

Dispiro-1,2,4-trioxolane durch Ozonolyse von Cycloalkylidencycloalkanen auf Polyethylen

Karl Griesbaum^a, Petra Krieger-Beck^a und Johannes Beck^b

Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie^a und Institut für Anorganische Chemie^b, Universität (TH) Karlsruhe, Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 29. Juni 1990

Key Words: Ozonolysis / Cycloalkylidencycloalkanes / Dispiro-1,2,4-trioxolanes / Thermolysis / Photolysis

Dispiro-1,2,4-trioxolanes by Ozonolysis of Cycloalkylidencycloalkanes on Polyethylene

Ozonolyses of symmetrical (**1b–d**) and of unsymmetrical cycloalkylidencycloalkanes (**8a, b**) afforded the dispiro-1,2,4-trioxolanes **4b–d** and **9a, b**, respectively. Their thermal decompositions gave mixtures of the cyclic ketones (**3**) and lac-

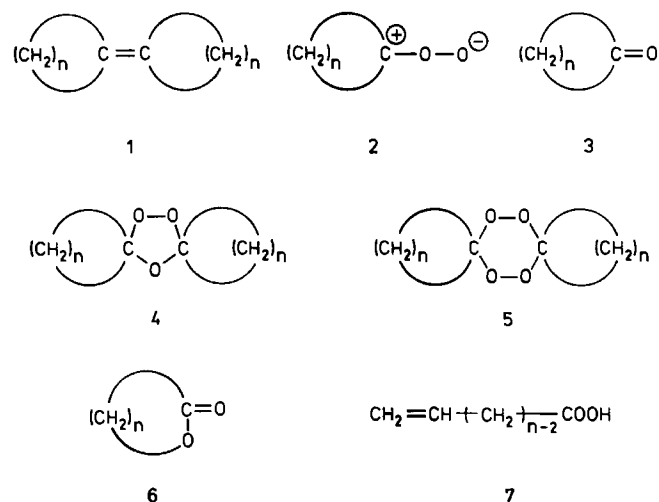
tones (**6**). Photolyses afforded in addition to **3** and **6** the cyclic anhydrides **13**, which are isomeric with the corresponding dispiro-1,2,4-trioxolanes.

Ozonolysen von tetraalkylsubstituierten Ethylenen und somit auch von Cycloalkylidencycloalkanen (**1**) in inerten Lösungsmitteln liefern in der Regel nicht die entsprechenden Ozonide (**4**). Dies wird auf die geringe Dipolarophilie der Keton-Fragmente **3** zurückgeführt^{1a}. Die Carbonyloxid-Fragmente **2** reagieren deshalb überwiegend unter Bildung von dimeren (**5**) oder oligomeren Peroxiden, wie für die Ozonolyse von Cyclopentylidencyclopentan (**1b**) und Cyclohexylidencyclohexan (**1c**) berichtet wurde². Der Bildungsbereich für Dispiro-1,2,4-trioxolane (**4**) war deshalb bisher begrenzt auf die Cycloaddition von Carbonyloxiden an die Ketone Bicyclo[3.3.1]nonan-9-on und Adamantanon, welche infolge der stereochemisch bedingten Triebkraft zur Ausweitung des gespannten sp²-Systems der entsprechenden Carbonylgruppen offenbar gute Dipolarophile darstellen. So lieferten Ozonolysen von 2-(2-Adamantyliden)adamantan oder von 9-(Bicyclo[3.3.1]non-9-yliden)bicyclo[3.3.1]nonan die entsprechenden symmetrischen Ozonide sowie die Ozonolysen von Cyclohexylidencyclohexan und von 9-(Bicyclo[3.3.1]nonyliden)bicyclo[3.3.1]nonan im Beisein von Adamantanon die entsprechenden Kreuzozonide³.

Vor kurzem haben wir berichtet, daß durch Ozonolysen einiger tetrasubstituierter Ethylene auf Polyethylen die Bildung der entsprechenden Ozonide erzwungen werden konnte⁴. Da sich diese Methode auch für die Herstellung anderer, durch Ozonolyse der entsprechenden Substrate in Lösung nicht zugänglicher Ozonide als geeignet erwies^{5–7}, haben wir nun die Ozonolyse der Cycloalkylidencycloalkane **1a–d**, **8a** und **b** auf Polyethylen durchgeführt mit dem Ziel, die entsprechenden Ozonide **4** bzw. **9** herzustellen.

Ozonolysen der symmetrischen Cycloalkylidencycloalkane **1b–d** auf Polyethylen bei –75°C lieferten die entsprechenden Ozonide **4b–d** in Ausbeuten von 60, 52 bzw. 40%. Bei der Ozonolyse von **1a** dagegen konnte das erwartete Ozonid **4a** nicht nachgewiesen werden: bei der Aufarbeitung des Rohproduktes trat eine heftige Explosion ein. Nebenprodukte bei den Ozonolysen von **1b–d** waren die entsprechenden Ketone **3b–d**, wogegen die entsprechenden

Dimeren **5** der Carbonyloxide **2** nicht gefunden wurden. Im Gegensatz dazu lieferten, in Übereinstimmung mit früheren Befunden², Ozonolysen von **1b–d** in Pentan bei ca. –10°C die entsprechenden cyclischen Peroxide **5b**⁸, **5c**⁸ bzw. **5d**⁹ in Ausbeuten von 13, 7 bzw. 17%. Aus den Substraten **1b** und **1c** konnten, entgegen früheren Befunden², auch die entsprechenden Ozonide **4b** (6%) bzw. **4c** (26%) erhalten werden. Aus **1d** entstand dagegen in Pentan keine erfaßbare Menge an Ozonid **4d**. Bei der Ozonolyse aller Substrate **1b–d** in Pentan wurden als Nebenprodukte auch noch undefinierbare oligomere und/oder polymere Produkte gebildet.

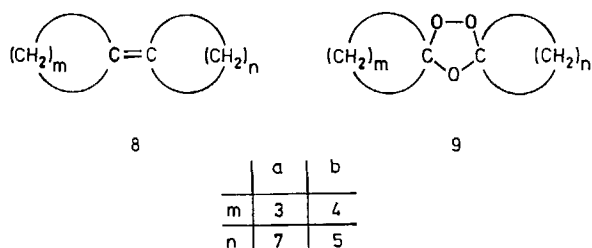


	a	b	c	d	e
n	3	4	5	6	7

Ozonolysen der unsymmetrischen Cycloalkylidencycloalkane **8a** und **8b** auf Polyethylen bei –75°C lieferten die entsprechenden Ozonide **9a** und **9b** in Ausbeuten von 39 bzw. 62%. Von den a priori möglichen Kreuzozoniden, nämlich **4a** und **4e** aus **8a** bzw. **4b** und **4c** aus **8b** wurde

nur **4c** (3%) gefunden. Daneben wurden in jedem Falle geringe Anteile der entsprechenden cyclischen Ketone erhalten, nämlich **3a** und **3e** aus **8a** bzw. **3b** und **3c** aus **8b**. Aus **8a** wurde auch in geringer Menge **6a** gebildet.

Bei der Ozonolyse in Pentan wurde aus **8a** kein Ozonid, sondern das dimere Peroxid **5e**⁹⁾ (29%) sowie die entsprechenden cyclischen Ketone **3a** und **3e** erhalten. Aus **8b** dagegen wurden das Ozonid **9b** (15%), das Kreuzozonid **4c** (13%) sowie das dimere Peroxid **5b**⁸⁾ (10%) und die entsprechenden cyclischen Ketone **3b** und **3c** erhalten.



Die in dieser Arbeit erstmals erhaltenen Dispiro-1,2,4-trioxolane **4b–c**, **9a** und **9b** sind farblose Flüssigkeiten; **4d** ist ein niedrig schmelzender (Schmp. ca. 30°C) farbloser Feststoff. Die Strukturen der Ozonide wurden zugeordnet aufgrund ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, des Auftretens der erwarteten [M + 1]-Ionen in den CI-Massenspektren, des Fehlens von Carbonylbanden in den IR-Spektren sowie der Reduktion mit Triphenylphosphan zu den entsprechenden cyclischen Ketonen **3**. Die Bestimmung der Kristallstruktur durch Röntgenbeugung für das einzige kristalline Ozonid **4d** (Abb. 1) ergab, daß im 1,2,4-Trioxolanring die vier Atome C1, O1, C8 und O2 in einer Ebene liegen, jedoch das zweite peroxidische Sauerstoffatom O3 um 65.5 pm aus dieser Ebene herausragt. Diese auch bei anderen Ozoniden gefundene Konformation⁴⁾ ist vermutlich dadurch bedingt, daß dabei die freien Elektronenpaare an den benachbarten O-Atomen der Peroxidbrücke auf Lücke zu stehen kommen. Die Atomabstände in der O–O-Bindung (146.5 pm) und in den C–C-Bindungen (151.4–152.9 pm) sowie alle Winkel (100.7–116.7°; Tabellen 2 und 3) entsprechen denen in nicht gespannten Molekülen.

Die Ozonide **4b–d** und **9b** sind bei Raumtemperatur stabil, wohingegen **9a** sich innerhalb von ca. 3 Stunden vollständig zersetzt. Bei 60°C in CDCl₃ wurden auch die Ozo-

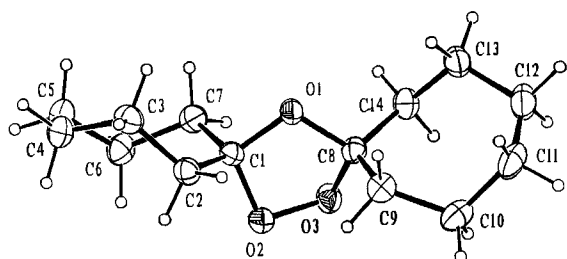
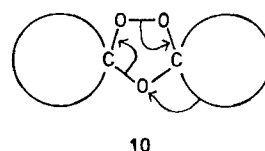


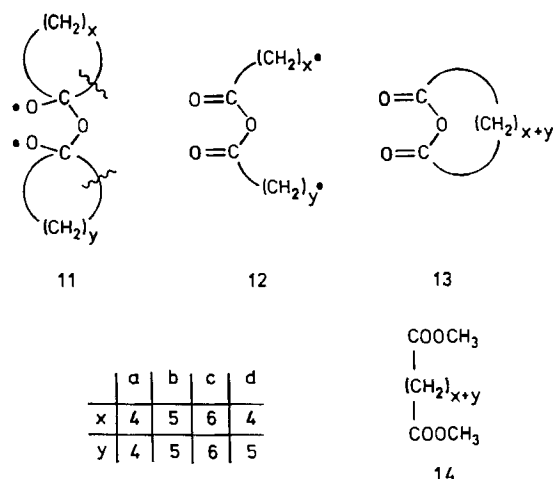
Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP) von Ozonid **4d** im Kristall. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Für die Darstellung der H-Atome (offene Kreise) wurden verkleinerte, isotrope Temperaturparameter verwendet

nide **4b–d** und **9b** innerhalb von 1–3 Wochen vollständig zersetzt. Aus den symmetrischen Ozoniden **4b–d** entstanden dabei die entsprechenden cyclischen Ketone **3** und Lactone **6** im Verhältnis von ca. 1:1. Aus **4b** und **4c** wurden zusätzlich jeweils ca. 5% der entsprechenden ungesättigten Carbonsäuren **7** erhalten. In analoger Weise wurden aus dem unsymmetrischen Ozonid **9b** die Ketone **3b** (21%) und **3c** (25%), die Lactone **6b** (25%) und **6c** (18%) sowie die Carbonsäuren **7b** (3%) und **7c** (6%) erhalten. Im Gegensatz dazu ergab die bei Raumtemperatur ebenfalls in CDCl₃ erfolgte Zersetzung des unsymmetrischen Ozonids **9a** nur das Keton **3e** (49%) und das Lacton **6a** (48%). Diese mit hoher Selektivität erfolgte Spaltung des Ozonidringes ist vermutlich durch die Tendenz zur Verringerung der Spannung in dem carbocyclischen Vierring von **9a** bedingt und läßt auf einen synchronen Reaktionsablauf im Sinne der Pfeile in **10** schließen.



Die photolytische Spaltung der Ozonide **4b, c, d** und **9b** in *n*-Pentan bei –20°C liefert wiederum die entsprechenden Ketone **3** und Lactone **6** sowie aus **4b, c** und **9b** geringe Anteile der entsprechenden Carbonsäuren **7**. Zusätzlich, und im Gegensatz zur thermischen Zersetzung, wurden jedoch auch noch cyclische Anhydride erhalten, und zwar **13a** (45%) aus **4b**, **13b** (16%) aus **4c**, **13c** (14%) aus **4d**, und **13d** (24%) aus **9b**. Deren Strukturzuordnung beruht auf den IR-Spektren sowie der Überführung in die entsprechenden Dicarbonsäure-dimethylester **14** durch Reaktion mit Methanol.

Die Bildung der cyclischen Anhydride **13** kann erklärt werden durch homolytische Spaltung der O–O-Bindungen in den Ozoniden **4** bzw. **9** unter Bildung der Diradikale **11** sowie nachfolgende Spaltung der Carbocyclen in **11** und intramolekulare Kombination der dabei gebildeten Diradikale **12**. Der Vorgang entspricht in den Teilschritten dem Ablauf, welcher für die Photolyse von bicyclischen Ozoniden vorgeschlagen worden war^{1b)}. Das Ergebnis der Photolyse



der Dispiro-Ozonide **4** und **9** unterscheidet sich allerdings von dem der Photolyse bicyclischer Ozonide prinzipiell dadurch, daß im ersteren Falle eine Isomerisierung von Ozoniden zu Anhydriden, im letzteren Falle dagegen eine Fragmentierung von Ozoniden unter Herausspalten der Anhydrid-Gruppierung eintritt. Die Photolyse von Dispiro-Ozoniden stellt somit eine Methode dar zum gezielten Aufbau von makrocyclischen Anhydriden.

Die Strukturen der bei den Ozonolysen in Pentan erhaltenen dimeren Peroxide **5b**, **c**, **d** und **e** wurden durch unabhängige Synthesen nach bekannten Vorschriften bewiesen. Sie unterscheiden sich von den entsprechenden Ozoniden u. a. in ihren um ca. 60–130°C höheren Schmelzpunkten sowie in der Temperaturabhängigkeit der ¹³C-NMR-Spektren: Im breitbandentkoppelten Spektrum trat bei ≤ -20°C für jede CH₂-Gruppe ein individuelles Signal auf, wohingegen bei ≥ 20°C infolge Koaleszenz die Signale von paarweise vorhandenen CH₂-Gruppen jeweils nur einfach auftraten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WM 250; CDCl₃, TMS. – GC/MS und MS: Hewlett-Packard 5985 B. – IR: Nicolet-FT-IR-Spektrometer 5 DXC. – GC-Analysen: Hewlett-Packard 5880, 50 ml 5% Phenyl-Methyl-Silicon SE-54, Kapillarsäule, 50–180°C bei 7°C/min, 0.6 ml N₂/min.

Allgemeine Arbeitsweise: Die Ozonolysen auf Polyethylen wurden nach einer früher ausführlich beschriebenen Methode⁹ bei -75°C durchgeführt. Die Beladung des Polyethylens wurde nach der Methode für schwerflüchtige Substrate in Pentan vorgenommen. Die Isolierung der Produkte aus den Konzentraten erfolgte durch Flashchromatographie¹⁰: Wassergekühlte Glassäulen 2 × 60 cm; Kieselgel 60, Korngröße 40–60 µm; 0.3 bar; UV-Detektor Modell 731.87 der Firma Knauer.

Die bereits bekannten Substanzen der Typen **3**, **6** und **7** wurden aufgrund der Identität der nachfolgend aufgeführten Daten mit denen von authentischen Substanzen identifiziert. Von diesen waren **3a–e**, **6a–c** und **7b** handelsübliche Produkte, während **6d** und **7c** hergestellt wurden.

Cyclobutanon (3a): $t_R = 6.72$ min. – ¹³C-NMR: $\delta = 9.50, 47.50, 208.80$. – MS: m/z (%) = 70 (19) [M⁺].

Cyclopentanon (3b): $t_R = 7.97$ min. – ¹³C-NMR: $\delta = 22.62, 37.82, 219.49$. – MS: m/z (%) = 84 (46) [M⁺].

Cyclohexanon (3c): $t_R = 9.79$ min. – ¹³C-NMR: $\delta = 23.17, 27.02, 41.97, 211.96$. – MS: m/z (%) = 98 (36) [M⁺].

Cycloheptanon (3d): $t_R = 12.34$ min. – ¹³C-NMR: $\delta = 24.35, 30.41, 43.82, 215.25$. – MS: m/z (%) = 112 (44) [M⁺].

Cyclooctanon (3e): $t_R = 14.86$ min. – ¹³C-NMR: $\delta = 24.42, 25.31, 26.86, 41.54, 217.37$. – MS: m/z (%) = 126 (25) [M⁺].

4,5-Dihydro-2(3H)-furanon (6a): $t_R = 10.16$ min. – ¹³C-NMR: $\delta = 21.35, 26.93, 67.86, 177.14$. – MS: m/z (%) = 86 (37) [M⁺].

3,4,5,6-Tetrahydro-2H-pyran-2-on (6b): $t_R = 13.33$ min. – ¹³C-NMR: $\delta = 18.92, 22.15, 29.65, 69.21, 171.14$. – MS: m/z (%) = 100 (39) [M⁺].

2-Oxepanon (6c): $t_R = 15.40$ min. – ¹³C-NMR: $\delta = 22.57, 28.43, 28.92, 34.16, 68.86, 175.75$. – MS: m/z (%) = 114 (13) [M⁺].

*2-Oxocanon (6d)*¹¹: $t_R = 13.88$ min. – ¹³C-NMR: $\delta = 23.35, 25.18, 27.78, 30.22, 30.71, 67.34, 176.20$. – MS: m/z (%) = 128 (1) [M⁺].

4-Pentensäure (7b): $t_R = 9.88$ min. – ¹³C-NMR: $\delta = 28.48, 33.37, 115.68, 136.29, 179.64$. – MS: m/z (%) = 100 (47) [M⁺].

*5-Hexensäure (7c)*¹²: $t_R = 12.52$ min. – ¹³C-NMR: $\delta = 23.80, 32.93, 33.32, 115.51, 137.49, 179.92$. – MS: m/z (%) = 114 (21) [M⁺].

Herstellung der Cycloalkylidencycloalkane 1a–d, 8a und 8b: Die bereits bekannten Substrate **1a**¹³, **1b**¹³, **1c**¹⁴, **1d**¹³ und **8b**¹³ wurden nach Vorschrift hergestellt. Das bisher unbekanntes **8a** wurde gemäß einer allgemeinen Synthesevorschrift für Cycloalkylidencycloalkane¹³, ausgehend von Cyclobutanocarbonsäure und Cyclooctanon, mit einer Ausb. von 30% hergestellt und durch Flashchromatographie gereinigt.

Cyclobutylidencyclooctan (8a): Farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR: $\delta = 1.48–1.55$ (m, 10H), 1.87–2.01 (m, 6H), 2.27–2.64 (m, 4H). – ¹³C-NMR: $\delta = 16.42, 26.21, 26.57, 27.23, 29.37, 29.87, 131.41, 132.96$. – EI-MS: m/z (%) = 164 (70) [M⁺].

C₁₂H₂₀ (164.1) Ber. C 87.80 H 12.20 Gef. C 87.82 H 12.14

Ozonisierung von 1a auf Polyethylen: Es wurden 0.5 g (4.6 mmol) **1a** auf 70 g Polyethylen 9.5 h ozonisiert. Das Konzentrat zersetzte sich explosionsartig. Auch bei dem Versuch, eine Probe des eingengten Extraktes durch Flashchromatographie zu trennen, trat bei Berührung mit Kieselgel eine explosionsartige Zersetzung ein.

Ozonisierung von 1b auf Polyethylen: Aus 1.0 g (7.4 mmol) **1b** auf 70 g Polyethylen wurden nach einer Ozonisierungsdauer von 10 h 1.1 g einer viskosen Flüssigkeit als Konzentrat erhalten. Durch Flashchromatographie (70 g Kieselgel; 600 ml Pentan/Diethylether 20:1 und danach Diethylether) wurden daraus 0.13 g (13%) **1b**, 70 mg (6%) **3b** und 0.81 g (60%) **4b** isoliert.

6,12,13-Trioxadispiro[4.1.4.2]tridecan (4b): Farblose Flüssigkeit, Schmp. ca. -5°C. – ¹H-NMR: $\delta = 1.62–1.73$ (m, 8H), 1.84–1.94 (m, 8H). – ¹³C-NMR: $\delta = 23.66, 35.05, 118.07$. – CI-MS: m/z (%) = 185 [M + 1⁺]. – EI-MS: m/z (%) = 184 (1) [M⁺], 101 (27) [C₅H₈OOH⁺], 84 (34) [C₅H₈O⁺], 41 (100) [C₃H₇⁺].

C₁₀H₁₆O₃ (184.1) Ber. C 65.19 H 8.76 O 26.05
Gef. C 65.09 H 8.62 O 25.83

Ozonisierung von 1c auf Polyethylen: Aus 1.1 g (6.7 mmol) **1c** auf 70 g Polyethylen wurden nach einer Ozonisierungsdauer von 13 h 1.2 g einer viskosen Flüssigkeit als Konzentrat erhalten. Durch Flashchromatographie (70 g Kieselgel; 600 ml Pentan/Diethylether 40:1 und danach Diethylether) wurden daraus 0.22 g (20%) **1c**, 90 mg (6%) **3c** und 0.74 g (52%) **4c** isoliert.

7,14,15-Trioxadispiro[5.1.5.2]pentadecan (4c): Farblose Flüssigkeit, Schmp. ca. 5°C. – ¹H-NMR: $\delta = 1.25–1.82$ (m, 20H). – ¹³C-NMR: $\delta = 23.88, 25.02, 34.77, 108.91$. – CI-MS: m/z (%) = 213 (3) [M + 1⁺]. – EI-MS: m/z (%) = 212 (0.3) [M⁺], 114 (5) [C₆H₁₀OO⁺], 98 (37) [C₆H₁₀O⁺].

C₁₂H₂₀O₃ (212.1) Ber. C 67.89 H 9.50 O 22.61
Gef. C 67.80 H 9.50 O 22.35

Ozonisierung von 1d auf Polyethylen: Aus 1.0 g (5.2 mmol) **1d** auf 70 g Polyethylen wurden nach einer Ozonisierungsdauer von 9.5 h 1.1 g eines flüssigen Konzentrates erhalten. Durch Flashchromatographie (70 g Kieselgel; 600 ml Pentan/Diethylether 40:1 und danach Diethylether) wurden daraus 0.22 g (22%) **1d**, 100 mg (9%) **3d** und 0.5 g (40%) **4d** isoliert.

8,16,17-Trioxadispiro[6.1.6.2]heptadecan (4d): Farbloser Feststoff, Schmp. 30°C. — ¹H-NMR: δ = 1.55 (m, 8H), 1.78–1.98 (m, 16H). — ¹³C-NMR: δ = 22.72, 29.50, 37.50, 113.32. — CI-MS: *m/z* (%) = 241 (2) [M + 1⁺]. — EI-MS: *m/z* (%) = 240 (0.3) [M⁺], 128 (16) [C₇H₁₂OO⁺], 112 (34) [C₇H₁₂O⁺].

C₁₄H₂₄O₃ (240.1) Ber. C 69.96 H 10.07 Gef. C 69.89 H 10.04

Ozonisierung von 1b in Pentan: Eine Lösung von 0.52 g (3.8 mmol) **1b** in 50 ml Pentan wurde bei 0°C bis zur Blaufärbung ozonisiert, mit Stickstoff gespült und auf Raumtemp. erwärmt. Es wurde von einem ausgefallenen Niederschlag dekantiert und im Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. das Pentan entfernt. Aus dem viskosen Rückstand (0.60 g) wurden durch Flashchromatographie (50 g Kieselgel; 400 ml Pentan/Diethylether 20:1, danach Diethylether) 0.16 g (22%) **3b**, 40 mg (6%) **4b** und 100 mg (13%) **5b** isoliert.

6,7,13,14-Tetraoxadispiro[4.2.4.2]tetradecan (5b): Farbloser Feststoff, Schmp. 95°C (Lit.¹⁵ 95–98°C). — ¹³C-NMR: δ (bei 40°C) = 24.51, 34.68, 119.77 (breite Signale); δ (bei –40°C) = 23.97, 25.21, 34.38, 35.20, 119.66 (scharfe Signale). Die Daten stimmen mit denen einer unabhängig hergestellten Probe⁸⁾ überein.

Ozonisierung von 1c in Pentan: Eine Lösung von 0.48 g (2.9 mmol) **1c** in 55 ml Pentan wurde bei –10°C wie vorstehend beschrieben ozonisiert und aufgearbeitet. Aus dem viskosen Rückstand (0.58 g) wurden durch Flashchromatographie (60 g Kieselgel; 500 ml Pentan/Diethylether 40:1, danach Diethylether) 0.18 g (31%) **3c**, 0.16 g (26%) **4c** und 4.8 mg (7%) **5c** isoliert.

7,8,15,16-Tetraoxadispiro[5.2.5.2]hexadecan (5c): Farbloser Feststoff, Schmp. 128°C (Lit.¹⁵ 127–129°C). — ¹³C-NMR: δ (bei Raumtemp.) = 22.00, 25.38, 29.58–31.90 (nicht aufgelöste Signale), 108.09; δ (bei –20°C) = 21.61, 22.09, 25.15, 29.25, 31.53, 108.10 (scharfe Signale). Die Daten stimmen mit denen einer unabhängig hergestellten Probe⁸⁾ überein.

Ozonisierung von 1d in Pentan: Eine Lösung von 0.66 g (3.4 mmol) **1d** in 55 ml Pentan wurde ebenso ozonisiert und aufgearbeitet. Aus dem viskosen Rückstand (0.75 g) wurden durch Flashchromatographie (60 g Kieselgel; 500 ml Pentan/Diethylether 40:1, danach Diethylether) 0.35 g (45%) **3d** und 0.15 g (17%) **5d** isoliert.

8,9,17,18-Tetraoxadispiro[6.2.6.2]octadecan (5d): Farbloser Feststoff, Schmp. 101°C (Lit.⁹⁾ 103°C). — ¹³C-NMR: δ (bei Raumtemp.) = 22.54, 29.82, 31.50, 36.03, 112.43; δ (bei –40°C) = 22.19, 22.51, 29.78, 30.44, 30.78, 35.67, 112.78. Die Daten stimmen mit denen einer unabhängig hergestellten Probe⁹⁾ überein.

Ozonisierung von 8a auf Polyethylen: Aus 1.0 g (6.1 mmol) **8a** auf 70 g Polyethylen wurden nach einer Ozonisierungsdauer von 10 h 1.1 g flüssiges Konzentrat erhalten. Durch Flashchromatographie (70 g Kieselgel; 400 ml Pentan/Diethylether 30:1, danach Diethylether) wurden daraus 0.1 g (10%) **8a**, 50 mg (3%) **3e** und 0.5 g (39%) **9a** isoliert. — GC-, GC/MS- und ¹³C-NMR-Analyse des nur auf ca. ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeeengten Etherextraktes zeigte die Anwesenheit von **3a** und von **6a**.

5,14,15-Trioxadispiro[3.1.7.2]pentadecan (9a): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR: δ = 1.22–1.61 (m, 10H), 1.81–1.98 (m, 6H), 2.31–2.39 (m, 4H). — ¹³C-NMR: δ = 11.55, 22.18, 24.58, 27.74, 33.34, 34.82, 108.06, 112.73. — CI-MS: *m/z* (%) = 213 (85) [M + 1⁺], 127 (100) [C₈H₁₄O + 1⁺], 87 (80) [C₄H₆OO + 1⁺].

Ozonisierung von 8b auf Polyethylen: Aus 1.0 g (6.6 mmol) **8b** auf 70 g Polyethylen wurden nach einer Ozonisierungsdauer von 9 h 1.2 g flüssiges Konzentrat erhalten. Durch Flashchromatographie (70 g Kieselgel; 700 ml Pentan/Diethylether 40:1, danach Diethylether) wurden daraus 0.12 g (12%) **8b**, 55 mg eines Gemisches von

3b und **3c** sowie 0.9 g eines Gemisches von **4c** und **9b** isoliert. Erneute Trennung (60 g Kieselgel; 700 ml Pentan/Diethylether 35:1, danach Diethylether) des Ozonidgemisches lieferte 41 mg (3%) **4c** und 0.82 g (62%) **9b**.

6,13,14-Trioxadispiro[4.1.5.2]tetradecan (9b): Farblose Flüssigkeit, Schmp. ca. –20°C. — ¹H-NMR: δ = 1.30–1.51 (m, 2H), 1.57–1.75 (m, 12H), 1.83–1.92 (m, 4H). — ¹³C-NMR: δ = 23.71, 23.83, 25.00, 34.34, 35.30, 108.82, 118.15. — CI-MS: *m/z* (%) = 199 (9) [M + 1⁺], 115 (100) [C₆H₁₀OO + 1⁺], 101 (77) [C₃H₈OO + 1⁺]. — EI-MS: *m/z* (%) = 198 (3) [M⁺], 114 (4) [C₆H₁₀O₂⁺], 100 (6) [C₃H₈O₂⁺], 98 (69) [C₆H₁₀O⁺], 84 (21) [C₃H₈O⁺].

C₁₁H₁₈O₃ (198.1) Ber. C 66.64 H 9.15 Gef. C 66.67 H 9.09

Ozonisierung von 8a in Pentan: Eine Lösung von 0.76 g (4.6 mmol) **8a** in 60 ml Pentan wurde bei –10°C bis zur Blaufärbung ozonisiert, mit Stickstoff ozonfrei gespült und auf Raumtemp. erwärmt. Dann wurde im Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. auf die Hälfte eingeeengt. — GC- und ¹³C-NMR-Analysen zeigten die Anwesenheit von **3a**. Das Pentan wurde vollständig entfernt, und aus dem viskosen Rückstand (0.82 g) wurden durch Flashchromatographie (65 g Kieselgel; 500 ml Pentan/Diethylether 30:1, danach Diethylether) 0.15 g (13%) **3e** und 0.3 g (23%) **5e** isoliert.

9,10,19,20-Tetraoxadispiro[7.2.7.2]eicosan (5e): Farbloser Feststoff, Schmp. 95°C (Lit.⁹⁾ 98°C). — ¹³C-NMR: δ (bei Raumtemp.) = 25.18, breite Signale bei 20–25 und 26–33; δ (bei –20°C) = 21.21, 22.10, 24.78, 25.39, 26.38, 29.14, 32.50, 111.51. Die Daten stimmen mit denen einer unabhängig hergestellten Probe⁹⁾ überein.

Ozonisierung von 8b in Pentan: Eine Lösung von 1.0 g (6.7 mmol) **8b** in 80 ml Pentan wurde bei 0°C wie vorstehend beschrieben ozonisiert und aufgearbeitet. Aus dem flüssigen Rückstand (1.3 g) wurden durch Flashchromatographie (70 g Kieselgel; 500 ml Pentan/Diethylether 40:1, danach Diethylether) 0.5 g eines Gemisches von **3b** und **3c** sowie 0.62 g eines Gemisches von **4c**, **5b** und **9b** isoliert. Erneute Trennung des letzteren Gemisches (70 g Kieselgel, 700 ml Pentan/Diethylether 35:1, danach Diethylether) lieferte 0.18 g (13%) **4c**, 0.13 g (10%) **5b** und 0.20 g (15%) **9b**.

Reduktion der Ozonide 4b–d, 9a und 9b: In einem NMR-Röhrchen wurde jeweils eine Lösung von einem Tropfen des Ozonids in 1 ml CDCl₃ mit zwei Spatelspitzen Triphenylphosphan versetzt, das Röhrchen zugeschmolzen und geschüttelt. Für die Reduktion von **4b–d** und **9b** wurde das Röhrchen jeweils ca. 3 d auf 60°C erhitzt; für die Reduktion von **9a** wurde es 2 h bei Raumtemp. gehalten. GC- und ¹³C-NMR-Analysen zeigten jeweils nach Beendigung der Reaktionen nur die Peaks bzw. Signale der erwarteten Ketone **3**, nämlich **3b** aus **4b**, **3c** aus **4c**, **3d** aus **4d** sowie **3a** und **3e** aus **9a** und **3b** und **3c** aus **9b**.

Thermischer Zerfall der Ozonide 4b–d, 9a und 9b: In zugeschmolzenen NMR-Röhrchen wurden Lösungen von ca. 75 mg eines Ozonids in 1 ml CDCl₃ aufbewahrt. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Produkte durch GC- und ¹³C-NMR-Analyse mit Hilfe von authentischen Substanzen identifiziert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Photolytische Spaltung der Ozonide 4b–c und 9b

Allgemeine Arbeitsweise: Ca. 0.04 M Lösungen der Ozonide in Pentan wurden bei –20°C unter Stickstoff mit einer UV-Lampe (254-nm-Hg-Dampflampe) ca. 8 h bestrahlt. Das Pentan wurde bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. entfernt, der Rückstand in 4 ml Diethylether aufgenommen, und die Lösung mit 15 ml Pentan versetzt. Die dabei ausgefallenen Anhydride **13** wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. eingeeengt und

Tab. 1. Produkte und Produktverteilung beim thermischen Zerfall der Ozonide **4b–d**, **9a** und **9b** in CDCl_3 (RT = Raumtemperatur)

Ozonid	Reakt.-temp. [°C]	Reakt.-zeit [d]	Relative Anteile von Produkten (GC; %)		
			3	6	7
4b	60	17	52	44	4
4c	60	17	57	38	5
4d	60	25	51	49	—
9a	RT	3 h	51 (3e)	49 (6a)	—
9b	60	7	21 (3b) 26 (3c)	26 (6b) 18 (6c)	3 (7b) 6 (7c)

der flüssige Rückstand durch Flashchromatographie aufgetrennt (Säule 1.5×30 cm, 23 g Kieselgel). Lösungen der Anhydride **13** jeweils in ca. 3 ml Methanol + 1–2 Tropfen konz. H_2SO_4 wurden ca. 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die wieder erkalteten Lösungen wurden in 20 g Eis/Wasser gegossen und die Mischungen mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. von Diethylether befreit. Es verblieb jeweils der entsprechende Dimethylester **14**.

Photolyse von 4b: Aus 0.42 g (2.1 mmol) **4b** in 45 ml Pentan erhielt man 0.19 g (45%) **13a** und 0.21 g flüssigen Rückstand, aus dem 51 mg (14%) **3b**, 50 mg (12%) **4b**, 69 mg (16%) **6b** und 15 mg (7%) **7b** isoliert wurden (300 ml Pentan/Diethylether 20:1, danach Diethylether). Aus **13a** wurden mit Methanol 0.17 g von **14a** erhalten.

1-Oxacycloundecan-2,10-dion (13a): Farbloser Feststoff. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1810, 1740 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). — MS: m/z (%) = 184 (10) [M^+].

Decandisäure-dimethylester (14a): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.30$ (breit, 8H), 1.53–1.69 (m, 4H), 2.30 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 3.67 (s, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 24.79, 28.90, 28.93, 33.94, 51.20, 174.30$. — t_{R} (in CHCl_3) = 28.02 min. — Die Daten stimmen mit denen von authentischem **14a** überein.

Photolyse von 4c: Aus 0.44 g (2.08 mmol) **4c** in 45 ml Pentan erhielt man 70 mg (16%) **13b** und 0.35 g flüssigen Rückstand, aus dem 0.12 g (30%) **3c**, 72 mg (16%) **4c**, 60 mg (13%) **6c** und 14 mg (6%) **7c** isoliert wurden (300 ml Pentan/Diethylether 40:1, danach Diethylether). Aus **13b** wurden mit Methanol 65 mg **14b** erhalten.

1-Oxacyclotridecan-2,12-dion (13b): Farbloser Feststoff. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1808, 1734 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). — MS: m/z (%) = 212 (26) [M^+].

Dodecandisäure-dimethylester (14b): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.25$ (breit, 12H), 1.50–1.63 (m, 4H), 2.22–2.30 (m, 4H), 3.63 (s, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 24.91, 29.09, 29.17, 29.31, 34.07, 51.35, 173.95$. — t_{R} (in CDCl_3) = 38.46 min. — Die Daten stimmen mit denen von authentischem **14b** überein.

Photolyse von 4d: Aus 0.35 g (1.5 mmol) **4d** in 45 ml Pentan erhielt man 50 mg (14%) **13c** und 0.29 g flüssigen Rückstand, aus dem 81 mg (25%) **3d**, 0.14 g (40%) **4d** und 41 mg (11%) **6d** isoliert wurden. Aus **13c** wurden mit Methanol 42 mg **14c** erhalten.

1-Oxacyclopentadecan-2,14-dion (13c): Farbloser Feststoff. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1803, 1726 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). — MS: m/z (%) = 240 (3) [M^+].

Tetradecandisäure-dimethylester (14c): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.27$ (breit, 16H), 1.53–1.66 (m, 4H), 2.25–2.31 (m, 4H), 3.64 (s, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 24.55, 28.76, 28.88, 29.05, 29.16, 33.58, 50.79, 173.52$. —

t_{R} (in Aceton) = 59.94 min. — Die Daten stimmen mit denen von authentischem **14c** überein.

Photolyse von 9b: Aus 0.4 g (2.0 mmol) **9b** in 50 ml Pentan erhielt man 96 mg (24%) **13d** und 0.29 g flüssigen Rückstand, aus dem 0.11 g eines Gemisches von **3b** und **3c**, 0.13 g eines Gemisches von **6b**, **6c**, **7b** und **7c** sowie 24 mg (6%) **9b** isoliert wurden. Aus **13d** wurden 98 mg **14d** erhalten.

1-Oxacyclododecan-2,11-dion (13d): Farbloser Feststoff. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 18.25, 1730 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). — MS: m/z (%) = 198 (5) [M^+].

Undecandisäure-dimethylester (14d): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.28$ (breit, 10H), 1.52–1.63 (m, 4H), 2.26–2.32 (m, 4H), 3.66 (s, 6H). — $^{13}\text{C-NMR}$: 24.97, 29.13, 29.17, 29.22, 34.13, 51.35, 174.21. — t_{R} (in CHCl_3) = 32.55 min. — Die Daten stimmen mit denen von authentischem **14d** überein.

Kristallstrukturanalyse von 4d: Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$, Molmasse 240.14, Gitterkonstanten $a = 1795.2(9)$, $b = 970.7(5)$, $c = 1625.8(9)$ pm, $\beta = 113.66(4)^\circ$, $V = 2595 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, berechnete Dichte $1.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, monoklines Kristallsystem, Raumgruppe $C2/c$. Kristallsystem, Raumgruppe und ungefähre Gitterkonstanten

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter $B_{\text{äquiv.}}$ [10^4 pm^2] für **4d**

Atom	x	y	z	$B_{\text{äquiv.}}$
O1	0.1282(1)	0.1621(1)	0.0834(1)	2.16(6)
O2	0.1104(1)	0.3064(1)	0.1838(1)	2.32(6)
O3	0.1830(1)	0.2218(1)	0.2291(1)	2.30(6)
C1	0.0662(1)	0.2268(1)	0.1040(1)	1.96(8)
C2	0.0200(1)	0.3336(1)	0.0342(1)	2.25(9)
C3	-0.0544(1)	0.2829(2)	-0.0461(1)	2.57(9)
C4	-0.1321(1)	0.2789(2)	-0.0292(2)	3.0(1)
C5	-0.1350(1)	0.1694(2)	0.0362(1)	3.0(1)
C6	-0.0628(1)	0.1671(2)	0.1272(1)	2.61(9)
C7	0.0156(1)	0.1157(1)	0.1221(1)	2.24(9)
C8	0.2050(1)	0.1908(1)	0.1554(1)	1.99(8)
C9	0.2439(1)	0.3135(2)	0.1306(1)	2.42(9)
C10	0.3340(1)	0.3348(2)	0.1871(1)	3.0(1)
C11	0.3888(1)	0.2544(2)	0.1527(1)	3.3(1)
C12	0.3906(1)	0.0998(2)	0.1676(1)	3.4(1)
C13	0.3080(1)	0.0276(2)	0.1314(1)	2.64(9)
C14	0.2557(1)	0.0608(2)	0.1835(1)	2.36(9)

Tab. 3. Abstände [pm] und Winkel [°] im Molekül von **4d**

Abstände [pm]											
C1	–	O1	143.0(1)	O1	–	C8	143.3(1)				
C1	–	O2	144.3(2)	O2	–	O3	146.5(1)				
C1	–	C7	151.4(2)	C8	–	O3	143.5(2)				
C1	–	C2	151.5(2)	C8	–	C9	151.4(2)				
C2	–	C3	152.7(2)	C8	–	C14	151.5(2)				
C3	–	C4	152.6(2)	C9	–	C10	152.1(2)				
C4	–	C5	151.8(2)	C10	–	C11	152.5(2)				
C5	–	C6	152.6(2)	C11	–	C12	151.8(2)				
C6	–	C7	152.6(2)	C12	–	C13	152.9(2)				
				C13	–	C14	152.9(2)				
Winkel [°]											
C8	–	O1	–	C1	107.9(1)	C7	–	C6	–	C5	113.3(1)
C1	–	O2	–	O3	102.1(1)	C6	–	C7	–	C1	114.6(1)
C8	–	O3	–	O2	100.7(1)	O3	–	C8	–	O1	103.0(1)
O2	–	C1	–	O1	104.3(1)	C9	–	C8	–	O3	111.6(1)
C2	–	C1	–	O1	111.7(1)	C9	–	C8	–	O1	109.3(1)
C2	–	C1	–	O2	104.2(1)	C14	–	C8	–	O1	110.4(1)
C7	–	C1	–	O1	108.5(1)	C14	–	C8	–	O3	104.9(1)
C7	–	C1	–	O2	111.4(1)	C14	–	C8	–	C9	116.7(1)
C7	–	C1	–	C2	116.2(1)	C10	–	C9	–	C8	116.0(1)
C3	–	C2	–	C1	116.7(1)	C11	–	C10	–	C9	113.3(1)
C4	–	C3	–	C2	113.7(1)	C12	–	C11	–	C10	115.1(1)
C5	–	C4	–	C3	115.8(1)	C13	–	C12	–	C11	115.8(1)
C6	–	C5	–	C4	115.7(1)	C14	–	C13	–	C12	114.0(1)
						C13	–	C14	–	C8	115.9(1)

wurden aus Buerger-Präzessionsaufnahmen bestimmt, die Bestimmung der genauen Gitterkonstanten erfolgte mit dem Einkristalldiffraktometer Siemens-Stoe AED 2 anhand von 18 Reflexen aus dem Beugungswinkelbereich $5^\circ < 2\Theta < 33^\circ$. Größe des verwendeten Kristalls $0.5 \times 0.5 \times 0.7$ mm, Kollimatoröffnung 0.8 mm, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Meßtemperatur -80°C (modifizierte Kühlanlage LT-1 der Firma Nicolet). Datensammlung im Beugungswinkelbereich $3^\circ < 2\Theta < 50^\circ$, ω/Θ -Abtastung nach der Methode der gelernten Profile¹⁶⁾, 4992 Reflexe erfaßt, davon 2204 unabhängig (Gütefaktor der Mittelung $R_{\text{INT}} = 0.015$), in den Verfeinerungsrechnungen 2114 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Die Struktur wurde gelöst durch die Direkten Methoden¹⁷⁾, H-Atome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen, O- und C-Atome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert¹⁸⁾, 251 Parameter, Reflexe-zu-Parameter-Verhältnis 8.4, $R = 0.036$, $R_w = 0.033$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ¹⁹⁾, Atomkoordinaten sowie Abstände und Winkel enthalten die Tabellen 2 und 3.

CAS-Registry-Nummern

1a: 6708-14-1 / **1b:** 16189-35-8 / **1c:** 4233-18-5 / **1d:** 51175-34-9 / **3b:** 120-92-3 / **3c:** 108-94-1 / **3d:** 502-42-1 / **3e:** 502-49-8 / **4b:** 129731-35-7 / **4c:** 129731-36-8 / **4d:** 129756-47-4 / **5b:** 311-38-6 / **5c:** 183-84-6 / **5d:** 839-34-9 / **5e:** 5681-37-8 / **6b:** 542-28-9 / **6c:** 502-44-3 / **6d:** 539-87-7 / **7b:** 591-80-0 / **7c:** 1577-22-6 / **8a:** 129731-37-9 / **8b:** 16189-54-1 / **9a:** 129756-48-5 / **9b:** 129756-49-6 / **13a:** 2561-88-8 / **13b:** 85483-04-1 / **13c:** 54621-90-8 / **13d:** 16323-26-5 / **14a:** 106-79-6 / **14b:** 1731-79-9 / **14c:** 5024-21-5 / **14d:** 4567-98-0

- ¹⁾ P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry*, Bd. 1, Academic Press, New York 1978, ^{1a)} S. 25, ^{1b)} S. 142ff.
- ²⁾ R. Criegee, G. Lohaus, *Liebigs Ann. Chem.* **583** (1953) 6.
- ³⁾ H. Keul, *Chem. Ber.* **108** (1975) 1207.
- ⁴⁾ K. Griesbaum, W. Volpp, R. Greinert, H.-J. Greunig, J. Schmid, H. Henke, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 383.
- ⁵⁾ K. Griesbaum, W. Volpp, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1795.
- ⁶⁾ K. Griesbaum, W. Volpp, T. S. Huh, I. Ch. Jung, *Chem. Ber.* **122** (1989) 941.
- ⁷⁾ K. Griesbaum, R. Greinert, *Chem. Ber.* **123** (1990) 391.
- ⁸⁾ M. S. Kharasch, G. Sosnovsky, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 1322.
- ⁹⁾ T. Ledaal, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 1651.
- ¹⁰⁾ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
- ¹¹⁾ Hergestellt nach *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VI/2, S. 707, G. Thieme Verlag Stuttgart 1953.
- ¹²⁾ Hergestellt nach J. F. Normant, A. Alexakis, G. Cahiez, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 935.
- ¹³⁾ A. P. Krapcho, E. G. E. Jahngen, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1650.
- ¹⁴⁾ D. H. R. Barton, B. J. Willis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 305.
- ¹⁵⁾ *Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 17, S. 679, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- ¹⁶⁾ W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37** (1981) 22. Programmsystem DIF 4 zur Steuerung des Vierkreisdiffraktometers AED 2, Firmen Siemens und Stoe.
- ¹⁷⁾ SHELXS 86, *Program for Crystal Structure Determination*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1986.
- ¹⁸⁾ SHELX 76, *Program for Crystal Structure Determination*, G. M. Sheldrick, University of Cambridge, UK 1976.
- ¹⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe der Autoren, des Zeitschriftenzitates und der Hinterlegungsnummer CSD-54929 angefordert werden.

[224/90]