

Acyloxy-1,2,4-trioxolane durch trockene Ozonolysen von Vinylestern auf Polyethylen

Karl Griesbaum*, Willi Volpp, Tae-Seong Huh und In Chan Jung

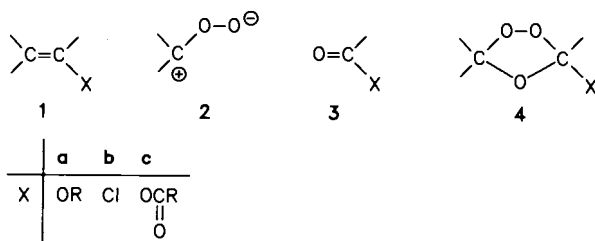
Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie, Universität Karlsruhe (TH),
Kaiserstr. 12, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 11. November 1988

Key Words: Acyloxy-1,2,4-trioxolanes / Ozonolysis, dry / Polyethylene / Vinylic esters

Durch trockene Ozonolysen auf Polyethylen wurden aus den Vinylestern **5a–5e** die entsprechenden Ozonide **8a–8e** und aus **5f** das Ozonid **8e** erhalten. Das Ozonid **8a** lieferte bei der thermischen Zersetzung u. a. **16** und **17** und bei der Zersetzung an Kieselgel **21**.

Olefine, die in Vinyl-Stellung einen elektronegativen Substituenten tragen wie z. B. Vinylether¹⁾ **1a**, Vinylchloride²⁾ **1b** oder Vinylester³⁾ **1c** werden von Ozon fast nur in eine Richtung gespalten, in die Primärfragmente **2** und **3**. Bedingt durch die geringe Dipolarophilie der Säure-Derivate **3** sind [3 + 2]-Cycloadditionen zwischen den Bruchstücken **2** und **3** unter Bildung der entsprechenden Ozonide **4** sehr erschwert. So sind bisher nur wenige und spezielle Beispiele für die Bildung von Alkoxy-1,2,4-trioxolanen **4a** bei der Ozonolyse von Vinylethern **1a**^{4,5)} und keine Beispiele für die Bildung von Monochlor- und Acyloxy-1,2,4-trioxolanen **4b** bzw. **4c** bei der Ozonolyse von Vinylchloriden **1b** bzw. Vinylestern **1c** bekannt.



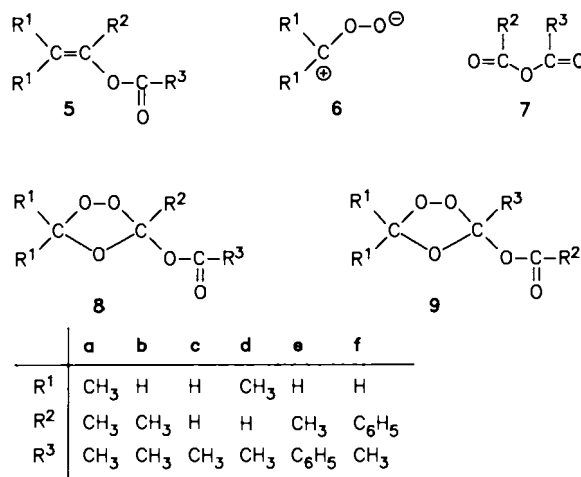
In früheren Arbeiten hatten wir gefunden, daß in einer Reihe von Fällen, in denen die Ozonolyse in Lösung keine Ozonide ergab, die Ozonid-Bildung erzwungen werden konnte, wenn das Olefin auf Polyethylen-Pulver aufgetragen und dann ozonisiert wurde^{6,7)}. Diese Methode haben wir nun auf die Ozonolyse der Vinylester **5a–5f** angewendet. Bei einem Reaktionsablauf gemäß dem Criegee-Mechanismus^{8a)} hätte man dabei aus **5a** und **5b** jeweils nur ein Ozonid, nämlich **8a** bzw. **8b**, aus **5c–5f** dagegen jeweils zwei isomere Ozonide der Strukturen **8** und **9** erwarten können, da die Cycloaddition des Zwitterions **6** prinzipiell sowohl mit der R²-CO- als auch mit der R³-CO-Gruppe des jeweiligen unsymmetrischen Anhydrids **7** stattfinden könnte.

Die Ozonolysen von **5a–5e** lieferten die Ozonide **8a–8e** in isolierten Ausbeuten von ca. 18, 48, 85, 87 bzw. 50%. Hinweise für die Bildung der isomeren Ozonide **9c–9e** wurden nicht gefunden. Als weitere Produkte wurden durch ¹H-

Acyloxy-1,2,4-trioxolanes by Dry Ozonolyses of Vinylesters on Polyethylene

By dry ozonolyses on polyethylene, the vinylic esters **5a–5e** afforded the corresponding ozonides **8a–8e**, while **5f** gave ozonide **8e**. Ozonide **8a** gave among other products **16** and **17** by thermal decomposition, and **21** by decomposition on silica gel.

NMR-Analysen der Rohgemische entsprechende Anhydride **7** identifiziert. Die Ozonolyse von **5f** ergab keine erfaßbaren Mengen an **8f**, sondern in 31% das Ozonid **8e** neben dem Anhydrid **7e** als Hauptprodukt. Ozonolysen in inerten Lösungsmitteln ergaben keine Ozonide aus **5a** und **5d**; lediglich aus **5c** erhielt man Ozonid **8c** (in geringeren Ausbeuten als auf Polyethylen) und aus **5e** und **5f** Ozonid **8e**.



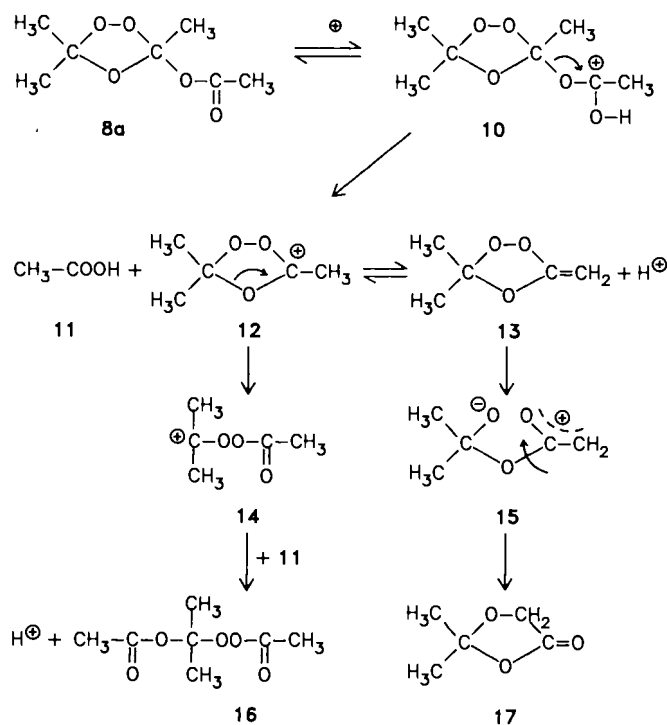
Die flüssigen Ozonide **8a–8e** wurden jeweils als Reinstoffen isoliert und durch ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie durch Reduktion zu den entsprechenden Anhydriden **7** identifiziert. Die Zuordnung von **8e** beruht darauf, daß im GD-¹³C-NMR-Spektrum das Signal des Carbonyl-C-Atoms als Triplet erscheint, hervorgerufen durch die Kopplung mit den *o*-ständigen H-Atomen im aromatischen Kern.

In Substanz erlitten bei Raumtemperatur alle Ozonide **8a–e** eine mehr oder weniger rasche, Ozonid **8b** sogar eine explosionsartige Zersetzung⁹⁾; in Lösung waren sie dagegen über längere Zeit stabil. Am stabilsten war das permethylierte Ozonid **8a**. Im Beisein von Natriumhydrogencarbonat

wurde in Substanz selbst bei 40°C nach 2.5 Tagen keine Zersetzung festgestellt. In Abwesenheit von Base wurde **8a** dagegen bei 40°C innerhalb eines Tages vollständig unter Bildung von Essigsäure (**11**, 32%), **16** (48%), **17** (12%) und Aceton (7%) zersetzt. Ebenso zerfiel **8a** in CDCl₃-Lösung bei 40°C innerhalb eines Tages zu **11** (50%), **16** (2%), **17** (37%), Aceton (7%) und Peressigsäure (4%).

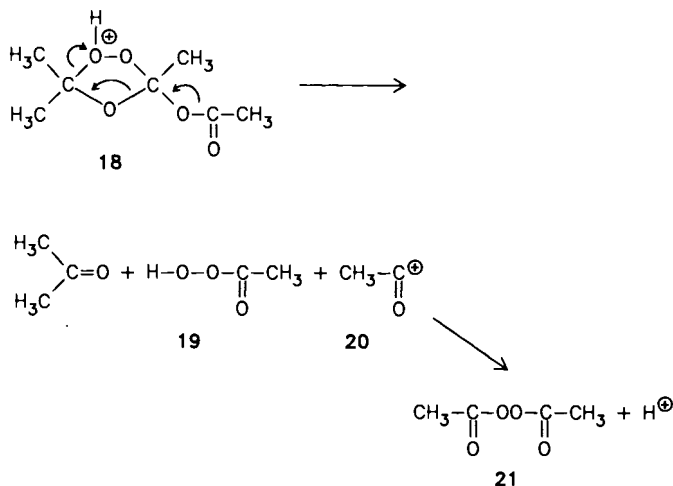
Die Bildung von **11**, **16** und **17** kann man wie folgt erklären (Schema 1): Im ersten Schritt wird aus dem Ozonid **8a** der Acetyl-Substituent unter Bildung des Ozonid-Kations **12** eliminiert. Da diese Eliminierung durch Natriumhydrogencarbonat verhindert wird, ist zu vermuten, daß sie durch Säure (die gebildete Essigsäure bzw. DCl aus CDCl₃) katalysiert wird und über **10** unter Bildung von Essigsäure (**11**) als Nebenprodukt abläuft. Das von uns bereits früher in anderem Zusammenhang⁶⁾ postulierte Ozonid-Kation **12** reagiert auf zwei Wegen weiter: Öffnung der Ether-Brücke in **12** führt zu dem Kation **14**, das von Essigsäure (**11**) abgefangen wird zu dem Peroxid **16**. Deprotonierung von **12** führt zu dem Allenozonid **13**, von dem zu vermuten ist, daß es sehr instabil ist, da bisher alle Versuche zur Herstellung von Allenozoniden gescheitert sind^{8b)}. Öffnung der Peroxid-Brücke in **13** führt zu dem Zwitter-Ion **15**, das unter Ringschluß zu dem Lacton **17** weiterreagiert. Die postulierte Reaktionsfolge **13** → **15** → **17** wird unterstützt durch die Tatsache, daß bei der Ozonolyse von 3-Methyl-1,2-butadien auf Polyethylen, vermutlich über das nicht faßbare Ozonid **13**, ebenfalls **17** gebildet wurde⁶⁾.

Schema 1



An Kieselgel wurden die Ozonide **8a**–**d** auch in Lösung rasch zersetzt. Bei der Zersetzung von **8a** wurde u. a. Diacetylperoxid (**21**) gebildet. Dies kann durch Säure-kataly-

sierte Ringöffnung an der Peroxid-Brücke von **8a** über die Zwischenstufe **18** und nachfolgende Acylierung der entstandenen Peressigsäure (**19**) mit dem Acetyl-Ion (**20**) erklärt werden. Das Auftreten von geringen Mengen an Peressigsäure (**19**) bei der Zersetzung von **8a** in CDCl₃ könnte ebenfalls mit einem derartigen Reaktionsablauf erklärt werden.



Mit der gelungenen Herstellung von Acyloxy-1,2,4-trioxolanen **8** wurde erstmals gezeigt, daß auch Carbonyl-Gruppen von Anhydriden **7** mit Carbonyloxiden **6** Cycloadditionen eingehen können. Dabei nimmt die Reaktivität solcher Carbonyl-Gruppen, vermutlich aus sterischen und elektronischen Gründen, in der Reihenfolge HCO > CH₃CO > C₆H₅CO ab. Der Befund, daß bei Ozonolysen in Lösung nur aus terminal unsubstituierten Vinylestern (nämlich **5b**, **5c**, **5e** und **5f**) Ozonide erhalten wurden, ist ganz analog zu den Erfahrungen mit Vinylethern, bei denen in Lösung ebenfalls nur die terminal unsubstituierten, auf Polyethylen dagegen auch höher substituierte Vertreter Ozonide lieferten¹⁰⁾. Diese Ergebnisse unterstreichen die Nützlichkeit von trockenen Ozonolysen auf Polyethylen für die Herstellung von anderweitig nicht zugänglichen Ozoniden.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 250. – IR-Spektren: Beckman 4260. – MS: Hewlett-Packard 5985 B.

Ozonisierung von **5a**–**5f** auf Polyethylen

Allgemeine Arbeitsweise: Polyethylen (sphärische Partikel, Körnung 0.02 mm) wird 24 h kontinuierlich mit Diethylether extrahiert und zunächst an Luft und anschließend bei Raumtemp. und 10⁻³ Torr getrocknet. Zur Beladung mit flüchtigen Substraten wird das so vorbehandelte Polyethylen in einer Adsorptionskolonne bei Raumtemp. mit einem Stickstoff-Strom durchströmt, welcher zuvor eine Vorlage passiert hat, in der sich das Substrat **5** bei Raumtemp. befindet. Zur Beladung mit schwer flüchtigen Substraten wird das Polyethylen in einem Rundkolben mit so viel Pentan versetzt, daß eine gut rührbare Suspension entsteht. Dann wird das Substrat zugegeben, noch 15 min gerührt, das Pentan im Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. abdestilliert und das beladene Polyethylen in eine Adsorptionskolonne übergeführt. Die beladene Adsorptionskolonne wird auf die gewünschte Temperatur (hier –73°C) gekühlt

und mit einem O₃/O₂-Gemisch (1 mmol O₃/l, 20 l/h) durchströmt. Anschließend wird mit Stickstoff ozon-frei gespült, auf Raumtemp. erwärmt, mehrmals mit Diethylether extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. eingeeignet. Aus den Konzentraten werden die Ozonide entweder durch Destillation bei Raumtemp. und 10⁻³ Torr in eine auf 0°C gekühlte Vorlage oder durch säulenchromatographische Trennung [Säule 2.5 × 50 cm, 80 g Kieselgel, Pentan/Diethylether (4:1)] isoliert.

Ozonisierung von 5a: Auf 102.0 g Polyethylen wurden im Stickstoff-Strom 2.05 g (16.0 mmol) **5a**¹¹ aufgetragen und 6 h ozonisiert. ¹H-NMR-Analyse des flüssigen Konzentrats (2.08 g) zeigte die Anwesenheit von **5a** (δ = 1.54, 1.69, 1.84, 2.13; 4 s), **7a** (δ = 2.23; s), **8a** und **21** (δ = 2.20; s) in relativen Anteilen von 27, 30, 40 bzw. 3%. Durch Destillation wurden daraus 0.52 g (18%) **8a** isoliert.

3-Acetoxy-3,5,5-trimethyl-1,2,4-trioxolan (8a): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.50, 1.58, 1.95, 2.08 (4 s). — ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS, -20°C): δ = 19.56 (q, J = 131 Hz), 21.99 (qq, J = 130, 1.9 Hz), 22.71 (qq, J = 129, 2.8 Hz), 24.79 (qq, J = 128, 2.3 Hz), 111.58 (m), 119.01 (q, J = 6.1 Hz), 169.36 (m). — IR (Film): ν̄ = 1755 cm⁻¹ (C=O). — MS (EI): m/z (%) = 117 (100) [M⁺ - CH₃COO], 101 (55) [C₅H₉O₂⁺], 73 (33) [C₅H₉O₂⁺], 59 (19) [CH₃COO⁺], 43 (31) [CH₃CO⁺].

C₇H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 47.72 H 6.87 Gef.⁹⁾ C 46.78 H 6.89

Ozonisierung von 5b: Auf 60.0 g Polyethylen wurden im Stickstoff-Strom 1.09 g (10.9 mmol) **5b**¹² aufgetragen und 2 h ozonisiert. ¹H-NMR-Analyse des flüssigen Konzentrats (1.05 g) zeigte die Anwesenheit von **7a** und **8b** in relativen Anteilen von 23 bzw. 77%. Durch Destillation wurden daraus 0.77 g (48%) **8b** isoliert. — **Vorsicht:** Bei nochmaliger Destillation des ersten Destillats trat eine heftige Explosion ein.

3-Acetoxy-3-methyl-1,2,4-trioxolan (8b): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.99, 2.08 (2 s, CH₃), 5.09, 5.50 (2 s, CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 19.54 (q, J = 33.61 Hz), 20.06 (q, J = 34.73 Hz), 94.93 (t, J = 64.72 Hz), 119.70, 166.60 (2 s). — IR (Film): ν̄ = 1770 cm⁻¹ (C=O). — MS (EI): m/z (%) = 118 (9) [M⁺ - CH₂O], 89 (55) [M⁺ - CH₃COO], 43 (100) [CH₃CO⁺].

Ozonisierung von 5c: Auf 60.0 g Polyethylen wurden im Stickstoff-Strom 0.95 g (11.0 mmol) **5c**¹² aufgetragen und 1 h ozonisiert. Aus dem flüssigen Konzentrat (1.45 g) wurden durch Destillation 1.26 g (85%) **8c** isoliert.

3-Acetoxy-1,2,4-trioxolan (8c): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.13 (s, CH₃), 4.97, 5.57, 7.14 (3 s, je 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 20.97, 94.11, 106.07, 169.29. — IR (Film): ν̄ = 1740 cm⁻¹ (C=O). — MS (EI): m/z (%) = 75 (67) [M⁺ - CH₃COO], 43 (100) [CH₃CO⁺].

Ozonisierung von 5d: Auf 60.0 g Polyethylen wurden im Stickstoff-Strom 1.14 g (10.0 mmol) **5d**¹³ aufgetragen und 2 h ozonisiert. ¹H-NMR-Analyse des flüssigen Konzentrats (1.65 g) zeigte nur die Signale von **8d**. Durch Destillation wurden daraus 1.40 g (86.5%) **8d** isoliert.

3-Acetoxy-5,5-dimethyl-1,2,4-trioxolan (8d): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.49, 1.64, 2.12 (3 s, CH₃), 7.03 (s, H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 20.72 (q, J = 24.14 Hz), 21.53 (q, J = 31.24 Hz), 22.22 (q, J = 30.27 Hz), 107.20 (d, J = 89.10 Hz), 110.83, 169.53 (2 s). — IR (Film): ν̄ = 1760 cm⁻¹ (C=O). — MS (EI): m/z (%) = 103 (69) [M⁺ - CH₃COO], 59 (42) [CH₃COO⁺], 43 (100) [CH₃CO⁺].

Ozonisierung von 5e: Auf 80.0 g Polyethylen wurden mit Diethylether 1.13 g (6.9 mmol) **5e**¹⁴ aufgetragen und 2 h ozonisiert. Aus

dem flüssigen Konzentrat (1.56 g) wurden durch Chromatographie an Kieselgel 0.73 g (50%) **8e** isoliert.

3-Benzoyloxy-3-methyl-1,2,4-trioxolan (8e): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.12 (s, CH₃), 5.16, 5.55, (2 s, CH₂), 7.48, 7.56, 8.07 (3 m, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 19.28 (q, J = 35.71 Hz), 94.88 (t, J = 68.79 Hz), 119.23 (s), 128.46 (d, J = 76.37 Hz), 129.90 (d, J = 76.34 Hz), 130.00 (s), 133.45 (d, J = 74.64 Hz), 164.06 (s bzw. t mit J = 5.6 Hz im GD-Spektrum). — IR (Film): ν̄ = 1730 cm⁻¹ (C=O).

Ozonisierung von 5f: Auf 80.0 g Polyethylen wurden mit Diethylether 1.13 g (6.9 mmol) **5f**¹⁴ aufgetragen und 2 h ozonisiert. ¹H-NMR-Analyse des flüssigen Konzentrats (1.47 g) zeigte die Anwesenheit von **7e** und **8e** in relativen Anteilen von 31 bzw. 69%.

Reduktion von 8a: Ein Gemisch von 1 Tropfen **8a** und 2 Tropfen Trimethylphosphit wurde bei Raumtemp. 18 h stehen gelassen. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von Trimethylphosphat (δ = 3.79), **7a** (δ = 2.23) und Aceton (δ = 2.18) im Verhältnis von 1.4:1.1:1.0.

Reduktion von 8b–8e: Es wurde jeweils 1 Tropfen des Ozonids in ca. 0.1 ml CDCl₃ gelöst, mit 2 Spatelspitzen Triphenylphosphan versetzt und 1 h stehen gelassen. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Bildung von **7a** aus **8b**, von **7c**, Essigsäure und Ameisensäure aus **8c**, von **7c** und Aceton aus **8d** und von **7e** aus **8e**.

Ozonisierung von 5a in CDCl₃: Eine Lösung von 107 mg (0.84 mmol) **5a** in 1.67 ml CDCl₃ wurde bei -52°C erschöpfend ozonisiert. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von **7a** und Aceton im molaren Verhältnis von 9.4:1.0 sowie von oligomeren Acetonperoxiden.

Ozonisierung von 5b in Pentan: Eine Lösung von 100 mg (1.0 mmol) **5b** in 2.45 ml Pentan wurde bei -73°C erschöpfend ozonisiert und das Pentan i. Vak. entfernt. ¹H-NMR-Analyse des flüssigen Rückstandes zeigte die Anwesenheit von **7b**, **8b** und Essigsäure in relativen Anteilen von 10, 68 bzw. 22%. Ozonid **8b** wurde wegen der Gefahr bei der Handhabung nicht isoliert.

Ozonisierung von 5c in Pentan: In analoger Weise wurden aus 172 mg (2.0 mmol) **5c** in 6 ml Pentan 260 mg flüssiger Rückstand erhalten. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von **7c**, **8c** und Essigsäure in relativen Anteilen von 26, 57 bzw. 17%. Durch Destillation wurden 134 mg (50%) **8c** isoliert.

Ozonisierung von 5d in Pentan: In analoger Weise wurde aus 114 mg (1 mmol) **5d** in 2.5 ml Pentan ein Rückstand erhalten, dessen ¹H-NMR-Analyse die Anwesenheit von **7c** zeigte; Signale von **8d** waren nicht erkennbar.

Ozonisierung von 5e in Pentan: Ebenso wurde aus 324 mg (2.0 mmol) **5e** in 6 ml Pentan ein Rückstand erhalten, in dem gemäß ¹H-NMR-Analyse **7e** und **8e** in relativen Anteilen von 61 bzw. 39% vorlagen. Durch Säulenchromatographie wurden 109 mg (26%) **8e** isoliert.

Ozonisierung von 5f in Pentan: Ebenso wurde aus 324 mg (2.0 mmol) **5f** in 6 ml Pentan ein Rückstand erhalten, aus dem 84 mg (20%) **8e** isoliert wurden.

Thermischer Zerfall von 8a

a) **In Substanz:** In einem mit Schliffstopfen verschlossenen NMR-Röhrchen wurden 15 mg (0.085 mmol) **8a** 1 d auf 40°C erhitzt. ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von **11** (δ = 2.10), **16** [δ = 1.75 (s, 6H), 2.06, 2.13 (2 s, je 3H)]⁶⁾, **17** [δ = 1.59 (s, 6H), 4.35 (s, 2H)]⁶⁾ und Aceton (δ = 2.18) in relativen Anteilen von 32, 48, 12 bzw. 7%.

b) In CDCl_3 : Ebenso ergab eine Lösung von 11.0 mg (0.063 mmol) **8a** in 0.53 ml CDCl_3 ein Gemisch von **11** (50%), **16** (2%), **17** (37%), Aceton (7%) und Peressigsäure (4%, $\delta = 2.17$).

c) An Kieselgel: Eine Probe (1.03 g) des flüssigen Konzentrats aus der Ozonolyse von **5a** wurde an Kieselgel chromatographiert [Säule 2.5×56 cm, 70 g Kieselgel, Pentan/Diethylether (7:1)]. Dabei wurden 80 mg Diacetylperoxid (**21**) isoliert. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 2.20$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 16.53$ (q, $J = 132$ Hz), 166.07 (q, $J = 7.1$ Hz).

CAS-Registry-Nummern

5a: 3814-41-3 / **5b**: 108-22-5 / **5c**: 108-05-4 / **5d**: 14478-14-9 / **5e**: 13893-90-8 / **5f**: 2206-94-2 / **7a**: 108-24-7 / **7c**: 2258-42-6 / **7e**: 2819-08-1 / **8a**: 118319-99-6 / **8b**: 118320-01-7 / **8c**: 101672-23-5 / **8d**: 118320-02-8 / **8e**: 118320-03-9 / **11**: 64-19-7 / **16**: 118112-44-0 / **17**: 4158-86-5 / **21**: 118320-00-6

- ¹⁾ H. Keul, R. L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5370.
- ²⁾ H. Keul, K. Griesbaum, *Can. J. Chem.* **58** (1980) 2049.
- ³⁾ K. Griesbaum, W. Volpp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁴⁾ H. Keul, H. S. Choi, R. L. Kuczkowski, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3365.
- ⁵⁾ K. Schank, C. Schuhknecht, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2000.
- ⁶⁾ K. Griesbaum, W. Volpp, R. Greinert, H.-J. Greunig, J. Schmid, H. Henke, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- ⁷⁾ K. Griesbaum, W. Volpp, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1795.
- ⁸⁾ P. S. Bailey in *Ozonation in Organic Chemistry*, Teil I, Academic Press, New York 1978. — ^{8a)} S. 11. — ^{8b)} S. 191.
- ⁹⁾ Wegen der geringen Stabilität der Ozonide in Substanz wurden von **8b–8e** keine Elementaranalysen durchgeführt, nachdem bereits das relativ stabilste Ozonid **8a** keine befriedigenden Werte ergeben hatte.
- ¹⁰⁾ M. Nojima, K. Griesbaum, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹¹⁾ H. O. House, A. V. Prabhu, W. V. Phillips, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1209.
- ¹²⁾ Käufliches Produkt.
- ¹³⁾ H. C. Brown, R. L. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 2915.
- ¹⁴⁾ W. M. Muir, P. D. Ritchie, D. J. Lyman, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 3790.

[312/88]