

Reaktionen von Ozon mit 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien in Lösung und auf festen Trägern

Karl Griesbaum* und Willi Volpp

Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie, Universität Karlsruhe (TH),
Kaiserstr. 12, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 30. März 1988

Umsetzungen der Titelverbindung **1** mit Ozon in Pentan, auf Kieselgel oder auf Aluminiumoxid ergaben keine Ozonide, sondern das entsprechende Mono- und Diketon **3** und **4**, Mono- und Di-epoxid **5** und **7** sowie Epoxyketon **6**. Ozonisierung von **1** auf Polyethylen lieferte ein Monoozonid **9** und dessen weitere Ozonisierung ein Epoxy-Ozonid **10**.

Erschöpfende Ozonolysen von Isopren und von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien ergaben die entsprechenden Diozonide, welche jedoch in Substanz bei Temperaturen über ca. 5°C instabil waren und sehr heftig explodierten¹⁾. In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, das Diozonid von **1** herzustellen, von welchem man aufgrund des höheren Molekulargewichtes eine größere Stabilität erwarten könnte²⁾.

Umsetzungen von **1** in Pentan ergaben mit 0,9 Moläquivalenten Ozon die Produkte **3** und **5** im molaren Verhältnis von 59:41 sowie mit zwei Moläquivalenten Ozon die Produkte **3**, **4**, **6** und *meso*-**7** im molaren Verhältnis von 25:30:12:33. Die weitere Umsetzung mit Ozon in Pentan ergab aus **3** die Produkte **4** und **6** im molaren Verhältnis von 91:9, sowie aus **5** die Produkte **6** und *meso*-**7** im molaren Verhältnis von 18:82 und geringe Anteile von *rac*-**7**. Darüber hinaus wurde in jedem Falle eine peroxidische, explosive Festsubstanz erhalten, vermutlich ein Gemisch von Oligomeren des Zwitterions **2**. Diese Vermutung wurde bestätigt bei der Umsetzung von **1** in Methanol mit ca. 0,9 Moläquivalenten Ozon, wobei **3** und **5** im molaren Verhältnis von 35:65 sowie als Folgeprodukt von **2** das Methoxymethylhydroperoxid entstanden. Hinweise für die Bildung von Ozoniden wurden bei keiner der vorstehend beschriebenen Umsetzungen erhalten.

Die Epoxide **5**, *meso*-**7** und *rac*-**7** wurden durch Epoxidierung von **1** unabhängig hergestellt. Im Beisein des optisch aktiven Shift-Reagenz Tris[3-(trifluormethylhydroxymethylen)-*d*-campherato]europium(III) wurden alle Signale in den

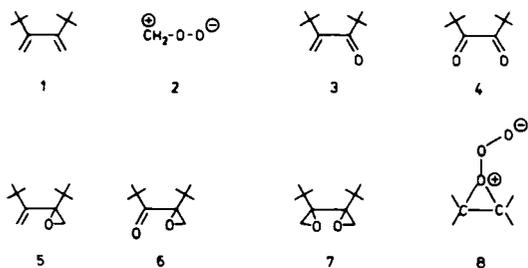
Reactions of Ozone with 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadiene in Solution and on Solid Supports

Reactions of the title compounds **1** with ozone in pentane, on silica gel, or on alumina gave no ozonides, but the corresponding mono- and diketone **3** and **4**, mono- and di-epoxide **5** and **7**, as well as epoxy ketone **6**. Ozonation of **1** on polyethylene afforded mono-ozonide **9** and further ozonation of the latter gave an epoxy ozonide **10**.

¹H-NMR-Spektren von *meso*-**7** und *rac*-**7** um 0,05 bis 0,20 ppm nach tieferem Feld verschoben. Im Spektrum eines der Isomeren erschien im Beisein von Shift-Reagenz darüber hinaus das ursprüngliche AB-Quartett der CH₂-Gruppen als Multiplett, während es im Spektrum des anderen Isomeren erhalten blieb. Das Entstehen des Multipletts wird auf die Bildung von Komplexen zweier Diastereomerer mit dem Shift-Reagenz zurückgeführt. Dem Isomeren, welches diesen Effekt zeigte, wurde deshalb die racemische Form von **7** zugeschrieben.

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß in Pentan die Doppelbindungen in **1**, **3** und **5** von Ozon nur zu 59%, 91% bzw. 18% gespalten und zu 41%, 9% bzw. 82% epoxidiert wurden. Weiterhin verliefen die Spaltungen der Doppelbindungen in **1**, **3** und **5** jeweils nur in eine Richtung, nämlich unter Bildung der entsprechenden Carbonylfragmente **3**, **4** bzw. **6** und des komplementären Fragmentes **2**. Dies erklärt, warum keine Ozonide erhalten wurden, da – wie schon lange bekannt^{3a)} – Carbonyloxide wie **2** mit Ketonen unter den üblichen Bedingungen der Ozonolyse keine [3 + 2]-Cycloadditionen zu Ozoniden eingehen. Gemäß einem früheren Bericht⁴⁾ konnten Cycloadditionen in manchen Fällen begünstigt werden, wenn die Ozonisierung mit an Kieselgel adsorbiertem Olefin durchgeführt wurde. Die Ozonisierung von **1** auf Kieselgel lieferte jedoch ebenfalls kein Ozonid, sondern **4**, **6**, *meso*-**7** und *rac*-**7** im molaren Verhältnis von 4:12:70:14. Es entstanden also nur Produkte, in welchen beide Doppelbindungen von **1** angegriffen worden waren, und der Anteil der Epoxidierung hatte von 45% bei der Diozonolyse von **1** in Pentan auf 96% zugenommen.

Eine bevorzugte Epoxidierung haben wir auch bei der Ozonisierung anderer Olefine (z. B. Tetramethylethylen⁵⁾ oder 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien⁶⁾) auf Kieselgel gefunden. Weiterhin wurde bei Ozonolysen von sterisch gehinderten Olefinen in Lösung mehrfach beobachtet, daß der Anteil der Epoxidierung mit der Polarität des Lösungsmittels anstieg. Es wurde vermutet, daß in polaren Medien die Bildung eines σ -Komplexes **8** gegenüber der Bildung eines

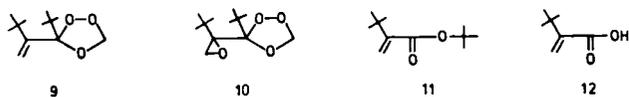


Primärozonids mit 1,2,3-Trioxolan-Struktur begünstigt wird^{3b)}. Dies könnte auch bei Ozonisierungen auf dem polaren Kieselgel zutreffen und somit den hohen Anteil an Epoxidprodukten erklären. Da Ozon bei -78°C an Kieselgel adsorbiert wird und deshalb im Überschuß vorliegt, ist auch die erschöpfende Ozonoxidation, d. h. die Oxidation beider Doppelbindungen des Diens **1** auf Kieselgel verständlich.

Die Ozonisierung von **1** auf Aluminiumoxid lieferte ebenfalls keine Ozonide, sondern wiederum die Produkte **4**, **6**, *meso-7* und *rac-7* und zwar im molaren Verhältnis von 6:30:45:19 auf basischem und von 4:28:43:25 auf saurem Al_2O_3 . Es bestand somit wenig Aussicht, daß die Cycloadition von **2** mit **3** oder mit **4** zu einem Mono- oder Diozonid von **1** auf einem polaren Träger begünstigt werden kann. Es erschien jedoch reizvoll, die Ozonisierung von **1** auf einem völlig unpolaren Trägermaterial zu versuchen. Dafür kamen prinzipiell Kohlenwasserstoff-Polymere in Frage, welche keine oder nur geringe Anteile von olefinischen Doppelbindungen besitzen, z. B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol. Um eine Komplikation durch Ozonangriff an dem polymeren Träger selbst zu minimieren, haben wir unter diesen das Polyethylen ausgewählt, da bekannt ist, daß gesättigte Kohlenwasserstoffe^{3c)} und auch Polystyrol im festen Zustand^{3d)} von Ozon an tertiären C-H-Gruppen oxidiert werden.

Die Ozonisierung von **1** auf feinkörnigem Polyethylen bei -75°C verlief sehr langsam und ergab selbst bei Anwendung eines siebenfachen Überschusses von Ozon nur ca. 50% Umsatz. Als hauptsächliche Produkte wurden das Monoazonid **9**⁷⁾ und *meso-7* im molaren Verhältnis von 63:27, jedoch kein Diozonid von **1** erhalten. Auch die weitere Ozonisierung des isolierten Monoazonids **9** auf Polyethylen ergab kein Diozonid: Bei -75°C trat keine merkliche Reaktion ein, und bei 0°C wurden die beiden Diastereomeren des Epoxyazonids **10** gebildet.

Die Strukturen der Ozonide **9** und **10** wurden zugeordnet aufgrund von spektroskopischen Daten sowie der Reduktion zu **3** bzw. **6**. Beide Ozonide erleiden bei Raumtemperatur eine langsame, im Beisein von Kieselgel eine raschere Zersetzung. Der Zerfall des in größeren Mengen vorhandenen Monoazonids **9** wurde näher untersucht. Er verläuft nach einem Zeitgesetz erster Ordnung und gibt **11**, **12**, Formaldehyd und Isobuten.

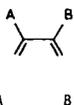
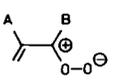


Die Ergebnisse dieser Untersuchungen liefern die folgenden Erkenntnisse:

1) Ein Vergleich mit früheren Ergebnissen (Tab. 1) bei der Ozonisierung von 1,3-Dienen, welche in 2,3-Stellung alkyland/oder arylsubstituiert sind, zeigt, daß bei Ozonisierung in Lösung die Spaltungsrichtung und das Verhältnis von Ozonspaltung zu Epoxidierung bei Monoazonolysen entscheidend beeinflusst werden von sterischen Faktoren. Den größten Einfluß üben die an der angegriffenen Doppelbin-

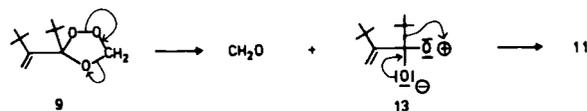
dung stehenden Substituenten B aus. Sie führen mit zunehmender Größe von B zu einer Verschiebung der Spaltungsrichtung vom Carbonyloxid- zum Ketonfragment sowie zu einer Zunahme des Anteils der Epoxidierung. Die Größe des zweiten, an der nicht angegriffenen Doppelbindung stehenden Substituenten A übt einen analog wirkenden, wenn auch schwächeren Einfluß aus. Dies ist ersichtlich aus den Unterschieden in der Spaltungsrichtung der methylsubstituierten Doppelbindungen in 2,3-Dimethyl- und 2-Methyl-3-phenyl-1,3-butadien bzw. der phenylsubstituierten Doppelbindungen in 2-Methyl-3-phenyl- und 2,3-Diphenyl-1,3-butadien sowie aus der unterschiedlichen Neigung von 2-Methyl-3-phenyl- und 2,3-Diphenyl-1,3-butadien zur Epoxidierung. Während die zunehmende Tendenz zur Epoxidierung mit zunehmender sterischer Hinderung der Doppelbindungen aufgrund von früheren Erfahrungen mit anderen Olefinen zu erwarten war, hat die völlige Umkehrung der Spaltungsrichtung zwischen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und **1** überrascht, da bei der Ozonolyse von Monoolefinen mit *tert*-butyl-substituierter Doppelbindung durchaus *tert*-butyl-substituierte Carbonyloxide gebildet wurden¹⁰⁾. Offenbar beeinflusst der sterische Effekt der zweiten *tert*-Butylgruppe von **1** in Position A die Zerfallsrichtung des Primärozonids ganz erheblich.

Tab. 1. Spaltungsrichtung und Ausmaß der Epoxidierung bei der Monoazonolyse von 2,3-disubstituierten 1,3-Dienen

		Relat. Anteile (%) von		Anteil (%) von
				
A	B			
CH_3	CH_3 ⁸⁾	100	0	0
C_6H_5	CH_3 ⁹⁾	97	3	0
CH_3	C_6H_5 ⁹⁾	81	19	0
C_6H_5	C_6H_5 ⁹⁾	76	24	20
t-Bu	t-Bu	0	100	41

2) Auf Polyethylen gibt die Ozonisierung von **1** nur ein Monoazonid, wohingegen bei der Ozonisierung anderer 1,3-Diene (Isopren¹⁾, 2,3-Dimethylbutadien¹⁾, 2,3,4,5-Tetramethyl-2,4-hexadien¹¹⁾ selbst bei niedrigen Umsatzgraden keine Mono- sondern nur Diozonide erhalten wurden.

3) Die geringe thermische Stabilität des Monoazonids **9** im Vergleich zu der von anderen Monoazoniden 2,3-disubstituierter 1,3-Diene^{8,9)} sowie im Vergleich zu Ozoniden von anderen *tert*-butyl-substituierten Monoolefinen²⁾ ist vermutlich bedingt durch den sterischen Effekt, welche die zweite *tert*-Butylgruppe ausübt. Der im Vergleich zu anderen Ozoniden andersartige Zerfall von **9**, nämlich unter Bildung von **11** durch Wanderung der ursprünglich am Ozonidring verankerten *tert*-Butylgruppe läßt auf eine zumindest teil-



weise ionische Reaktion, möglicherweise über die Zwischenstufe **13**, schließen

Experimenteller Teil

¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 60 und WM 250. — IR-Spektren: Beckman 4260 und Acculab 1. — MS: Hewlett-Packard 5985 B. — Analytische Gaschromatographie: Shimadzu GC-6 A bzw. Hewlett-Packard 5880 für Kapillargaschromatographie. — Mitteldruckchromatographie: Gerät der Firma Abimed mit UV-Detektor Spektrochrom M der Firma Gilson und Säule (2.5 × 31 cm, LiChroprep Si 60) der Firma Merck. — Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC): Siemens S 100 mit Säule (1.6 × 25 cm, LiChrosorb Si 100) der Firma Merck und UV-Detektor mit variabler Wellenlänge der Firma Knauer; Druck 10 bar.

Ozonolysen von 1 in Pentan. — a) *Monoozonolyse*: Eine Lösung von 531 mg (3.2 mmol) **1**^{12a)} in 7 ml Pentan wurde bei -75°C mit 2.9 mmol Ozon umgesetzt. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt, von dem abgeschiedenen Feststoff abpipettiert und bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum bis auf einen flüssigen Rückstand von 500 mg eingengt. Der Feststoff, vermutlich ein Oligomeres von Formaldehydoxid (**2**), wurde mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 49 mg. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.2–5.7 (m). Positiver Peroxidtest mit Kaliumiodid in Eisessig bei Raumtemp. *Vorsicht*: Verpuffung beim Erhitzen auf einem Spatel und Explosion beim Reiben bei Raumtemp. — ¹H-NMR-Analyse des flüssigen Rückstandes zeigte die Anwesenheit von **1**, **3** und **5** in Anteilen von 19%, 37% bzw. 26%. Säulenchromatographische Trennung [Kieselgel, Pentan/Diethylether (9:1)] gab 215 mg eines Gemisches von **3** und **5**. Die weitere Trennung dieses Gemisches durch Niederdruckchromatographie [Pentan/Diethylether (60:1)] lieferte 69 mg von **3** und 54 mg von **5**.

2,2,5,5-Tetramethyl-4-methylen-3-hexanon (3): Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.14 (s, 9H), 1.21 (s, 9H), 5.07 (s, 1H), 5.30 (s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.40 (q), 30.22 (q), 35.76 (s), 44.17 (s), 111.10 (t), 158.44 (s), 214.86 (s). — IR (Film): ν = 1680 cm⁻¹ (C=O).

C₁₁H₂₀O (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 O 9.51
Gef. C 78.41 H 12.07 O 9.38

2-*tert*-Butyl-2-(1-*tert*-butylethenyl)oxiran (5): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.98 (s, 9H), 1.15 (s, 9H), 2.47/2.88 (AB, J_{AB} = 5.4 Hz, 2H), 5.10/5.26 (AB, J_{AB} = 0.7 Hz, 2H).

C₁₂H₂₂O (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16 O 8.78
Gef. C 79.05 H 12.20 O 8.66

b) *Diozonolyse*: Eine Lösung von 2.1 g (12.8 mmol) **1** in 26 ml Pentan wurde bei -75°C bis zur Blaugrünfärbung ozonisiert und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. ¹H-NMR-Analyse des flüssigen Rückstandes (2.3 g) zeigte die Anwesenheit von **3**, **4**, **6** und *meso*-**7** in Anteilen von 25%, 30%, 12% bzw. 33%.

Ozonolyse von 3: Eine Lösung von 419 mg (2.5 mmol) **3** in 6 ml Pentan wurde bei -75°C mit 10.7 mmol Ozon behandelt, wobei nur 2.3 mmol absorbiert wurden. Es wurde wie bei a) aufgearbeitet. ¹H-NMR-Analyse des flüssigen Rückstandes (415 mg) zeigte die Anwesenheit von **3**, **4** und **6** in Anteilen von 42%, 53% bzw. 5%. Säulenchromatographische Trennung [Kieselgel, Pentan/Diethylether (30:1)] des Rückstandes ergab ein Gemisch von **3** und **5** sowie ein Gemisch von **3** und **4**. Aus letzterem wurde mittels HPLC Diaketon **4** isoliert.

2,2,5,5-Tetramethylhexan-3,4-dion (4): Gelbe Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.22 (s). — IR (Film): ν = 2960 cm⁻¹, 2930,

2870, 1700, 1480, 1465, 1390, 1370, 900. — MS (EI): *m/z* (%) = 170 (20) [M⁺], 85 (18) [M⁺/2], 57 (100) [C₄H₉⁺]. — Authentisches **4**, welches nach einer bekannten Vorschrift^{12b)} durch Oxidation von 4-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexanon hergestellt wurde, gab identische spektroskopische Daten.

Ozonolyse von 5: Eine Lösung von 515 mg (2.8 mmol) **5** in 6 ml Pentan wurde bei -75°C mit 6.9 mmol Ozon behandelt, wobei nur 2.8 mmol absorbiert wurden. Von der schwach trüben Lösung wurde Pentan bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. ¹H-NMR-Analyse des flüssigen Rückstandes (511 mg) zeigte die Anwesenheit von **5**, **6** und *meso*-**7** in Anteilen von 14%, 16% bzw. 70%. Diese, sowie das ebenfalls vorhandene, jedoch wegen der geringen Anteile im ¹H-NMR-Spektrum nicht quantitativ erfassbare *rac*-**7**, wurden durch Säulenchromatographie [Kieselgel, Pentan/Diethylether (30:1)] isoliert.

2,2-Dimethyl-1-(2-*tert*-butyl-2-oxiranyl)propanon (6): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (s, 9H), 1.17 (s, 9H), 2.56/2.80 (AB, J_{AB} = 4.7 Hz, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.25 (q, sept, J = 127, 4.8 Hz), 28.65 (q, sept, J = 126, 4.6 Hz), 33.99 (m), 45.19 (m, J = 3.9 Hz), 47.72 (d, d, J = 177, 175 Hz), 68.36 (m), 214.35 (m). — IR (Film): ν = 1700 cm⁻¹ (C=O). — MS (EI): *m/z* (%) = 184 (6) [M⁺], 169 (8) [M⁺ - CH₃], 85 (20), [C₅H₉O⁺], 57 (100) [C₄H₉⁺].

C₁₁H₂₀O₂ (184.3) Ber. C 71.70 H 10.94 O 17.36
Gef. C 71.78 H 10.86 O 17.32

***meso*-2,2'-Bi(2-*tert*-butyloxiran) (*meso*-**7**)**: Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.01 (s), 2.80/2.99 (AB, J_{AB} = 4.8 Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.16 (q, sept, J = 126, 4.9 Hz), 34.67 (m, J = 3.8 Hz), 50.47 (t, J = 176 Hz), 64.91 (br. s). — MS (CI): *m/z* (%) = 199 (25) [M⁺ + 1], 125 (100) [M⁺ - C₄H₉O].

C₁₂H₂₂O₂ (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18
Gef. C 72.63 H 11.08

***rac*-2,2'-Bi(2-*tert*-butyloxiran) (*rac*-**7**)**: Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (s), 2.44/2.69 (AB, J_{AB} = 5.1 Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.04 (q, sept, J = 126, 4.8 Hz), 35.15 (m, J = 3.8 Hz), 49.96 (t, J = 173 Hz), 64.08 (m).

Unabhängige Synthese von 5, *meso*-7 und *rac*-7: Eine Lösung von 1.0 g (6.0 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 10 ml Diethylether wurde tropfenweise mit 0.5 g (3.0 mmol) **1** in 10 ml Diethylether versetzt und 6 d bei Raumtemp. gerührt. Es wurde mit 10%iger wäßriger Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Diethylether im Wasserstrahlvakuum entfernt. Aus dem flüssigen Rückstand (325 mg) wurden durch Säulenchromatographie [Kieselgel, Pentan/Diethylether (17:1)] 100 mg (18%) **5**, 22 mg (4%) *rac*-**7** und 61 mg (10%) *meso*-**7** isoliert. Die spektroskopischen Daten stimmten überein mit denen der Substanzen **5**, *meso*-**7** bzw. *rac*-**7**, welche durch Ozonisierung von **1**, **3** bzw. **5** erhalten worden waren.

Ozonisierung von 1 in Methanol: Eine Lösung von 616 mg (3.7 mmol) **1** in 5.3 ml Methanol und 5.0 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemp. mit 4.3 mmol Ozon umgesetzt und i. Vak. bei Raumtemp. bis auf 560 mg eingengt. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von **1**, **3**, **5** und Methoxymethylhydroperoxid im molaren Verhältnis von 11:25:46:18. Durch Trennung mittels Säulenchromatographie [Kieselgel, Pentan/Diethylether (3:1)] wurde Methoxymethylhydroperoxid isoliert. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.50 (s, 3H), 4.98 (s, 2H)¹³⁾.

Ozonisierung von 1 auf Kieselgel: 16 g Kieselgel (Korngröße 0.04–0.063 mm, BET-Oberfläche 500 m²/g; 5 h getrocknet bei 170°C und 10⁻³ Torr) wurden in Pentan aufgeschlämmt, mit

142 mg (0.86 mmol) **1** versetzt, ca. 15 min gerührt; anschließend wurde bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum das Pentan entfernt. Das beladene Kieselgel wurde in einer Adsorptionskolonne bei -75°C so lange mit Ozon behandelt, bis die gesamte Schicht blau geworden war. Dann wurde mit Stickstoff gespült bis die blaue Farbe verschwand, auf Raumtemp. erwärmt, mit Diethylether extrahiert und bei Raumtemp. und 15 Torr eingengt. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des flüssigen Rückstandes zeigte die Anwesenheit von **4**, **6**, *meso-7* und *rac-7* im molaren Verhältnis von 4:12:70:14.

Ozonisierung von 1 auf Aluminiumoxid: Das Aluminiumoxid (Al_2O_3 , 90, Korngröße 0.063–0.200 mm, aktiv sauer bzw. aktiv basisch, jeweils Aktivitätsstufe I der Firma Merck) wurde wie vorstehend beschrieben getrocknet und jeweils mit 50 mg **1** beladen. Das saure Al_2O_3 wurde bis zur Blaufärbung, das basische – welches keine Blaufärbung zeigte – ca. 90 min mit Ozon behandelt. Die Aufarbeitung geschah wie vorstehend beschrieben. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von **4**, **6**, *meso-7* und *rac-7* im molaren Verhältnis von 4:28:43:25 im Produkt aus der Ozonolyse auf saurem bzw. 6:30:45:19 im Produkt aus der Ozonolyse auf basischem Al_2O_3 .

Ozonisierung von 1 auf Polyethylen: Polyethylen (sphärische Partikel, Körnung max. 0.02 mm) wurde 24 h kontinuierlich mit Pentan extrahiert und zunächst an Luft, anschließend bei 10^{-3} Torr bei Raumtemp. getrocknet. In einer Adsorptionskolonne wurden 44.2 g des vorbehandelten Polyethylens bei Raumtemp. mit einem Stickstoffstrom durchspült, welcher zuvor eine Vorlage passiert hatte, in welcher sich **1** bei Raumtemp. befand. Nachdem 1.12 g (6.7 mmol) von **1** aufgetragen waren, wurde die Adsorptionskolonne auf -75°C gekühlt und 2 h von insgesamt 48.0 mmol Ozon durchströmt. Dann wurde mit Stickstoff ozonfrei gespült, auf Raumtemp. erwärmt, das beladene Polyethylen mit Pentan extrahiert und der Extrakt bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum eingengt. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des flüssigen Rückstandes (1.01 g) zeigte die Anwesenheit von **1**, *meso-7* und **9** im molaren Verhältnis von 65:13:22. Durch säulenchromatographische Trennung [Kieselgel, Pentan/Diethylether (80:1)] bei 0°C wurden 47 mg (3%) des Ozonids **9** isoliert.

3-tert-Butyl-3-(1-tert-butylethenyl)-1,2,4-trioxolan (9): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.05$ (s, 9H), 1.18 (s, 9H), 5.00 (s, 1H), 5.26 (s, 1H), 5.28 (s, 1H), 5.35 (s, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -25°C): $\delta = 26.43$ (q, sept, $J = 129$, 4.7 Hz), 31.69 (q, sept, $J = 126$, 4.8 Hz), 36.02 (m), 39.29 (m), 94.51 (d, d, $J = 174$, 164 Hz), 114.82 (m), 115.03 (t, $J = 157$ Hz), 156.16 (m). – MS (CI): m/z (%) = 215 (78) [$\text{M}^+ + 1$], 185 (94) [$\text{M}^+ + 1 - \text{CH}_2\text{O}$], 168 (43) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}_2$], 131 (100) [C_6H_9^+]. Eine Elementaranalyse wurde nicht durchgeführt, da **9** in Substanz instabil ist.

Reduktion von 9: Eine Lösung von einem Tropfen von **9** in 0.1 ml CDCl_3 wurde mit einer Spatelspitze Triphenylphosphan versetzt und 3 d bei Raumtemp. stehen gelassen. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte nur die Signale von **3** bei $\delta = 1.14$, 1.21, 5.06, 5.30. Der ebenfalls erwartete Formaldehyd war offenbar polymerisiert.

Thermische Zersetzung von 9: Eine Lösung von 272 mg (1.27 mmol) **9** in 108 mg (1.01 mmol) *o*-Xylol wurde in einem kleinen Glasreaktor, welcher mit einem Septum versehen und mit einer wassergefüllten Gasbürette verbunden war, 46 h auf 20°C erwärmt. Der Umsetzungsgrad und die Produktverteilung nach verschiedenen Reaktionszeiten wurde mit Hilfe von *o*-Xylol als internem Standard $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt (Tab. 2). Aus den Daten für **9** wurde nach der Integralmethode¹⁴⁾ die Zerfallskonstante K ermittelt und gefunden, daß **9** nach einem Zeitgesetz erster Ordnung zerfällt.

Tab. 2. Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von Ozonid **9**

Reakt.- Zeit [h]	Konzentration [mmol] von			$K \cdot 10^{-2} [\text{h}^{-1}]$ berechnet für Reaktion	
	9	11	12	1. Ordn.	2. Ordn.
0	1.20	0.03	-	-	-
3	1.12	0.07	0.07	$2.3 \pm 2.4 \cdot 10^{-6}$	2.0
7	1.03	0.12	0.12	$2.2 \pm 1.8 \cdot 10^{-4}$	2.0
22	0.69	0.30	0.33	$2.5 \pm 1.5 \cdot 10^{-4}$	2.8
30	0.60	0.38	0.48	$2.3 \pm 1.1 \cdot 10^{-4}$	2.8
46	0.38	0.51	0.62	$2.5 \pm 2.1 \cdot 10^{-6}$	3.9

Während des Zerfalls von **9** entwickelte sich ein Gas und es schied sich ein Feststoff ab. Das Gas wurde in der Bürette aufgefangen und aufgrund der folgenden Analysendaten als Isobuten identifiziert: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.73$ (t, $J = 1.2$ Hz, 6H), 4.66 (m, $J = 1.3$ Hz, 2H). – GC (Glassäule 0.3×300 cm, Cyanoethylmethylsilicon, 60°C): $t_{\text{ret.}} = 1.78$ min. – MS (EI): m/z (%) = 56 (36) [M^+], 41 (100) [C_3H_3^+].

Der Feststoff wurde abgetrennt, mit Pentan gewaschen, getrocknet, mit 5 Tropfen salzsaurem Methanol versetzt und 3 d stehen gelassen. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (CDCl_3) zeigte die Signale von Dimethoxymethan bei $\delta = 3.37$ (s, 6H) und 4.58 (s, 2H)¹³⁾, was bei dem Feststoff auf polymeren Formaldehyd schließen läßt.

Aus der vom Feststoff befreiten Lösung (225 mg) wurden durch Säulenchromatographie [Kieselgel, 38 ml Pentan/Diethylether (50:1), gefolgt von 70 ml Pentan/Diethylether (3:1)] 14 mg von **11** und 36 mg von **12** isoliert.

α -tert-Butylacrylsäure-tert-butylester (11): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (s, 9H), 1.51 (s, 9H), 5.39/5.75 (AB, $J_{\text{AB}} = 1.1$ Hz, 2H). – GC (50 m Kapillarsäule, Phenylmethylsiliconöl, $50-180^{\circ}\text{C}$ bei $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$): $t_{\text{ret.}} = 12.76$ min. – Eine Probe von **11** wurde durch Veresterung von **12** hergestellt und zeigte identische analytische Daten.

α -tert-Butylacrylsäure (12): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.14$ (s, 9H), 5.67/6.21 (AB, $J_{\text{AB}} = 0.9$ Hz, 2H). – GC (Bedingungen wie bei **11**): $t_{\text{ret.}} = 12.44$ min. – Authentisches **12**¹⁵⁾ ergab identische Daten.

Ozonisierung von 9 auf Polyethylen: Vorbehandeltes Polyethylen (**12.0 g**) wurde in Pentan aufgeschlämmt, mit 225 mg (1.36 mmol) **9** versetzt, 15 min gerührt und bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum von Pentan befreit. In einer Adsorptionskolonne wurde das beladene Polyethylen bei 0°C ca. 1 h mit insgesamt 14.00 mmol Ozon behandelt; dann wurde wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des flüssigen Rückstandes (165 mg) zeigte nur die Signale der zwei Diastereomeren von Epoxyozonid **10**. Sie konnten durch Säulenchromatographie [Kieselgel, Pentan/Diethylether (35:1)] bei 0°C gereinigt, jedoch nicht in individuelle Diastereomere getrennt werden.

3-tert-Butyl-3-(2-tert-butyl-2-oxiranyl)-1,2,4-trioxolan (10): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.03$ (s, 9H), 1.11 (s, 9H), 2.69/4.95 (AB, $J_{\text{AB}} = 4.95$ Hz, 2H), für das Isomere, welches zu größeren Anteilen vorlag. Das Isomere, welches zu geringeren Anteilen vorlag, zeigte Signale bei $\delta = 5.01$ und 5.20 für die Methylenprotonen im Ozonidring sowie Signale im Bereich der CH_2 -Gruppe im Epoxidring und für die *tert*-Butylgruppen, welche jedoch alle von denen des ersten Isomeren überlagert waren.

Reduktion von 10: Eine Lösung von 2 Tropfen **10** in 0.5 ml CDCl_3 wurde mit 2 Spatelspitzen Triphenylphosphan versetzt und 1 d bei

Raumtemp. stehengelassen. ¹H-NMR-Analyse zeigte nur die Signale von **6** bei $\delta = 1.02$ (s, 9H), 1.17 (s, 9H), 2.53/2.78 (AB, $J_{AB} = 4.6$ Hz, 2H).

CAS-Registry-Nummern

1: 3378-20-9 / 3: 35373-26-3 / 4: 4388-88-9 / 5: 114790-03-3 / 6: 56858-15-2 / *rac*-7: 114790-04-4 / *meso*-7: 114790-05-5 / 9: 97732-83-7 / 10: 114790-06-6 / 11: 97732-84-8 / 12: 4423-82-9 / Isobuten: 115-11-7

¹⁾ K. Griesbaum, H.-J. Greunig, unveröffentlichte Ergebnisse.

²⁾ Die stereoisomeren Ozonide von 1,2-Di-*tert*-butylethylen sind so stabil, daß sie gaschromatographisch getrennt werden können: G. Schröder, *Chem. Ber.* **95** (1962) 733.

³⁾ P. S. Bailey in *Ozonation in Organic Chemistry*, Academic Press, New York. — ^{3a)} Teil I, S. 25 (1978). — ^{3b)} Teil I, S. 212 (1978). — ^{3c)} Teil II, S. 257 (1982). — ^{3d)} Teil II, S. 310 (1982).

⁴⁾ I. E. Den Besten, T. H. Kinstle, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5969.

⁵⁾ R. Greinert, *Diplomarbeit*, Univ. Karlsruhe, 1985.

⁶⁾ W. Volpp, *Dissertation*, Univ. Karlsruhe, 1987.

⁷⁾ Vorläufige Mitteilung: K. Griesbaum, W. Volpp, R. Greinert, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5309.

⁸⁾ K. Griesbaum, H. Keul, S. Agarwal, G. Zwick, *Chem. Ber.* **116** (1983) 409.

⁹⁾ K. Griesbaum, G. Zwick, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3041.

¹⁰⁾ R. Criegee, G. Schröder, *Chem. Ber.* **93** (1960) 689.

¹¹⁾ K. Griesbaum, W. Volpp, *Angew. Chem.* **98** (1986) 108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 81.

¹²⁾ H. J. Backer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* — ^{12a)} **58** (1939) 643. — ^{12b)} **57** (1938) 967.

¹³⁾ M. Meister, G. Zwick, K. Griesbaum, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 2385.

¹⁴⁾ E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie*, S. 174, Springer Verlag, Berlin 1975.

¹⁵⁾ J. W. C. Crawford, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2660.

[85/88]