer Verkürzung der nötigen Reaktionsdauer führen sollte, läßt sich auch hierbei nicht erkennen.

Bezüglich der Stereoselektivität unterscheiden sich die drei Verfahren jedoch deutlich. Bei der trockenen Ozonisierung (Nr. 14–16) wird nur etwa halb so viel Alkohol **3** unter Konfigurationsumkehr (Spalte Inversion in Tab. 1) gebildet wie in Frigen, wobei kein wesentlicher Unterschied zwischen der Aufwärmethode (Nr. 5) und der isothermen Reaktionsführung (Nr. 2–4) auftritt, in Suspension (Nr. 7–13) liegt der Anteil **3** dazwischen.

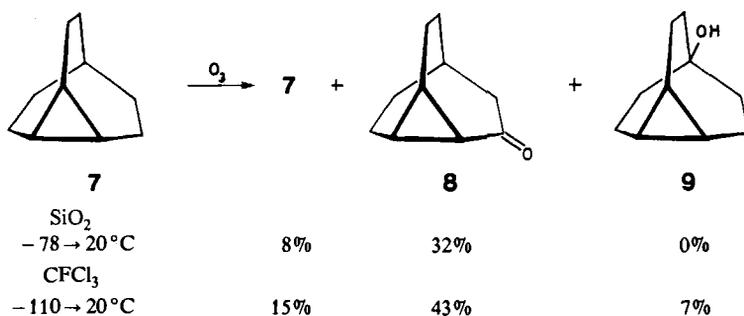
Die Verhältnisse von Methin- und Methylene-C-H-Angriff (Spalte tert.:sek. in Tab. 1) sind bei isothermer Ozonisierung in Lösung (Nr. 2–4) und bei der trockenen (Nr. 14–16) etwa gleich, in der Suspension (Nr. 7–10) fällt es etwa doppelt so groß aus. Diese vermeintliche Selektivitätssteigerung kann aber kaum auf einer besonderen Aktivierung der tertiären C-H-Bindung durch das Kieselgel beruhen, da diese auch bei der trockenen Ozonisierung beobachtet werden müßte; sie wird eventuell dadurch vorgetäuscht, daß in der Suspension Ketone und Alkohole mit anderen Geschwindigkeiten weiteroxidiert werden als in Lösung und auf trockenem Kieselgel. Daß Kieselgel in der Suspension den isolierbaren Anteil an tertiärem Alkohol erhöht, wurde auch bei Tricyclopropylmethan (**24**) (s. u.) beobachtet.

Der Anteil an 2-Methylcyclohexanon (**6**), das durch Abspaltung einer Methylgruppe entsteht, ist unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht signifikant verschieden.

Am stärksten unterscheiden sich die Verfahren bezüglich des Anteils an höheroxidierten Spaltprodukten. Bezogen auf nicht wiedergewonnenes Ausgangsmaterial konnten bei der trockenen Arbeitsweise (Nr. 15) mit 57% Ausbeute etwa dreimal mehr monofunktionalisierte Produkte **2–6** isoliert werden als isotherm in Lösung (Nr. 3). Nimmt man einen bei gaschromatographischen Trennungen erfahrungsgemäß zu erzielenden Wiedergewinnungsanteil von etwa 70–80% an, so sind bei der trockenen Ozonisierung nur etwa 10–20% höheroxidierte Produkte gebildet worden, während diese in Lösung mit 50–60% zum überwiegenden Teil entstanden sind. In Suspension liegt der isolierte Anteil an den Produkten **2–6** mit 40% nicht wesentlich unter dem bei der trockenen Ozonisierung.

Erklären ließe sich der hohe Anteil an höheroxidierten Produkten in Lösung durch verstärkt auftretende Kettenreaktionen, die durch Radikale aus Nebenreaktionen des Ozons mit dem Lösungsmittel eingeleitet werden. Solche Radikalreaktionen sind auf Kieselgel wegen der drastisch eingeschränkten Diffusionsmöglichkeiten kaum zu erwarten. Da auch bei der Aufwärmethode in Lösung die Diffusion erheblich zurückgedrängt wird, isolierte man z. B. aus Hexahydrobullvalen (7) in Frigen unter diesen Reaktionsbedingungen sogar noch höhere Ausbeuten der monooxidierten Produkte 8, 9 als auf Kieselgel.

Schema 2



Zur Erhöhung des Umsatzes wurde hierbei die Frigenlösung sogar bei -110°C ozon gesättigt. Dies kann nur unter erheblichen Vorsichtsmaßnahmen in kleinem Maßstab durchgeführt werden, da O₃ bei -112°C flüssig wird und hochkonzentriert im Kontakt mit organischem Material eine explosive Mischung bildet.

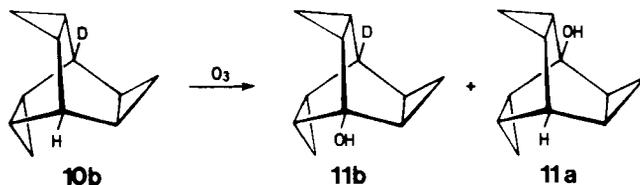
2) Kinetischer H/D-Isotopieeffekt bei [1-D₁]Trishomobarrelen (10b) und Spiro[2.5]octan (12)

Um schlüssiger zu ermitteln, ob die hohe Reaktionsgeschwindigkeit und die gesteigerte Selektivität bei der trockenen Ozonisierung nicht doch zum Teil durch eine Aktivierung des Substrates oder des Ozons durch das Kieselgel bedingt werden, haben wir die kinetischen Isotopieeffekte bei der Ozonisierung von [1-D₁]Trishomobarrelen (10b) und Spiro[2.5]octan (12) in Lösung und an SiO₂ gemessen.

Bei 10b wird der H/D-Isotopieeffekt direkt durch das Verhältnis von gebildeten [5-D₁]Trishomobarrelen-1-ol (11b) und Trishomobarrelen-1-ol (11a) angezeigt. Obwohl dieses Verhältnis weitgehend unabhängig vom Umsatz ist – 11a/11b werden wesentlich langsamer weiteroxidiert –, wurden die Proben bei allen Temperaturen von -78 bis +10°C jeweils mit einem Unterschub O₃ behandelt. Die reproduzierbare Unterschubdosierung gelang durch isotherme Arbeitsweise auf trockenem SiO₂ mit einem speziellen, temperierbaren Kolbenhub-Gefäß (s. Abb. 2 im Exp. Teil)¹¹⁾.

Zur Bestimmung des Verhältnisses 11b:11a erwiesen sich von allen getesteten Methoden (¹H-NMR, EI-MS (70 eV), Isobutan-CI-MS, NH₃-CI- und MeNH₂-CI-MS) nur die massenspektroskopische unter chemischer Ionisierung mit Ammoniak und Methylamin als Ionisierungsgase als ausreichend genau. Dabei wurde durch Eichmessungen an reinen Proben von 11b, 11a und 11b/11a bekannten Gehaltes sichergestellt,

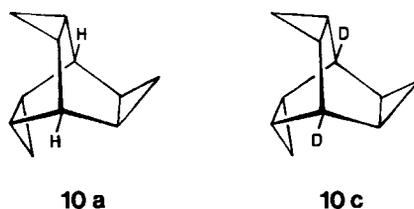
daß bei keiner der im Massenspektrometer beobachteten Reaktionen H/D-Austausch oder H- bzw. D-Abspaltung am Brückenkopf stattfindet.



Tab. 2. Kinetische Isotopieeffekte bei der Ozonisierung von **10b** und eines Gemisches **10a/10c** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

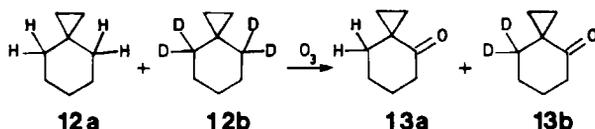
Edukt	Temp. [°C]	Zeit [h]	SiO ₂	k_H/k_D	Frigen
10b	-75		4.6		-
10b	-50	3	4.5		4.2
10b	-40		4.3		-
10b	-30	3	4.6		4.3
10b	0	1	4.2		4.7
10b	-78 - +10	0.25	5.5		5.4
10a/10c	-40	-	3.8		-

Die bei der Ozonisierung auf Kieselgel so gemessenen Werte für den kinetischen Isotopieeffekt (s. Tab. 2) weichen nur geringfügig von denen in Lösung ab. Während sich auf Kieselgel in Übereinstimmung mit der Theorie ein leichter Anstieg der Werte mit sinkender Temperatur andeutet, ist bei Frigen ein gegenläufiger Effekt zu erkennen. Dies könnte auf radikalische Nebenreaktionen zurückzuführen sein, die bei Angriff des Ozons auf Frigen initiiert werden und weniger selektiv ablaufen.



Zur weiteren Absicherung wurde der k_H/k_D -Wert für Trishomobarrelene (**10**) auch in einem intermolekularen Experiment an einem Gemisch aus [1,5-D₂]Trishomobarrelene (**10c**) und undeuteriertem Trishomobarrelene (**10a**) auf Kieselgel bei -40°C bestimmt. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses an umgesetztem **10a** und **10c** ergab sich $k_H/k_D = 3.8$. Berücksichtigt man, daß systematische massenspektrometrische Fehler sich gegenläufig auswirken auf die Ergebnisse von intra- und intermolekularem Experiment, da im ersten Fall das undeuterierte **11a**, im zweiten Fall jedoch der deuterierte Alkohol **11b** die C-D-Bindungsspaltung anzeigt, dann ist dieser Wert nicht signifikant verschieden von dem für die intramolekulare Messung.

Bei der Ozonisierung von Spiro[2.5]octan (**12**) läßt sich der H/D-Isotopieeffekt nur bei sehr geringem Umsatz direkt aus dem Verhältnis von gebildetem **13a** und **13b** entnehmen. Mit Hilfe des Kolbenhub-Gefäßes konnten auch auf Kieselgel die nötigen geringen Umsätze von nur rd. 1% erzielt werden. Zur Bestimmung des Verhältnisses **13a**: **13b** erwies sich die Isobutan-CI-Massenspektrometrie als geeignet.



Tab. 3. Kinetischer H/D-Isotopieeffekt bei der Ozonisierung von **12a** + **12b** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Temp. [°C]	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}^{\text{a)}$	
	SiO ₂	Frigen
-50	7.7	4.9
-30	—	6.7
0	6.2	—
-78 – +10	6.9	7.3

a) Mögliche Erhöhung des Meßwertes wegen unvollständiger Deuterierung von **12b** nicht berücksichtigt, s. exp. Teil.

Wie bei **10** ist auch beim Spirooctan **12** auf Kieselgel ein Anstieg des $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Wertes mit sinkender Temperatur zu beobachten, während sich in Lösung die umgekehrte Tendenz abzeichnet (s. Tab. 3). Bei der Ozonisierung nach der Aufwärmethode zeigten sich auf Kieselgel wie in Frigen etwa die gleichen Werte. Die Abweichungen dürften auch hier wie bei **10** durch radikalische Nebenreaktionen im Frigen verursacht worden sein.

Die Absolutwerte für $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ liegen beim Spirooctan **12** deutlich höher als bei Tris-homobarrelen (**10**) und auch höher als bei Cyclohexan in Toluol¹²⁾. Dies dürfte auf die wegen eines günstigeren Interorbitalwinkels stärkere Aktivierung der Methylen-C–H-Bindungen in **12** zurückzuführen sein, die auf einer Stabilisierung des Übergangszustandes mit positiviertem C-Atom durch den α -ständigen Dreiring beruht¹¹⁾.

Jedenfalls zeigen die für **10** und **12** auf trockenem Kieselgel gemessenen $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Werte keine signifikanten Abweichungen von den jeweiligen in Frigenlösung. Damit kann ausgeschlossen werden, daß irgendeine Aktivierung der C–H-Bindungen oder des Ozons durch das Kieselgel erfolgt.

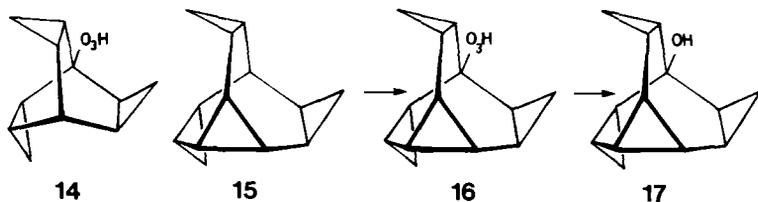
Kohlenwasserstoff-Hydrotrioxide als Zwischenstufen

Nach einem für den Mechanismus der ozonolytischen Spaltung von C–H-Bindungen häufig zitierten Schema von *Hellman* und *Hamilton*^{12,13)} können Hydrotrioxide als Zwischenstufen auftreten, wenn das zunächst entstehende Radikalpaar aufgrund eines hohen Ionenpaar-Charakters rasch rekombiniert. *Benson* hat kürzlich vorgeschla-

gen¹⁴⁾, daß der Ozonangriff auf die C–H-Bindung grundsätzlich eine Hydridabstraktion unter primärer Ionenpaarbildung ist. In jedem Fall erfolgt dies immer dann besonders leicht, wenn der durch den Angriff des elektronegativen Ozons positivierete Kohlenstoff Elektronendonorsubstituenten trägt. Dementsprechend konnte Murray¹⁵⁾ Hydrotrioxide von Ethern und Aldehyden bei -23°C erzeugen und anschließend bei -78°C $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen. Inzwischen wurde auch bei der Ozonisierung von Cumol ein Hydrotrioxid aufgefunden und ausführlich charakterisiert¹⁶⁾. Da die Vermutung nahelag, daß Cyclopropylgruppen aufgrund ihrer bekannten Fähigkeit zur Stabilisierung von Carbenium-Ionen¹⁷⁾ die Bildung von Hydrotrioxid ebenfalls begünstigen könnten, wurden verschiedene Cyclopropyl-Kohlenwasserstoffe daraufhin untersucht.

Unter den von Murray¹⁵⁾ angewandten Bedingungen konnten weder bei Trishomobarrelen (**10**) noch bei Tricyclopropylmethan (**24**) Hydrotrioxide nachgewiesen werden. Deshalb wurde eine Arbeitsweise entwickelt, bei der die Ozonkonzentration in dem für die Reaktion mit dem Substrat nötigen Temperaturbereich durch Übersättigung so hoch ist, daß die Bildungsrate des Hydrotrioxids seine Zerfallsrate deutlich übertrifft. Dies gelang schließlich durch 2min. Erwärmen einer bei -100°C ozongesättigten CD_2Cl_2 -Lösung von **10** auf -30°C und sofortiges Wiederabkühlen auf -70°C . Nach Abblasen des restlichen Ozons mit einem kräftigen N_2 -Strom zeigte das bei -70°C aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung ein Signal bei $\delta = 11.9$, das beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder verschwand. Nach der Intensität dieses Signals hatte die zugehörige Zwischenstufe, wahrscheinlich das Hydrotrioxid **14**, einen Anteil von rd. 1% (bez. auf eingesetztes **10**), während laut GC-Analyse 20% zu **11** reagiert hatten. Durch einen Blindversuch wurde sichergestellt, daß das neue Signal nicht von einem Produkt aus einer Reaktion des Ozons mit dem HDCCl_2 herrührt.

Eine CD_2Cl_2 -Lösung von Trishomobullvalen (**15**), dessen Brückenkopfkatation¹⁸⁾ noch wesentlich stabiler ist als das des Trishomobarrelens (**10**)¹⁹⁾, die bei -110°C mit Ozon gesättigt war, entfärbte sich bereits nach 1 min bei -30°C fast vollständig. Das bei -70°C aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Lösung zeigte ein erstaunlich intensives Hydrotrioxylsignal bei $\delta = 12.4$, seine relative Intensität betrug etwa 10% (bez. auf **14**). Nach Aufwärmen auf -30°C wurde nur noch ein halb so hohes Signal bei $\delta = 11.1$ registriert, und bei -10°C war das Signal völlig verschwunden. Die GC-Analyse der Lösung zeigte 66proz. Umsatz ausschließlich zum Brückenkopfalkohol **17** an.



Um die Identität der neuen Hydrotrioxide zu beweisen, wurde eine Lösung von **16**, die bei 183 K das Signal des Hydrotrioxylprotons bei $\delta \approx 13.3$ zeigte, mit 30 μl vorgekühltem $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ (CD_3OD) versetzt und erneut bei -90°C im NMR-Gerät ver-

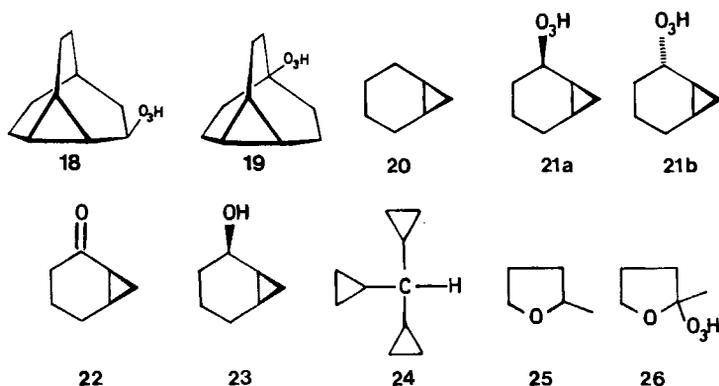
messen. Das Spektrum zeigte nur noch ein sehr schwaches Signal bei $\delta = 13.9$. Nach weiterer Zugabe von 30 μl vorgekühltem Methanol (CH_3OH) zeigte das NMR-Spektrum wieder ein intensives Signal bei $\delta = 13.9$, jedoch nur mit rd. der halben Intensität im Vergleich zur ersten Messung. Nach anschließendem Erwärmen auf -50°C war dieses Signal vollständig verschwunden. Damit war zweifelsfrei nachgewiesen, daß das beobachtete Signal von einem relativ aciden Proton stammte.

Schließlich wurde auch der beim Zerfall des Hydrotrioxids **16** zu erwartende Singulett-Sauerstoff mit Rubren als Abfänger^{15b)} nachgewiesen. Dazu gab man Rubren zu einer auf -78°C gehaltenen Lösung von **16** und erwärmte langsam, die zunächst orangerote Probe entfärbte sich zwischen -20 und 0°C allmählich vollständig. Nach dünn-schichtchromatographischer Analyse hatte sich Rubren zu einem einzigen Produkt umgesetzt, welches den gleichen R_F -Wert und im UV-Licht die gleiche Farbe wie authentisches Rubren-endoperoxid^{15b)} zeigte.

Durch Blindversuche wurde sichergestellt, daß bei Zugabe des Rubrens die Reaktionslösung keine Spuren von Ozon mehr enthielt. Außerdem trat bei Abwesenheit von Ozon die Entfärbung bereits bei -78°C ein, und eine Vielzahl von Produkten wurde gebildet. Schließlich blieb Rubren unverändert, wenn der Versuch unter sonst gleichen Bedingungen, aber einmal ohne Trishomobullvalen (**15**) und ein anderes Mal ohne Ozon durchgeführt wurde. Damit war sicher, daß die Bildung des Rubren-endoperoxids ausschließlich auf eine Reaktion mit Singulett-Sauerstoff zurückzuführen war, und daß dieser einzig durch den thermischen Zerfall des vermuteten Hydrotrioxids **16** entstanden sein konnte.

Analoge Versuche mit Hexahydrobullvalen (**7**) gaben vergleichbare ^1H -NMR-spektroskopische Hinweise auf ein Hydrotrioxid; außer einem Signal bei $\delta = 12.3$ (rel. Int. 30%) zeigte das Spektrum ein schwächeres Signal (4% rel. Int.) bei $\delta = 12.9$. Beide Signale verschwanden nach Erwärmen auf Raumtemperatur. Da die GC-Analyse der Produktlösung nur einen Umsatz von 21% aufzeigte (18% **8**, 3% **9**), muß das Hydrotrioxylproton wahrscheinlich wegen Wasserspuren im Verhältnis zu den anderen Protonen zu stark angezeigt worden sein, zumal dem Spektrum bei -90°C zu entnehmen war, daß bei dieser tiefen Temperatur bereits etwa 10–20% Keton **8** in der Probe vorhanden war. H/D-Austauschversuche zeigten zweifelsfrei, daß das intensive Signal einem aciden Proton zuzuordnen war, während die Ergebnisse für das schwächere Signal wegen dessen geringerer Intensität nicht ganz eindeutig ausfielen. Da das Intensitätsverhältnis der beiden beobachteten Signale dem Produktverhältnis von Keton **8** und Alkohol **9** entspricht, liegt es nahe, das Signal bei $\delta_{183\text{K}} = 12.3$ dem Hexahydro-3-bullvalenylhydrotrioxid (**18**) und das schwächere bei $\delta_{183\text{K}} = 12.9$ dem Hexahydro-5-bullvalenylhydrotrioxid (**19**) zuzuordnen.

Nach der gleichen Methode wurde eine Probe von Norcaran (**20**) 1 min bei -30°C gelöstem Ozon ausgesetzt. Bei -90°C zeigte das ^1H -NMR-Spektrum zwei schwache Hydrotrioxylsignale bei $\delta = 12.1$ und 12.8 (rel. Int. 2 bzw. 0.4%). Nach Versetzen mit CD_3OD war nur noch ein sehr schwaches Signal bei $\delta = 13.7$ zu sehen, das bei anschließender Zugabe von CH_3OH wieder deutlich größer wurde und nach Erwärmen der Probe auf -50°C verschwand. Die GC-Analyse der aufgetauten Produktlösung zeigte einen Umsatz von nur 5% (3.5% **22**, 1.5% **23**) an.



Tab. 4. Nachweis von Alkylhydrotrioxiden aus Cyclopropan-Kohlenwasserstoffen

Edukt	RO ₃ H-Zwischenstufe	δ O ₃ H	rel. Int. ^{a)}	% Umsatz nach GC	H/D-Austausch	¹ O ₂ -Nachweis
10	14	$\delta_{203\text{K}} = 11.9$	1%	20		
15	16	$\delta_{203\text{K}} = 12.4$	10%	66	+	+
7	18	$\delta_{183\text{K}} = 12.3$	30%	21	+	
7	19	$\delta_{183\text{K}} = 12.9$	4%			
20	21a	$\delta_{183\text{K}} = 12.1$	2%	5	+	
20	21b	$\delta_{183\text{K}} = 12.8$	0.5%			
25	26 ^{b)}	$\delta_{203\text{K}} = 11.7$	—			

^{a)} Relative Intensität des Hydrotrioxylsignals, bezogen auf 1H im Edukt. – ^{b)} Zum Vergleich unter analogen Bedingungen erzeugt, vgl. Lit.¹⁵⁾

Die beiden Signale ließen sich zwanglos den zwei Hydrotrioxiden **21a** und **b** zuordnen, die beim Angriff von O₃ auf die *endo*- und *exo*-C–H-Bindungen in α -Stellung zum Cyclopropanring in **20** entstehen können. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktivitäten¹¹⁾ dürften **21a** und **b** in unterschiedlichen Anteilen entstanden sein.

Nach den Torsionswinkeln zwischen α -C–H-Bindungen und dem Cyclopropyl-Walsh-Orbital in **20** und **7** sollte die Bildung des Hydrotrioxids bei letzterem deutlich stärker begünstigt sein. Diese Interpretation steht im Einklang mit der höheren Ozonierungsgeschwindigkeit des Hexahydrobullvalens (**7**). Danach reagiert Ozon sowohl mit tertiären wie auch mit sekundären cyclopropylaktivierten C–H-Bindungen unter Bildung von Hydrotrioxiden. Allerdings ist damit nicht entschieden, ob dies der einzige Weg zu den beobachteten Produkten ist oder ob diese zum Teil auch über Käfig-Radikalpaare¹³⁾ gebildet werden. Nachdem Pryor et al.¹⁶⁾ berichtet haben, daß die beobachteten Konzentrationen an Cumolhydrotrioxid im polareren Aceton weitaus höher sind als in CD₂Cl₂, sollte man besonders für Trishomobullvalenylhydrotrioxid **16** und für **18** in Aceton eine stärkere Akkumulation erwarten.

Jedenfalls konnten hiermit erstmals sowohl tertiäre als auch sekundäre, gesättigte Alkylhydrotrioxide dargestellt und charakterisiert werden (s. Tab. 4). Sie zerfallen bereits bei Temperaturen unter -20°C rasch, mindestens zum Teil unter Bildung von $^1\text{O}_2$; doch dürften sie kaum weniger stabil sein als die bisher gefundenen Hydrotrioxide^{15,16} mit α -ständigen Alkoxy- bzw. Phenylgruppen. Überraschenderweise konnte bei Tricyclopropylmethan (**24**) kein Hydrotrioxid in $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbaren Konzentrationen erzeugt werden.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG* unterstützt. M.Z. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: Varian EM-360 (60 MHz) und Bruker WH 270 (270 MHz), bezogen auf $\delta = 0$ für Tetramethylsilan, $\delta = 7.25$ für Chloroform. – IR: Perkin-Elmer 297. – GC-MS: Varian-Aerograph 1400 mit MAT 112 und Hewlett-Packard 5985 A. – GC analytisch: Siemens L 402, präparativ: Varian-Aerograph 920. – Ozonisator: Fischer Modell 520. Ozonisierungen auf MN-Kieselgel 60, 0.05–0.2 mm der Fa. Macherey & Nagel.

Allgemeine Beschreibung der angewendeten Methoden zur Ozonisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe

Methode A: Zur „trockenen“ Ozonisierung von Kohlenwasserstoffen nach dem Verfahren von Mazur et al.⁵⁾ wurde Kieselgel mit 1 Gew.-% Substrat belegt, indem man dieses a) zum Kieselgel gab und die Mischung einige Stunden im Rotationsverdampferkolben umwälzte, b) in der in Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur nötigenfalls unter vermindertem Druck (≈ 20 Torr) und bei höherer Temperatur auf Kieselgel aufdampfte (aufsublimierte) oder c) gelöst in Pentan mit dem Kieselgel vermischte und das Lösungsmittel anschließend abdestillierte, wobei zur Entfernung von Pentanresten zum Schluß kurzzeitig Vakuum (≈ 15 Torr) angelegt werden mußte. Das belegte Kieselgel wurde in einem U-Rohr auf -78°C gekühlt und mittels eines Ozon-Sauerstoff-Stroms (5% O_3) bis zur Sättigung mit Ozon belegt, erkenntlich an der Blaufärbung des Kieselgels und der Braunfärbung einer Kaliumiodidlösung in einer nachgeschalteten Waschflasche. Das Reaktionsgefäß ließ man anschließend in einem mit -78°C kaltem Methanol gefüllten Becherglas innerhalb 0.5 h auf Raumtemp. erwärmen. Um höhere Umsätze zu erzielen, kann dieser Ozonisierungszyclus mehrmals wiederholt werden. Die Produkte wurden mit Ether (10 ml pro 1 g SiO_2) vom Kieselgel eluiert, und das Lösungsmittel wurde über eine Füllkörperkolonne (40 bzw. 70 cm) abdestilliert.

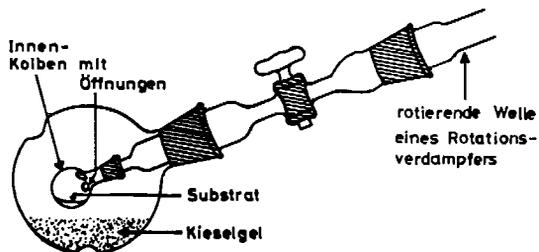


Abb. 1. Apparatur zum Aufdampfen von Kohlenwasserstoffen auf Kieselgel

Methode B: Isotherme Ozonierungen auf Kieselgel bzw. solche mit geringem Umsatz wurden in dem für diese Zwecke konstruierten Kolbenozonisiergefäß (s. Abb. 2) durchgeführt. Dazu gab man das 1proz. mit Substrat belegte Kieselgel (1–10 g SiO_2) in das Gefäß, temperierte es und spülte dann dessen Gaszuleitungsrohre mit dem gewünschten ozonhaltigen Gasgemisch (0.5–5% O_3). Zur Ozondosierung wurde der bis dahin bis auf das SiO_2 abgesenkte Kolben stoßartig ein Stück (10–50 ml) herausgezogen und sofort wieder auf das Kieselgel abgesenkt, wobei die gesamte Apparatur ständig geschüttelt wurde, um eine möglichst kräftige Verwirbelung des Kieselgels zu erzielen. Nach mehreren Stunden (1–6 h) wurden in der gleichen Weise 3mal je 30 ml Stickstoff und in einigen Fällen 1mal 30 ml Ethylen dosiert, um Ozonreste vom Kieselgel zu entfernen. Anschließend wurde wie oben beschrieben (Methode A) weiterverfahren.

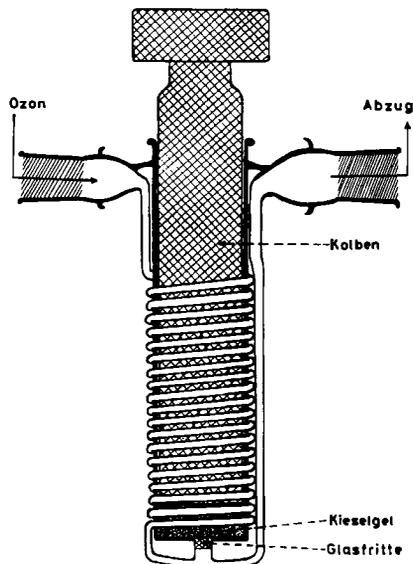


Abb. 2. Kolbenhub-Ozonisiergefäß für isotherme Arbeitsweise und Unterschußdosierung von O_3

Bei den Ozonierungen in Lösung wurde durch einen mit Trockeneis gekühlten Rückflußkühler verhindert, daß nennenswerte Mengen des Lösungsmittels abdampften.

Ozonisierung von *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan auf SiO_2 : Eine Mischung von 40 mg (0.36 mmol) *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan und 5 g SiO_2 mittlerer Aktivität wurde 1 h gerührt und anschließend nach Methode A (s. o.) ozonisiert. Das Rohprodukt wurde gaschromatographisch (GC L 402, 1.5 m 3% PMPE, 60°C) analysiert.

I: *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan (rel. Ret.-Zeit 1.0), rel. Anteil < 1%.

II (2.7): 3% *trans*-1,2-Dimethylcyclohexanol (2). – MS (70 eV): $m/e = 128$ (22%, M^+), 113 (18, $\text{M} - \text{CH}_3$), 110 (5, $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$), 99 (5, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$), 95 (16, $\text{M} - [\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3]$), 85 (36), 72 (18), 71 (100), 68 (16).

III (2.9): 17% 2-Methylcyclohexanon (6). – MS (70 eV): $m/e = 112$ (63%, M^+), 97 (11, $\text{M} - \text{CH}_3$), 94 (5, $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$), 84 (28, $\text{M} - \text{CO}$, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$), 83 (15, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$), 70 (13), 69 (46), 68 (100), 67 (11).

IV (3.5): 65% *cis*-1,2-Dimethylcyclohexanol (3). – MS (70 eV): $m/e = 128$ (13%, M^+), 113 (10, $\text{M} - \text{CH}_3$), 110 (3, $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$), 99 (4, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$), 86 (11), 85 (31), 72 (12), 71 (100), 68 (11).

V (5.2): 3% *cis*-2,3-Dimethylcyclohexanon. – MS (70 eV): $m/e = 126$ (60%, M^+), 111 (17, $M - CH_3$), 108 (6, $M - H_2O$), 98 (22, $M - CO$, $M - C_2H_4$), 97 (10, $M - C_2H_5$), 93 (8, $M - [CH_3 + H_2O]$), 84 (17), 83 (100), 82 (76), 72 (10), 70 (50), 69 (17), 67 (26).

VI (6.5): 12% *cis*-3,4-Dimethylcyclohexanon. – MS (70 eV): $m/e = 126$ (30%, M^+), 111 (7, $M - CH_3$), 108 (7, $M - H_2O$), 97 (9, $M - CO$, $M - C_2H_4$), 93 (8, $M - [H_2O + CH_3]$), 84 (7), 83 (5), 82 (7), 71 (9), 70 (19), 69 (100).

Die Konfigurationszuordnung von **2** und **3** beruht auf der Beobachtung, daß die Hydroxylierung tertiärer C–H-Bindungen vorwiegend unter Retention erfolgt⁵.

Ozonisierung von trans-1,2-Dimethylcyclohexan (1) auf SiO₂: Wie für *cis*-1,2-Dimethylcyclohexan beschrieben, wurden 15 mg (0.13 mmol) **1** ozonisiert und das Rohprodukt analysiert.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0), rel. Anteil < 1% **1**.

II (2.7): 60% **2**.

III (2.9): 14% **6**.

IV (3.5): 7% **3**.

V (4.5): 7% *trans*-2,3-Dimethylcyclohexanon (**4**). – MS (70 eV): $m/e = 126$ (62%, M^+), 111 (17, $M - CH_3$), 108 (8, $M - H_2O$), 98 (31, $M - CO$, $M - C_2H_4$), 97 (13, $M - C_2H_5$), 93 (16, $M - [H_2O + CH_3]$), 84 (10), 83 (95), 82 (100), 71 (10), 70 (62), 69 (23), 67 (36).

VI (5.5): 17% *trans*-3,4-Dimethylcyclohexanon (**5**). – MS (70 eV): $m/e = 126$ (32%, M^+), 111 (6, $M - CH_3$), 108 (7, $M - H_2O$), 98 (9, $M - CO$, $M - C_2H_4$), 93 (6, $M - [H_2O + CH_3]$), 84 (6), 83 (6), 82 (5), 71 (8), 70 (13), 69 (100), 67 (5).

In Lösung: Durch Lösungen von 40 mg (0.36 mmol) bzw. 15 mg (0.13 mmol) **1** in je 8 ml Frigen wurde bei –30, 0 bzw. 10 °C ein O₃/O₂-Strom (5% O₃) geleitet.

Bei weiteren Ansätzen wurden zusätzlich je 2 g SiO₂ in die Lösung von 40 bzw. 15 mg **1** in je 8 ml Frigen gegeben und die Ozonierungen isotherm bei –30, –15, –5, 0, 5 und 10 °C durchgeführt. Nach bestimmten Zeiten wurden den Reaktionsmischungen Proben entnommen, aus denen mittels eines N₂-Stroms bei der jeweiligen Reaktionstemperatur das Ozon in 1 min abgeblasen wurde.

Schließlich wurde durch die Lösungen von je 15 mg **1** in jeweils 8 ml Frigen einmal mit 2 g suspendiertem Kieselgel und einmal ohne bei –78 °C solange ein O₃/O₂-Strom geleitet, bis Sättigung an Ozon eingetreten war. Anschließend wurden die Lösungen in etwa 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Alle SiO₂ enthaltenden Mischungen wurden vor der Analyse mit einigen Tropfen Aceton und einigen Tropfen Wasser versetzt, um die auf dem Kieselgel adsorbierten Produkte vollständig in Lösung zu bringen. Alle Proben wurden gaschromatographisch (50-m-Glaskapillarsäule WG 11, GC L 402, 100 °C) analysiert, dabei zeigten die niedrig oxidierten Produkte die rel. Retentionszeiten: **1** (1.00), **2** (2.13), **6** (2.42), **3** (2.54), **4** (2.96), **5** (3.04). Da Lösungsmittel und Kohlenwasserstoff **1** auf dieser Säule nur ungenügend getrennt wurden, bestimmte man den Umsatz mittels einer gepackten Säule (GC L 402, 1.5 m OV 101, 80 °C), mit den rel. Retentionszeiten für **1** (1.0), **6** (2.1), **2** (2.4), **3** (2.7), **4** (3.1), **5** (3.3). Ergebnisse siehe Tab. 1.

Bestimmung der Ausbeuten: Je 385 mg (3.44 mmol) **1** wurden einmal in 250 ml Frigen bei 0 °C und einmal in 250 ml Frigen mit 50 g suspendiertem SiO₂ bei 0 °C 190 min und schließlich trocken auf 50 g SiO₂ mittlerer Aktivität bei –78 bis 10 °C (Methode A) ozonisiert. Die Rohprodukte wurden gaschromatographisch (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 30–70 °C) getrennt. Das wiedergewonnene Edukt wurde anhand seines ¹H-NMR-Spektrums identifiziert. Die GC-Analyse (GC L 402, 50 m WG 11, 100 °C) der gemeinsam aufgefangenen Produkte **2–6** zeigte, daß keine Veränderung der Zusammensetzung und folglich keine Zersetzung bei der Trennung aufgetreten war. Ergebnisse s. Tab. 1.

Ozonisierung von Hexahydrobullvalen (7) in Lösung: Durch eine Lösung von 50 mg (0.37 mmol) **7** in 2.3 ml CH_2Cl_2 und 1 ml Frigen 11 wurde bei -110°C so lange ein O_3/O_2 -Strom (5% O_3) geleitet, bis die Lösung ozongesättigt war. Anschließend erwärmte man innerhalb 1.5 h auf 10°C , destillierte das Lösungsmittel an einer 40-cm-Füllkörperkolonne ab und trennte 80% des Rohproduktes gaschromatographisch (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 130°C).

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 6 mg (15%) **7**. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.74 - 0.79$ (m, 3 H, Cyclopropyl-H), 1.58–1.67 (m, 6 H, 4(6,10)-H), 2.09–2.17 (m, 3(5,7,9)-H). – MS (70 eV): $m/e = 136$ (M^+), 121 ($\text{M} - \text{CH}_3$).

II (2.3): 3 mg (7%) Hexahydro-5-bullvalenol (**9**). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.76 - 0.80$ (m, 3 H, Cyclopropyl-H), 1.82–1.90 (m, 4(6,10)-H), 2.09–2.17 (m, 3(7,9)-H). – MS (70 eV): $m/e = 152$ (M^+), 137 ($\text{M} - \text{CH}_3$), 134 ($\text{M} - \text{H}_2\text{O}$).

III (4.5): 19 mg (43%) Hexahydro-3-bullvalenon (**8**). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.50 - 1.61$ (m, 4 H, 6(10)-H), 1.77–1.92 (m, 3 H, Cyclopropyl-H), 2.08–2.18 (m, 1 H, 5-H), 2.18–2.40 (m, 4 H, 7(9)-H), 2.51–2.54 (m, 2 H, 4-H). – MS (70 eV): $m/e = 150$ (M^+), 135 ($\text{M} - \text{CH}_3$), 132 ($\text{M} - \text{H}_2\text{O}$).

Das Rohprodukt hatte nach analytischer GC (GC L 402, 1.5 m OV 101, 150°C) die Zusammensetzung: **7** (1.0), rel. Anteil 40%; **9** (1.8), 12%; **8** (2.8), 48%.

Auf SiO_2 : 50 mg (0.37 mmol) **7** wurden bei 20 Torr bei Raumtemp. in 5 h auf 5 g SiO_2 mittlerer Aktivitätsstufe sublimiert und nach Methode A (s. o.) ozonisiert. 80% des erhaltenen Rohproduktes wurden gaschromatographisch (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 130°C) getrennt.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 3 mg (8%) **7**.

II (4.5): 14 mg (32%) **8**.

Das analytische GC (GC L 402, 1.5 m 3% OV 101, 150°C) zeigte folgende Zusammensetzung des Rohproduktes an: **7** (1.0) 27%; **9** (1.8) 1%; **8** (2.8) 72%.

[1,5- D_2]Trishomobarrelen (**10c**): Da sich **10c** nach Befunden von Spielmann^{20b}) nicht aus 1,5-Dichlortrishomobarrelen durch Reduktion mit LiAlD_4 gewinnen läßt, wurde die Reduktion radikalisch mit Tributylzinndeuterid durchgeführt. Mit Azobisisobutyronitril in Toluol unter N_2 konnte mit einem dreifachen Überschuß Tributylzinndeuterid in 6.5 h zwar vollständiger Umsatz erzielt werden, doch enthielt das mit 63% Ausbeute isolierte (GC 920, 1.5 m 15% OV 101, 90°C) **10c** laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 35% [1- D_1]Trishomobarrelen (**10b**). Daraufhin wurde die Reaktion in [D_8]Toluol mit Benzoylperoxid als Kettenstarter wiederholt.

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten 25-ml-Zweihalskolben ließ man durch eine Lösung von 120 mg (0.56 mmol) 1,5-Dichlortrishomobarrelen in 2 ml [D_8]Toluol 15 min Stickstoff perlen. Zur siedenden Lösung gab man dann 200 mg (0.78 mmol) Tributylzinndeuterid und 5 mg (0.02 mmol) Benzoylperoxid. Der Fortgang der Reaktion wurde gaschromatographisch (GC 920, 1.5 m 15% OV 101, 130°C) verfolgt. Nach jeweils 15 min mußten weitere 5 mg Benzoylperoxid zugegeben werden. Außerdem wurden nach 2 und 3 h je 400 mg (1.56 mmol) und nach 5, 6 und 7 h jeweils weitere 100 mg (0.39 mmol) Tributylzinndeuterid hinzugegeben. Nach 8 h hatte sich das Dichlorid vollständig zum Kohlenwasserstoff **10c** umgesetzt. Durch präparative GC (GC 920, 1.5 m 15% PMPE, 100°C) wurden 50 mg (61%) **10c** isoliert. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.06 - 0.02$ (m, 3 H), 0.43–0.49 (m, 6 H), 0.83–0.87 (m, 3 H), kein Signal bei 2.35 ppm²¹).

[5- D_1]Trishomobarrelen-1-ol (**11b**): 35 mg (0.24 mmol) **10c** wurden bei 60°C und 10 Torr in 3 h auf 3.5 g SiO_2 sublimiert und nach Methode A (s. o.) ozonisiert. Das Rohprodukt enthielt (GC L 402, 1.5 m 3% OV 101, 150°C) neben 10% **10c** (rel. Ret.-Zeit 1.0) 90% **11b** (rel. Ret.-Zeit 1.7), identifiziert anhand seines MS (s. u.).

Ozonisierung von [1-D₁]Trishomobarrelen (10b) unter verschiedenen Bedingungen: Durch Lösungen von je 20 mg (0.14 mmol) **10b**²⁰ in je 10 ml Frigen 11 wurde bei verschiedenen Temperaturen ein O₃/O₂-Strom (5% O₃) geleitet. Außerdem leitete man durch eine Lösung von 20 mg **10b** in 10 ml Frigen bei –78°C so lange einen O₃/O₂-Strom (5% O₃), bis die Lösung mit Ozon gesättigt war, und erwärmte anschließend in 30 min auf 10°C. Zur Beendigung der Reaktion blies man mit einem O₂-Strom das Ozon aus den Lösungen, erwärmte auf Raumtemp. und destillierte das Lösungsmittel an einer 40-cm-Füllkörperkolonne ab.

Zur Ozonisierung auf SiO₂ sublimierte man bei 20 Torr/80°C in 2 h jeweils 20 mg **10b** auf 2 g SiO₂ und behandelte das belegte SiO₂ im Kolbenhub-Ozonisiergefäß (s. o.) bei verschiedenen Temperaturen mit je rd. 40 ml eines O₃/O₂-Gasgemisches (5% O₃). Die Reaktionszeiten entsprechen denjenigen, die auch für die Ozonisierung in Lösung angewendet wurden. Außerdem wurden 20 mg **10b** nach Methode A (s. o.) ozonisiert.

Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse (GC L 402, 1.5 m OV 101, 150°C; **10b** (rel. Ret.-Zeit 1.0), **11b** (1.9)) sind in Tab. 5 (s. u.) zusammengefaßt.

Ozonisierung eines Gemisches von 10c und 10a: 8 mg (0.05 mmol) **10c** und 10 mg (0.07 mmol) **10a** wurden zusammen bei 20 Torr/80°C in 2 h auf 2 g Kieselgel mittlerer Aktivität sublimiert. Bei –42°C dosierte man zur belegten SiO₂-Probe im Kolbenhub-Ozonisiergefäß (s. o.) 30 ml eines O₃/O₂-Gemisches (0.5% O₃, 10% O₂, 89.5% N₂). Reaktionsdauer 2.5 h, Ergebnisse der GC-Analyse (GC L 402, 50 m WG 11, 200°C; **10** (rel. Ret.-Zeit 1.0), **11** (2,3)) s. Tab. 5.

Massenspektrometrische Analyse des Deuteriumgehaltes von 10b, 11b, 11a/11b: Um geeignete massenspektrometrische Meßbedingungen für die Bestimmung des H/D-Isotopieeffektes bei Trishomobarrelen (**10**) zu finden, wurden unter verschiedenen Bedingungen Massenspektren (GC/MS-System HP 5985 A) von undeutertem **11a**, partiell deuteriertem **11a** + **11b** und vollständig deuteriertem Trishomobarrenol **11b** sowie von Trishomobarrelen **10a** und Monodeuteri-trishomobarrelen **10b** aufgenommen. Nur unter chemischer Ionisation mit NH₃ (NH₃-Cl) und CH₃NH₂ (CH₃NH₂-Cl) zeigten die Spektren relativ intensive Peaks oder gar Basispeaks für (M⁺ + H) bzw. (M⁺).

10a: MS (NH₃-Cl, Quellentemp. 150°C, Quellendruck ca. 0.5–1 Torr): *m/e* = 181 (4%, M + NH₄ · NH₃), 165 (5), 164 (35, M + NH₄), 163 (3.7, M + NH₃), 148 (11.8), 147 (100, M + H), 145 (1.1, M – H), 139 (2), 131 (4), 125 (3.5), 122 (5), 118 (2), 108 (7), 105 (4), 104 (15).

10b: MS (NH₃-Cl, Quellentemp. 150°C, Quellendruck ca. 0.5–1 Torr): *m/e* = 184 (1%, 183 (12), 182 (32, M + NH₃ · NH₄), 181 (4), 167 (2), 166 (24), 165 (66, M + NH₄), 150 (5.1), 149 (36.9, M + H₂), 148 (10, M + H), 147 (5.5, M⁺ oder eventuell M + H von **10a**), 140 (4), 139 (4), 132 (2), 127 (4), 126 (3), 125 (3), 123 (2), 122 (2), 109 (3), 108 (8), 106 (2).

11a: MS (NH₃-Cl, Quellentemp. 150°C, Quellendruck ca. 0.5–1 Torr): *m/e* = 180 (4%, M + NH₄), 179 (1, M + NH₃), 163 (13), 162 (100, M + NH₄ – H₂O), 146 (5), 145 (32, M – OH).

11b: MS (NH₃-Cl, Quellentemp. 150°C, Quellendruck ca. 0.5–1 Torr): *m/e* = 181 (7%, M + NH₄), 180 (4), 164 (13), 163 (100, M + NH₄ – H₂O), 147 (3), 146 (24, M – OH).

11a (MH) + 11b (MD) (aus dem Rohprodukt der Ozonisierung von **11b** bei –50°C auf SiO₂): MS (NH₃-Cl, Quellentemp. 150°C, Quellendruck ca. 0.5–1 Torr): *m/e* = 181 (46%, MD + NH₄), 180 (4.9, MH + NH₄), 164 (11.9), 163 (100, MD + NH₄ – H₂O), 162 (17.7, MH + NH₄ – H₂O), 147 (2.4), 146 (20.3, MD – OH), 145 (3.2, MH – OH), 135 (1.4), 122 (1.2). – MS (CH₃NH₂-Cl, Quellentemp. 150 °C, Quellendruck ca. 0.5–1 Torr): *m/e* = 227 (4%), 226 (24, MD + NH₃CH₃ · NH₂CH₃), 225 (6, MH + NH₃CH₃ · NH₂CH₃), 224 (3), 223 (10), 222 (4), 209 (3), 208 (4), 196 (14.7), 195 (100, MD + NH₃CH₃), 194 (23.1, MH +

NH₃CH₃), 178 (3), 177 (13.9, MD + NH₃CH₃ - H₂O), 176 (4.3, MH + NH₃CH₃ - H₂O), 146 (3, MD - OH), 135 (2), 132 (2), 126 (3), 125 (13), 123 (2), 122 (9), 120 (3), 119 (10), 116 (2), 109 (2), 108 (25), 107 (11), 106 (6), 105 (7), 104 (58), 102 (2), 101 (2).

Trotzdem schwankten die so erhaltenen Werte für den H/D-Isotopieeffekt; je nachdem, ob das Spektrum an der ansteigenden oder abfallenden Flanke des GC-Peaks aufgenommen wurde, zeigte es einen zu hohen bzw. zu niedrigen Wert an. Deshalb wurden die Massenspektren (GC/MS-System HP 5985 A) schließlich mit der SIM-Methode (Selected Ion Monitoring) z. T. unter NH₃-CI- und z. T. unter CH₃NH₂-CI-Bedingungen gemessen und die k_H/k_D -Werte wie folgt berechnet:

$$\text{für NH}_3\text{-CI: } \frac{k_H}{k_D} = \frac{163^* - (162^* \cdot 0.12)}{162^*} \quad x^*: \text{Integral der betr. Massenspur mit } m/e = x$$

$$\text{für CH}_3\text{NH}_2\text{-CI: } \frac{k_H}{k_D} = \frac{195^* - (194^* \cdot 0.13)}{194^*} \quad (\text{s. Tab. 5})$$

Dabei wurde der ¹³C-Isotopenpeak des undeuterierten **11a** jeweils entsprechend der Summenformel berücksichtigt, wie er in Spektren von reinem **11a** mit geringem Fehler auch angezeigt wurde. Das eingesetzte **10b** enthielt max. 5% undeuteriertes **10a** (s. o. MS (NH₃-CI) von **10b**), was einen systematischen Fehler von max. 10% verursachen könnte. Da der Gehalt an **10a** nicht eindeutig bestimmt werden konnte, wurde er bei der Berechnung der k_H/k_D -Werte nicht berücksichtigt. Das Verhältnis von **10c** zu **10a** beim intermolekularen Experiment wurde mittels NH₃-CI-MS bestimmt und der k_H/k_D -Wert berechnet nach

$$10\text{c}/10\text{a} = 149^*/147^* = 0.76 \quad \frac{k_H}{k_D} = \frac{162^* \cdot 0.76}{163^* - (162^* \cdot 0.12)}$$

Tab. 5. Kinetischer H/D-Isotopieeffekt bei Trishomobarrelen (**10**)

Reaktionsmedium	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]	k_H/k_D	CI-Gas
Frigen	0	1	32	4.7	NH ₃
Frigen	-30	3	19	4.3	NH ₃
Frigen	-50	3	19	4.2	NH ₃
Frigen	-50	6	6	4.3	NH ₃
Frigen	-78 - +10	0.5	62	5.4	NH ₃
SiO ₂	0	1	17	4.2	NH ₃
SiO ₂	-30	3	19	4.6	NH ₃
SiO ₂	-40	3	26	4.3	NH ₃
				4.3	CH ₃ NH ₂
SiO ₂	-50	6	31	4.5	CH ₃ NH ₂
				4.5	CH ₃ NH ₂
SiO ₂	-60	3	29	4.5	CH ₃ NH ₂
SiO ₂	-75	3	21	4.6	CH ₃ NH ₂
SiO ₂	-78 - +10	0.5	36	5.5	NH ₃
SiO ₂	-78 - +10	0.5	88	5.8	CH ₃ NH ₂
	O ₃ -gesätt.				
SiO ₂ ^{a)}	-42	3	2	3.8	NH ₃

^{a)} Intermolekulares Experiment.

[4,4,8,8- D_4]Spiro[2.5]octan (**12b**): 1.0 g (10 mmol) [2,2,6,6- D_4]Cyclohexanon²²) (Deuterierungsgrad laut $^1\text{H-NMR} > 98.5\%$) in 10 ml Ether wurde bei Raumtemp. unter Rühren und N_2 langsam zu einer Lösung von 15 mmol Triphenylphosphoniummethylid²³) in 40 ml Ether getropft und die Mischung anschließend noch 0.5 h gerührt. Laut GC-Analyse (GC L 402, 1.5 m 3% SE 30, 20°C) hatte sich das Edukt vollständig zu einem Produkt umgesetzt. Ether und Produkt wurden in einen Dreihalskolben mit zwei Tropftrichtern und der größte Teil des Ethers anschließend in den einen Tropftrichter umkondensiert (um ein Anspringen der folgenden Cyclopropanierung zu ermöglichen). Zu der im Kolben zurückgebliebenen Lösung gab man 2.0 ml (19 mmol) Diethylzink sowie einen Bausch (ca. 10 mg) Silberwolle und tropfte aus dem zweiten Tropftrichter zur siedenden Lösung unter Rühren langsam eine Lösung von 7.8 g (29 mmol) Diiodmethan in 7.5 ml Ether. Nach Anspringen der Reaktion (kräftiges Sieden) tropfte man langsam auch den Ether aus dem zweiten Tropftrichter, der noch geringe Mengen [D_4]Methylencyclohexan enthielt, hinzu. Danach kochte man noch 1 h unter Rückfluß und rührte bei Raumtemp. über Nacht. Nach GC (GC L 402, 1.5 m SE 30, 20°C) waren 84% Methylencyclohexan umgesetzt, das Lösungsmittel wurde an einer 40-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und das Rohprodukt gaschromatographisch (GC 920, 5 m 10% SE 30, 60°C) getrennt. Ausb. 580 mg Rohprodukt, verunreinigt mit 20–30% Alkyljodiden (laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum). Die Mischung wurde mit einer Lösung von 500 mg (22 mmol) Natrium in 5 ml Methanol und 2 ml Ether 18 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend versetzte man mit 5 ml gesättigter NaCl-Lösung, extrahierte 5mal mit je 10 ml Pentan, destillierte das Lösungsmittel an einer 40-cm-Füllkörperkolonne ab und isolierte das Produkt gaschromatographisch (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 40°C). Ausb. 290 mg (26%, bez. auf Keton) **12b**, Deuterierungsgrad laut $^1\text{H-NMR} \geq 98.5\%$, entsprechend einem Gehalt von max. 6% [4,4,8- D_3]Spiro[2.5]octan. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.20$ (s, 4H, Cyclopropyl-H), 1.50 (s, 6H, Methylene-H).

[8,8- D_2]Spiro[2.5]octan-4-on (**13b**): 10 mg (0.88 mmol) **12b** wurden bei 60°C in 2 h auf 1 g Kieselgel mittlerer Aktivität gedampft und nach Methode A ozonisiert. Das Rohprodukt wurde gaschromatographisch (GC L 402, 50 m WG 11, 60–220°C, 8°/min) und mit Hilfe der GC/MS-Kombination (MS MAT 112) analysiert.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0), rel. Anteil 38% **12b**.

II (2.3): 54% **13b**. – MS (70 eV): s. u.

III (2.7): 6% [4,4,8,8- D_4]Spiro[2.5]octan-5-on. – MS (70 eV): $m/e = 129$ (12%), 128 (100, M^+), 127 (10), 113 (5, $\text{M} - \text{CH}_3$), 101 (10), 100 (67), 99 (17), 98 (22), 85 (35), 84 (26), 83 (52), 82 (51), 73 (13), 72 (52), 71 (87), 70 (50), 69 (30), 68 (12).

IV (2.8): 2% [4,4,8,8- D_4]Spiro[2.5]octan-6-on. – MS (70 eV): $m/e = 129$ (9%), 128 (100, M^+), 127 (10), 113 (14, $\text{M} - \text{CH}_3$), 100 (10), 99 (16), 98 (44), 97 (20), 86 (50), 85 (72), 84 (16), 83 (24), 82 (21), 81 (10), 72 (16), 71 (43), 70 (72), 69 (64), 68 (15).

Ozonisierung eines Gemisches aus Spiro[2.5]octan (12a) und [4,4,8,8- D_4]Spiro[2.5]octan (12b) unter verschiedenen Bedingungen: Ein Gemisch aus 850 mg (7.73 mmol) **12a** und 932 mg (8.18 mmol) **12b** wurde als Ausgangsmaterial benutzt.

Durch Lösungen von je 10 mg (0.089 mmol) des Gemisches in 8 ml Frigen leitete man bei –50°C 4.5 h bzw. bei –30°C 2.5 h einen O_3/O_2 -Strom (5% O_3); außerdem wurden in eine solche Lösung bei –78°C 50 ml eines $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Gasgemisches (0.5% O_3) eingeleitet, und in 0.5 h wurde auf 10°C erwärmt. Zur Beendigung der Reaktion wurde das restliche Ozon bei der jeweiligen Reaktionstemp. mit einem N_2 -Strom aus den Lösungen geblasen; das Lösungsmittel destilliert man an einer 40-cm-Füllkörperkolonne ab.

50 mg (0.45 mmol) des Gemisches wurden bei 60°C in 3 h auf 5 g SiO_2 mittlerer Aktivität gedampft. Zu je 1 g des belegten SiO_2 dosierte man im Kolbenhub-Ozonisiergefäß (s. o.) bei –50

bzw. 0°C je 20 ml eines O₃/O₂/N₂-Gasgemisches (0.5% O₃) und beließ die Proben 5 bzw. 3 h bei der Temperatur. Weiterhin dosierte man zu Proben von je 1 g des belegten SiO₂ bei -78°C 20 ml eines O₂/O₃-Gemisches (5% O₃) bzw. 20 ml eines O₃/O₂/N₂-Gasgemisches (0.5% O₃) und ließ die Proben anschließend innerhalb 0.5 h auf 10°C erwärmen. Zur Entfernung der Ozonreste wurde die Probe dann bei der jeweiligen Temp. 3mal mit je 20 ml N₂ und mit 20 ml Etylen gespült. Die SiO₂-Proben wurden mit je 10 ml Ether eluiert, und das Lösungsmittel wurde an einer 40-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Alle erhaltenen Rohprodukte wurden gaschromatographisch (GC L 402, 1.5 m 3% OV 101, 100°C; **12** (rel. Ret.-Zeit 1.0), **13** (2.7)) und massenspektrometrisch (s. u.) analysiert. Ergebnisse s. Tab. 6.

Um geeignete Ionisierungsbedingungen herauszufinden, wurden von undeutertem **13a**, partiell deuteriertem **13a** + **13b** und von reinem **13b** Massenspektren unter EI- (MS MAT 112) und unter Isobutan-CI-Bedingungen (GC/MS-System HP 5985 A) aufgenommen.

13a: MS (Isobutan-CI, Quellentemp. 150°C, Quellendruck 0.5–1 Torr): $m/e = 127$ (1%), 126 (7), 125 (100, M + H), 124 (6), 123 (1), 121 (1), 115 (1), 114 (1), 113 (3), 112 (2), 111 (1), 109 (1), 107 (1), 101 (1).

13b: MS (70 eV): $m/e = 127$ (4%), 126 (36, M⁺), 125 (8), 124 (6), 111 (1, M - CH₃), 98 (100), 97 (12), 83 (12), 82 (10), 81 (26), 80 (10), 70 (22), 69 (34), 68 (21). – MS (Isobutan-CI, Quellentemp. 150°C, Quellendruck 0.5–1 Torr): $m/e = 129$ (1%), 128 (14.7), 127 (100, M + H), 126 (8), 125 (2), 113 (1), 112 (1).

13a (MH) + **13b** (MD) von Ozonisierung **12a** + **12b** in Frigen bei 0°C: MS (70 eV): $m/e = 126$ (3%, MD⁺), 125 (3), 124 (36, MH⁺), 123 (13), 96 (100), 95 (10), 81 (17), 80 (18), 79 (16), 68 (20), 67 (46).

Für die Bestimmung der k_H/k_D -Werte wurde unter Isobutan-CI-Bedingungen mittels SIM-Technik (GC/MS HP 5985 A) gemessen und nach der Formel

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{125^*}{127^*} \cdot a \quad x^*: \text{Integral der Massenspur } m/e = x \\ a: \text{Verhältnis von } \mathbf{12b}/\mathbf{12a} = 1.06$$

gerechnet. Dabei wurde die Verfälschung durch den nicht 100proz. Deuterierungsgrad von **12b** (max. 6% [D₃]-**12a**) nicht berücksichtigt; dies könnte einen um bis zu 13% zu hohen k_H/k_D -Wert vortäuschen.

Tab. 6. Kinetische H/D-Isotopieeffekte bei Spiro[2.5]octan (**12**)

Reaktionsmedium	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Umsatz [%]	k_H/k_D
Frigen	-30	2.5	2	6.7
Frigen	-50	4.5	1	4.9
Frigen	-78 – +10	0.5	1	7.3
SiO ₂	0	5	5	6.1
SiO ₂	0	3	1	6.2
SiO ₂	-50	3	0.5	7.7
SiO ₂	-78 – +10	0.5	1	6.9

Arbeitsweise zum NMR-spektroskopischen Nachweis von Hydrotrioxiden bei der Ozonisierung von Kohlenwasserstoffen: Durch eine Lösung von 10–20 mg des Kohlenwasserstoffs in 500 µl

CD_2Cl_2 in einem NMR-Rohr leitete man bei -110°C einen O_3/O_2 -Strom (5% O_3), bis die Lösung mit Ozon gesättigt war, tauchte die Probe kurzfristig (0.5–3 min) in ein -30°C -Bad, kühlte sie sofort wieder auf -78°C ab und blies mit einem N_2 -Strom das restliche Ozon aus der Lösung. (Diese Operation wurde hinter einer Sicherheitsscheibe ausgeführt.) Die Proben wurden unmittelbar anschließend ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen.

Trishomobarrelen (10): 20 mg **10** wurden 2 min bei -30°C der Einwirkung von Ozon ausgesetzt. – ^1H -NMR (270 MHz, 223 K): $\delta = -0.07 - 0.04$ (m, 3 H, 3 **10**-H), $0.07 - 0.18$ (m, 0.6 H, 3 **11**-H), $0.39 - 0.54$ (m, 6 H, 6 **10**-H), $0.79 - 0.86$ (m, 3 H, 3 **10**-H), $0.90 - 1.00$ (m, 0.6 H, 3 **11**-H), 2.33 (m, 2.2 H, 2 **10**-H und 1 **11**-H), 11.56 (s, 0.01 H, O_3H). – ^1H -NMR (270 MHz, 293 K): übereinstimmend mit vorstehendem Spektrum, aber kein Signal bei $\delta > 10$.

GC-Analyse (GC L 402, 50 m WG 11, 180°C): **10** (1.0) 78%; **11** (3.3) 22%.

Je 15 mg **10** wurden 1 bzw. 3 min wie oben mit Ozon behandelt. Die bei -70°C aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren zeigten jeweils ein Signal bei $\delta = 11.8$ (s, 0.01 H, O_3H), das beim Aufwärmen auf Raumtemp. verschwand. GC-Analyse (GC L 402, 50 m WG 11, 180°C): **10** (1.0) 82% (1 min); 73% (3 min); **11** (3.3) 18% (1 min); 27% (3 min).

Trishomobullvalen (15): 15 mg (0.09 mmol) **15** wurden wie oben 1 min Ozon ausgesetzt; dabei entfärbte sich die Reaktionslösung fast vollständig. – ^1H -NMR (270 MHz, 203 K): $\delta = 0.4 - 1.2$ (m, 15 H, Cyclopropyl-H), 2.8 (m, 0.2 H, Brückenkopf-H), 12.4 (s, 0.1 H, O_3H). – ^1H -NMR (243 K): $\delta = 0.4 - 1.2$ (m, 15 H), 2.8 (m, 0.2 H), 11.1 (s, 0.04 H, O_3H). – ^1H -NMR (263 K): $\delta = 0.4 - 1.2$ (m, 15 H), 2.8 (m, 0.2 H); kein Signal bei $\delta > 10$. – GC-Analyse (GC L 402, 50 m WG 11, 220°C): **15** (1.0) 34%; Trishomobullvalen-1-ol (**17**) (2.3) 66%.

10 mg (0.06 mmol) **15** wurden wie oben 0.5 min bei -30°C Ozon ausgesetzt. – ^1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2 , 183 K): $\delta = 0.6 - 1.2$ (m, 15 H), 2.8 (m, 0.3 H), 13.3 (s, 0.05 H, O_3H).

Nach der Messung versetzte man die Probe bei -100°C ohne zwischenzeitliches Erwärmen mit 3 Tropfen vorgekühltem CD_3OD und vermaß sie erneut: ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , CD_3OD , 183 K): $\delta = 13.9$ (s, 0.005 H, O_3H). Nun versetzte man die Probe bei -100°C mit 3 Tropfen CH_3OH und nahm erneut Spektren bei -90°C und nach Erwärmen bei -50°C auf: ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , CD_3OD , CH_3OH , 183 K): $\delta = 13.9$ (s, 0.03 H, O_3H). – ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , CD_3OD , CH_3OH , 223 K): $\delta = 0.4 - 1.2$ (m, 15 H), 2.8 (m, 0.3 H), kein Signal bei $\delta > 10$. – Die GC-Analyse (GC L 402, 50 m WG 11, 200°C) zeigte neben dem Ausgangsmaterial **15** (I (1.0): 40%) 2 Produkte, die massenspektrometrisch identifiziert wurden: II (1.7): 36% 1-Methoxytrishomobullvalen. – MS (70 eV): $m/e = 202$ (2%, M^+), 187 (2, $\text{M} - \text{CH}_3$), 170 (7, $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$), 155 (21), 143 (13), 142 (24), 141 (20), 131 (14), 130 (18), 129 (74), 128 (37), 127 (11), 123 (21), 122 (22), 118 (13), 117 (42), 116 (36), 115 (41), 110 (12), 109 (33), 108 (22), 107 (10), 105 (31), 104 (19), 103 (19), 97 (13), 96 (12), 94 (10), 93 (12), 92 (37), 91 (100), 81 (12), 80 (10), 79 (65), 78 (24), 77 (53), 71 (24).

III (3.2): 24% **17**. – MS (70 eV): $m/e = 188$ (10%, M^+), 170 (20, $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$), 169 (14), 168 (15), 167 (14), 166 (13), 165 (21), 157 (10), 155 (30), 154 (18), 153 (20), 152 (17), 147 (10), 145 (15), 143 (14), 142 (27), 141 (38), 133 (12), 131 (20), 130 (17), 129 (83), 128 (53), 127 (18), 119 (12), 118 (18), 117 (39), 116 (28), 115 (58), 109 (13), 108 (18), 107 (21), 106 (19), 105 (42), 104 (16), 103 (15), 96 (10), 95 (29), 94 (16), 93 (23), 92 (52), 91 (100), 83 (10), 82 (18), 81 (19), 80 (29), 79 (92), 78 (38), 77 (73).

Nach einigen Tagen hatte sich der Alkohol **17** vollständig zu Methoxytrishomobullvalen umgesetzt, wahrscheinlich katalysiert durch die bei der Ozonisierung entstandenen Säurespuren.

10 mg (0.06 mmol) **15** in 500 μl CH_2Cl_2 wurden wie oben 0.5 min bei -30°C mit Ozon behandelt, wobei sich die Reaktionslösung fast vollständig entfärbte. Zur Entfernung des restlichen Ozons leitete man 30 min einen N_2 -Strom durch die Lösung. – Orientierungsversuche hatten ge-

zeigt, daß unter den gewählten Bedingungen das Ozon bereits nach 15 min N₂-Spülung quantitativ aus der Lösung entfernt wird. – Bei –100°C versetzte man die Probe mit 1 mg (0.002 mmol) Rubren, gelöst in 3 Tropfen CH₂Cl₂, und ließ in einem Becherglas mit vorgekühltem (–100°C) Pentan in 30 min auf 0°C erwärmen. Bei etwa –20°C begann sich die leuchtend orangefarbene Lösung zu entfärben und war bei 0°C fast farblos. Die dünnschichtchromatographische (Laufmittel CH₂Cl₂/Pentan 4:6) Analyse ergab, daß sich Rubren (*R_F* = 0.94) vollständig zu einem einheitlichen Produkt (*R_F* = 0.47) umgesetzt hatte, das den gleichen *R_F*-Wert und auf der DC-Folie die gleiche Farbe im UV-Licht zeigte wie authentisches Rubren-endoperoxid, das durch 2 min Bestrahlen von 1 mg Rubren in 0.5 ml CH₂Cl₂ unter Sauerstoff mit einer Na-Dampflampe hergestellt worden war^{15b}).

Hexahydrobullvalen (7): 10 mg (0.07 mmol) **7** wurden wie oben 0.5 min bei –30°C mit Ozon behandelt; dabei trat weitgehende Entfärbung der Reaktionslösung ein. – ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂, 183 K): δ = 0.6–0.7 (m, 3H), 1.4–2.4 (m, 13H), 12.3 (s, 0.3H, O₃H), 12.9 (s, 0.04H, O₃H). – Nach Versetzen mit 3 Tropfen vorgekühltem CD₃OD: ¹H-NMR (CD₂Cl₂, CD₃OD, 183 K): δ = 13.6 (s, 0.01H). – Nach weiterer Zugabe von 3 Tropfen CH₃OH: ¹H-NMR (CD₂Cl₂, CD₃OD, CH₃OH, 183 K): δ = 13.7 (s, 0.15H). – Nach Erwärmen auf –50°C: ¹H-NMR (CD₂Cl₂, CD₃OD, CH₃OH, 223 K): kein Signal bei δ > 10. – GC-Analyse (GC L 402, 50 m WG 11, 180°C) der Probe: I (1.0): 79% **7**; II (2.1): 3% **9**; III (3.2): 18% **8**.

15 mg (0.11 mmol) **7** wurden wie oben 1 min bei –30°C mit Ozon behandelt. Das Tieftemperatur-NMR-Spektrum zeigte die gleichen Hydrotrioxylsignale mit etwa den gleichen Intensitäten wie im obigen Versuch. – GC-Analyse (GC L 402, 50 m WG 11, 180°C): I (1.0): 88% **7**; II (2.1): 2% **9**; III (3.2): 10% **8**.

Norcaran (20): 15 mg (0.16 mmol) **20** wurden wie oben bei –30°C 1 min mit Ozon behandelt. – ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂, 183 K): δ = –0.18–1.81 (m, 10H, **20**-H), 12.1 (s, 0.02H, O₃H), 12.8 (s, 0.004H, O₃H). – Nach Versetzen mit 3 Tropfen CD₃OD: ¹H-NMR (CD₂Cl₂, CD₃OD, 183 K): δ = 13.7 (s, 0.002H, O₃H). – Nach weiterer Zugabe von 3 Tropfen CH₃OH: ¹H-NMR (CD₂Cl₂, CD₃OD, CH₃OH, 183 K): δ = 13.6 (s, 0.01H, O₃H). – Nach Erwärmen auf –50°C: ¹H-NMR (CD₂Cl₂, CD₃OD, CH₃OH, 223 K): kein Signal bei δ > 10. – GC-Analyse (GC L 402, 50 m WG 11, 60–220°C, 8°/min): I (1.0): 95% **20**; II (3.1): 1.5% *endo*-2-Norcaranon (**23**); III (3.5): 3.5% 2-Norcaranon (**22**).

¹⁾ Teil der Dissertation M. Zarth, Universität Hamburg, Juni 1982.

²⁾ R. Criegee und G. Wenner, Liebigs Ann. Chem. **583**, 1 (1953).

³⁾ P. S. Bailey, Ozonation in Organic Chemistry, Vol. I, Academic Press, New York 1978.

⁴⁾ Vgl. P. S. Bailey, Ozonation in Organic Chemistry, Vol. II, Academic Press, New York 1982.

⁵⁾ Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur und T. H. Varkony, J. Org. Chem. **40**, 2141 (1975). Vgl. Übersicht: E. Keinan und T. H. Varkony, Ozonation of Single Bonds, in S. Patai, The Chemistry of Peroxides, S. 649 ff., Wiley, New York 1983.

⁶⁾ E. Proksch und A. de Meijere, Angew. Chem. **88**, 802 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 761 (1976).

⁷⁾ E. Proksch und A. de Meijere, Tetrahedron Lett. **1976**, 4851.

⁸⁾ Siehe auch W. Spielmann, D. Kaufmann und A. de Meijere, Angew. Chem. **90**, 470 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 440 (1978); D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göllitz und A. de Meijere, Chem. Ber. **116**, 587 (1983).

⁹⁾ T. H. Varkony, S. Pass und Y. Mazur, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 709.

¹⁰⁾ A. L. J. Beckwith, C. L. Bodkin und T. Duong, Aust. J. Chem. **20**, 2177 (1977); A. L. J. Beckwith und T. Duong, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 690.

¹¹⁾ Vgl. auch Lit. ¹⁾; E. Proksch, M. Zarth und A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.

¹²⁾ G. A. Hamilton, B. S. Ribner und T. M. Hellman, Adv. Chem. Ser. **77**, 15 (1968).

¹³⁾ T. M. Hellman und G. A. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1530 (1974).

- 14) G. A. Nangia und S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3105 (1980).
- 15) ^{15a)} F. E. Stary, D. E. Stenge und R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1880 (1976). –
^{15b)} R. W. Murray, W. C. Lumma jr. und J. W. P. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3205 (1970). –
^{15c)} H. M. White und P. S. Bailey, *J. Org. Chem.* **30**, 3037 (1965).
- 16) W. A. Pryor, N. Ohto und D. F. Church, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3614 (1983).
- 17) Vgl. Übersicht: A. de Meijere, *Angew. Chem.* **91**, 867 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 809 (1979).
- 18) B. Andersen, O. Schallner und A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3521 (1975).
- 19) A. de Meijere, O. Schallner, C. Weitemeyer und W. Spielmann, *Chem. Ber.* **112**, 908 (1979).
- 20) ^{20a)} W. Spielmann und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **88**, 446 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 429 (1976). – ^{20b)} W. Spielmann, Dissertation, Universität Göttingen 1976.
- 21) A. de Meijere, C. Weitemeyer und O. Schallner, *Chem. Ber.* **110**, 1504 (1977).
- 22) L. K. Montgomery, A. O. Clouse, A. M. Crelier und L. E. Applegate, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3453 (1967).
- 23) H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowky, *Chem. Ber.* **99**, 2012 (1966).

[190/84]