

# Neue Untersuchungen zur Reaktivität von Formaldehyd-*O*-oxid, Acetaldehyd-*O*-oxid und Propionaldehyd-*O*-oxid

Ralf Reiser, Carsten Süling und Gerhard Schröder\*

Institut für Organische Chemie der Universität (TH) Karlsruhe,  
Richard-Willstätter-Allee 2, W-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 6. April 1992

**Key Words:** Ozonolysis / Carbonyl oxides / Ketene acetals / 1,2-Dioxolanes / Ozonides, primary

## New Studies Concerning the Reactivity of Formaldehyde Oxide, Acetaldehyde Oxide, and Propionaldehyde Oxide

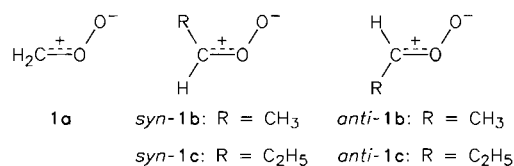
Reactivity and selectivity of formaldehyde oxide (**1a**), acetaldehyde oxide (**1b**), and propionaldehyde oxide (**1c**) is tested by adding a cooled solution of one or two dipolarophiles to a solution of the primary ozonides of the olefins **2a**, **2b** or the ketene acetals **7a–c**, respectively. Different selectivities are observed for the different carbonyl oxides. Only **1a** is able to react with non-activated olefins like methylenecyclopentane

(**4a**), norbornene (**4b**), 3-methylstyrene (**4c**), and cyclopentadiene (**4d**) under these conditions. Activated olefins turn out to be good quenchers for **1a**. Both **1a** and **1b** react with fulvene **4e** in completely different ways. Contrary to **1a**, the carbonyl oxides **1b** and **1c** clearly prefer carbonyl compounds to activated olefins.

Die Chemie der Carbonyloxide, der zentralen Zwischenstufe des Criegee-Mechanismus' der Ozonolyse von Olefinen<sup>[1]</sup>, wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht<sup>[2–5]</sup>. Während durch aromatische Reste stabilisierte Carbonyloxide in Matrix und Lösung spektroskopisch untersucht werden können<sup>[6]</sup>, entziehen sich die hochreaktiven Alkylaldehyd-*O*-oxide und insbesondere Formaldehyd-*O*-oxid (**1a**) der direkten Beobachtung<sup>[7]</sup>.

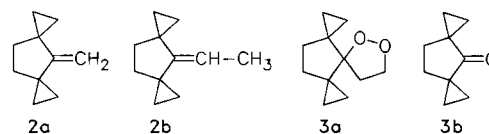
Um Aussagen über ihre Reaktivität zu machen, wird die Chemie dieser Carbonyloxide durch Ozonolyse von Enolethern wie Ethoxyethen oder 1-Ethoxy-1-propen untersucht. Sie werden dabei *in situ* erzeugt und reagieren sofort mit einem Reaktionspartner, der der Enoletherlösung zugesetzt wird. Die Reaktionspartner müssen deshalb gegen Ozon inert sein, z. B. Ketone<sup>[3]</sup>, Aldehyde<sup>[3,4]</sup>, Schiff'sche Basen<sup>[5]</sup> oder Thioketone<sup>[8]</sup>.

In einer Arbeit von Murray wird die Reaktivität des durch Ozonolyse von *cis*-3-Hexen erzeugten Propionaldehyd-*O*-oxids in Anwesenheit *para*-substituierter Benzaldehyde untersucht<sup>[9]</sup>. Dieses Verfahren hat den entscheidenden Nachteil, daß die Ozonolyse bei geringen Umsätzen abgebrochen werden muß, weil ansonsten der ebenfalls entstehende Propionaldehyd in zu großem Maße mit **1c** reagiert.



Kürzlich berichteten wir, daß bei der Ozonolyse einiger 1,1-Dicyclopropyl-substituierter Olefine wie beispielsweise 4-Methylen-dispiro[2.1.2]nonan (**2a**) 1,2-Dioxolane (in diesem Fall **3a**) entstehen, deren Bildung durch Addition von Formaldehyd-*O*-oxid (**1a**) an das Edukt **2a** erklärt wird<sup>[10]</sup>.

Das Primär-Ozonid von **2a** ist in *n*-Pentan bei  $-116^{\circ}\text{C}$  stabil. Durch Zugabe gekühlter Lösungen geeigneter Reagenzien zu der Lösung des Primär-Ozonids ist es möglich, das während des Erwärmens auf Raumtemperatur gebildete **1a** abzufangen. Als Abfangreagenzien sind also auch Olefine geeignet. Im folgenden wird die Reaktivität von **2a**, Methylencyclohexan (**4a**), Norbornen (**4b**), Cyclohexen, 3-Methylstyrol (**4c**), Cyclopentadien (**4d**) und 6,6-Dimethylfulven (**4e**) gegenüber **1a** untersucht.



Gibt man eine gekühlte Lösung von Methylencyclohexan (**4a**) zu einer Lösung des Primär-Ozonids von **2a**, so erhält man das entsprechende Abfangprodukt 1,2-Dioxaspiro[4.4]nonan (**5a**) in 42proz. Ausbeute.

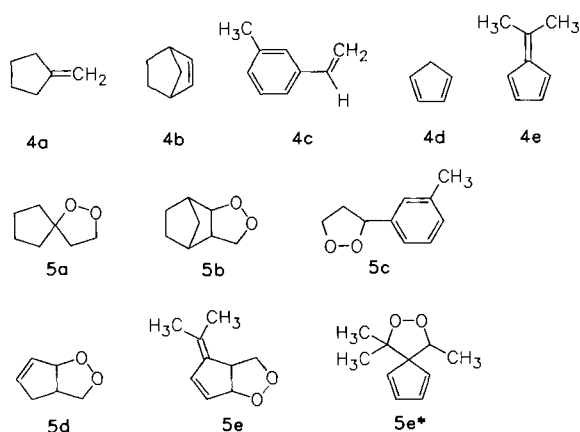
Trotz des sterischen Anspruchs der Cyclopropyl-Einheiten in **2a** sind beide Olefine gegenüber Formaldehyd-*O*-oxid (**1a**) ähnlich reaktiv, wie man durch ein Konkurrenzexperiment zeigen kann. Gibt man äquimolare Mengen **2a** und **4a** zu der Lösung des Primär-Ozonids von **2a**, so erhält man etwa gleiche Anteile der Dioxolane **3a** und **5a** (s. Tab. 1).

**1a** reagiert auch mit dem gespannten Olefin Norbornen (**4b**), wobei man in 20proz. Ausbeute das tricyclische Dioxolan **5b** erhält. **1a** reagiert dabei selektiv zu dem *exo*-Addukt, wie durch Differenz-NOE-NMR-Spektren gezeigt werden kann. Das nichtgespannte Cyclohexen erweist sich hingegen als unreaktiv.

3-Methylstyrol (**4c**) reagiert mit **1a** in 45proz. Ausbeute zu Dioxolan **5c**<sup>[10]</sup>. Mit Cyclopentadien (**4d**) reagiert **1a** in 32proz. Ausbeute zu dem Monoaddukt **5d**. Fulven **4e** ad-

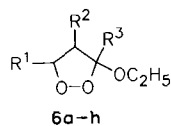
diert **1a** zum Addukt **5e**, wobei genau wie bei der Reaktion mit Cyclopentadien (**4d**) die Ring-Doppelbindung angegriffen wird<sup>[11a]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt, daß ein weiteres Produkt gebildet wird, bei dem es sich aber nicht um das zu **5e\*** analoge Addukt handelt. Dieses zweite Produkt zersetzte sich bei allen Isolierungsversuchen. Anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Daten ist es naheliegend, diesem Produkt die Struktur eines  $[6\pi + 4\pi]$ -Addukts zuzuschreiben<sup>[11b]</sup>.

Die Regio- und Stereochemie der Additionen von **1a** an die untersuchten Olefine **4a–e** entspricht den Voraussagen der Theorie<sup>[11a]</sup>. Das Sauerstoff-Atom des Carbonyloxids wird stets an das höher substituierte Kohlenstoff-Atom des Dipolarophils addiert. Auch die Orientierung des Carbonyloxids bei der Addition an die konjugierten Diene **4d** und **4e** läßt sich nach der Grenzorbital-Theorie<sup>[11b]</sup> erklären.

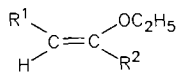


Bei der Suche nach weiteren Olefinen, die bei der Ozonolyse in guter Ausbeute Formaldehyd-*O*-oxid (**1a**) liefern, deren Darstellung jedoch weniger aufwendig ist als die von **2a**<sup>[12]</sup> und deren Primär-Ozonide bei tiefen Temperaturen handhabbar sind, bieten sich alkoxy-substituierte Olefine an.

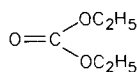
Es ist bekannt, daß die Primär-Ozonide von Alkoxyethenen<sup>[3,13]</sup> und 1,1-Dimethoxyethen<sup>[13]</sup> zu **1a** und einem Carbonsäureester bzw. Kohlensäureester zerfallen. Diese Carbonylverbindungen sind schlechte Dipolarophile und reagieren nur in geringem Maße<sup>[3]</sup> oder gar nicht<sup>[13]</sup> mit **1a**.



6	a	b	c	d	e	f	g	h
R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>2</sup>	H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>3</sup>	H	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

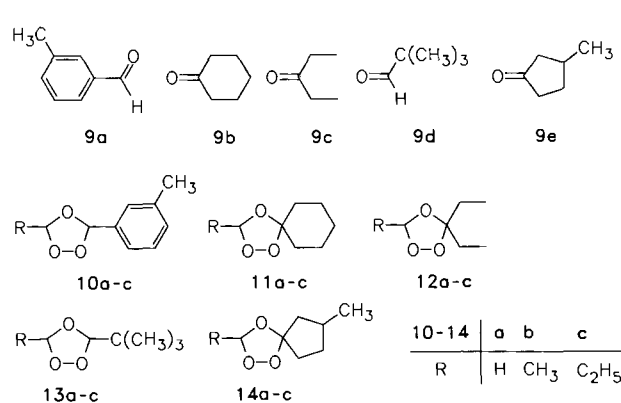


7	a	b	c	d
R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
R <sup>2</sup>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H



Das Primär-Ozonid von Ethylvinylether (**7d**) ist sehr instabil. Versuche, **1a** bei  $-116^{\circ}\text{C}$  mit 3-Methylbenzaldehyd (**9a**) abzufangen, mißlingen. Man kann neben einem 1:1-Gemisch aus 3-Ethoxy-1,2-dioxolan (**6a**) und 3-Ethoxy-1,2,4-trioxolan nur den Aldehyd **9a**, aber kein Abfangprodukt 3-(3-Methylphenyl)-1,2,4-trioxolan (**10a**) nachweisen. Ein Versuch bei  $-130^{\circ}\text{C}$  verläuft explosionsartig. Ketendimethylacetal wird aufgrund seiner bei den erforderlichen tiefen Temperaturen schlechten Löslichkeit nicht weiter untersucht.

Das Primär-Ozonid von Keten-diethylacetal (**7a**) hingegen ist bei Temperaturen unter  $-100^{\circ}\text{C}$  handhabbar. So läßt sich 3-Methylbenzaldehyd (**9a**) in 95proz. Ausbeute zu 3-(3-Methylphenyl)-1,2,4-trioxolan (**10a**) umsetzen. Cyclohexanon (**9b**) reagiert in 90proz. Ausbeute zum entsprechenden Ozonid **11a**<sup>[14]</sup>.



10-14	a	b	c
R	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Die Ozonolyse von **7a** bei  $0^{\circ}\text{C}$  liefert Kohlensäure-diethylester (**8**) sowie 3,3-Diethoxy-1,2-dioxolan (**6d**) im Verhältnis 1:1. Ein Normalozonid 3,3-Diethoxy-1,2,4-trioxolan wird nicht gebildet.

3-Pentanon (**9c**) läßt sich in 43proz. Ausbeute zu 3,3-Diethyl-1,2,4-trioxolan (**12a**) umsetzen. Ozonolyse von Ethylvinylether (**7d**) in Anwesenheit von **9c** liefert das Ozonid **12a** in einem Anteil von 17%. Weiterhin werden 77% 3-Ethoxy-1,2-dioxolan (**6a**) sowie 33% 3-Ethoxy-1,2,4-trioxolan gebildet, die auch bei der Ozonolyse von **7d** in Abwesenheit anderer Dipolarophile entstehen<sup>[3a]</sup>.

**1a** zeigt trotz seiner hohen Reaktivität große Selektivität. So wird bei gleichzeitiger Zugabe von Methylcyclopentan (**4a**) und 3-Methylstyrol (**4c**) ausschließlich Dioxolan **5a** gebildet.

Der Vergleich verschiedener Abfangreagenzien ermöglicht, Dipolarophile wie folgt in ihrer Reaktivität gegenüber Formaldehyd-*O*-oxid (**1a**) zu ordnen:

Cyclohexanon (**9b**) > 2,2-Dimethylpropionaldehyd (**9d**) > Keten-diethylacetal (**7a**) > 3-Methylbenzaldehyd (**9a**) > Ethylvinylether (**7d**) > 3-Pentanon (**9c**)  $\geq$  3-Methylcyclopentanon (**9e**) > Methylcyclopentan (**4a**)  $\geq$  4-Methylendispiro[2.1.2.2]nonan (**2a**)  $\geq$  3-Methylstyrol (**4c**).

Die Ergebnisse der einzelnen Konkurrenzexperimente gehen aus Tab. 1 hervor. Für das Produktverhältnis ist es dabei unerheblich, ob **1a** durch Ozonolyse von **2a** oder **7a** erhalten wird.

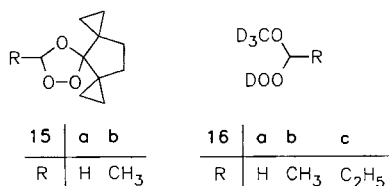
Tab. 1. Konkurrenzexperimente mit Formaldehyd-*O*-oxid (**1a**), Acetaldehyd-*O*-oxid (**1b**) und Propionaldehyd-*O*-oxid (**1c**)

Abfang- reagenzien	<b>1a</b>		<b>1b</b>		<b>1c</b>	
	Produkte	Verhältnis	Produkte	Verhältnis	Produkte	Verhältnis
<b>9b</b> , <b>9d</b>	<b>11a</b> , <b>13a</b>	1.5 : 1	<b>11b</b> , <b>13b</b>	1.4 : 1	<b>11c</b> , <b>13c</b>	1.3 : 1
<b>9b</b> , <b>7a</b>	<b>11a</b> , <b>6d</b>	2.7 : 1	<b>11b</b>	(ausschl.)	<b>11c</b>	(ausschl.)
<b>9b</b> , <b>9a</b>	<b>11a</b> , <b>10a</b>	3 : 1	<b>11b</b> , <b>10b</b>	2.4 : 1	<b>11c</b> , <b>10c</b>	3.3 : 1
<b>9d</b> , <b>9a</b>	<b>13a</b> , <b>10a</b>	2 : 1	<b>13b</b> , <b>10b</b>	2 : 1	<b>13c</b> , <b>10c</b>	1.4 : 1
<b>9d</b> , <b>7a</b>	<b>13a</b> , <b>6d</b>	2 : 1 <sup>[a]</sup>	nicht durchgeführt		nicht durchgeführt	
<b>7a</b> , <b>9a</b>	<b>6d</b> , <b>10a</b>	3 : 1	<b>10b</b>	(ausschl.)	<b>10c</b>	(ausschl.)
<b>7a</b> , <b>7d</b>	<b>6d</b>	(ausschl.)	<b>6e</b> , <b>6b</b>	4.6 : 1	<b>6f</b>	(ausschl.)
<b>9a</b> , <b>7d</b>	<b>10a</b> , <b>6a</b>	3 : 1	nicht durchgeführt		nicht durchgeführt	
<b>9a</b> , <b>9c</b>	nicht durchgeführt		<b>10b</b>	(ausschl.)	<b>10c</b> , <b>12c</b>	21.6 : 1
<b>9a</b> , <b>9e</b>	<b>10a</b>	(ausschl.)	<b>10b</b> , <b>14b</b>	16 : 1	<b>10c</b> , <b>14c</b>	14 : 1
<b>9c</b> , <b>7a</b>	nicht durchgeführt		<b>12b</b> , <b>6e</b>	1 : 1	<b>12c</b> , <b>6f</b>	1.3 : 1
<b>7a</b> , <b>9e</b>	nicht durchgeführt		<b>6e</b> , <b>14b</b>	1.1 : 1	<b>6f</b> , <b>14c</b>	1.2 : 1
<b>7d</b> , <b>9c</b>	<b>6a</b> , <b>12a</b>	3.5 : 1 <sup>[a]</sup>	<b>12b</b>	(ausschl.)	<b>12c</b>	(ausschl.)
<b>7d</b> , <b>9e</b>	<b>6a</b> , <b>14a</b>	4.2 : 1	<b>14b</b>	(ausschl.)	<b>14c</b>	(ausschl.)
<b>7d</b> , <b>4a</b>	<b>6a</b>	(ausschl.) <sup>[a]</sup>	nicht durchgeführt		nicht durchgeführt	
<b>9e</b> , <b>4a</b>	<b>14a</b> , <b>5a</b>	5 : 1	nicht durchgeführt		nicht durchgeführt	
<b>4a</b> , <b>4c</b>	<b>5a</b>	(ausschl.)	nicht durchgeführt		nicht durchgeführt	
<b>4a</b> , <b>2a</b>	<b>5a</b> , <b>3a</b>	1.1 : 1	nicht durchgeführt		nicht durchgeführt	

<sup>[a]</sup> Siehe Exp. Teil, letzter Absatz.

Überraschend ist die große Reaktivität von Cyclohexanon (**9b**). Beispiele für seine große Dipolarophilie gegenüber Carbonyloxiden, die sogar größer als die Dipolarophilie von Aldehyden sein kann, sind bekannt<sup>[5c,15]</sup>. Dabei ist zu beachten, daß Cyclopentanon- und Cycloheptanon-derivate deutlich weniger reaktiv sind. Weiterhin ist bemerkenswert, daß Ketenacetal **7a** in seiner Reaktivität gegenüber **1a** verschiedene Carbonylverbindungen übertrifft.

Um die Reaktivität von Acetaldehyd-*O*-oxid (**1b**) zu testen, werden zwei verschiedene Olefine ozonisiert: 4-Ethylidendispiro[2.1.2]nonan (**2b**) und Methylketen-diethylacetal (**7b**).



In Pentan entstehen bei der Ozonolyse von **2b** ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) Ozonid **15b** und Keton **3b**, aber keine Dioxolane. Bei der Ozonolyse von **7b** in Pentan werden die *cis/trans*-isomeren Dioxolane **6g** und Kohlensäure-diethylester (**8**) im Verhältnis 3:1:4 gebildet. Beide Olefine liefern bei der Ozonolyse in Deuteriomethanol nahezu ausschließlich Keton **3b** bzw. Kohlensäureester **8** sowie 1-(Trideuteriomethoxy)ethyldeuterioperoxid (**16b**)<sup>[3b,16]</sup>. Bei Ozonolysen von **2b** und **7b** in *n*-Pentan werden bei  $-116^{\circ}\text{C}$  beständige Primär-Ozonide gebildet, die eine Untersuchung der Reaktivität von **1b** analog zu **1a** ermöglichen.

**1b** unterscheidet sich in seiner Reaktivität *signifikant* von **1a**. So reagiert **1b** nicht mit den Olefinen Methylcyclopentan (**4a**), 3-Methylstyrol (**4c**), **2a** und **2b**. Auch Norbornen (**4b**) und Cyclopentadien (**4d**) erweisen sich als unreaktiv. Aus der Literatur sind bisher nur Beispiele von *intramolekularen* Additionen von Aldehyd-*O*-oxiden an nicht-aktivierte Olefine bekannt<sup>[17]</sup>. Mit Fulven **4e** entsteht das Addukt **5e\***, wobei **1b** an die exocyclische Doppelbindung addiert wird. Beispiele für die Addition von 1,3-Dipolen an die exocyclische Doppelbindung eines Fulvens sind bekannt<sup>[18]</sup>. Außerdem erfolgen Reaktionen mit den Ethoxy-substituierten Olefinen Ethylvinylether (**7d**), **7a** und **7b**, weiterhin mit den oben genannten Carbonylverbindungen. Ordnet man die Dipolarophile nach fallender Reaktivität gegenüber Acetaldehyd-*O*-oxid (**1b**), so erhält man folgende Reaktivitätsreihe:

Cyclohexanon (**9b**) > 2,2-Dimethylpropionaldehyd (**9d**) > 3-Methylbenzaldehyd (**9a**)  $\gg$  3-Pentanon (**9c**)  $\gg$  Keten-diethylacetal (**7a**) > 3-Methylcyclopentanon (**9e**)  $\gg$  Ethylvinylether (**7d**).

Die Ergebnisse der einzelnen Konkurrenzexperimente gehen aus Tab. 1 hervor. Für das Produktverhältnis ist es dabei unerheblich, ob **1b** durch Ozonolyse von **2b** oder **7b** erhalten wird.

Die abweichenden Reaktivitäten führen wir auf einen Unterschied in der elektronischen Struktur zurück. Die größere Reaktivität der polaren Carbonylverbindungen gegenüber **1b** könnte ein Hinweis auf die größere Polarität des alkyl-substituierten Carbonyloxids **1b**, verglichen mit **1a**, sein. Eine größere Polarität von **1b** wird durch Rechnungen vorhergesagt<sup>[19]</sup>. Bisher konnte ein experimenteller Hinweis nicht gefunden werden<sup>[20]</sup>. Ob die größere Polarität von **1b** auf eine stärkere Beteiligung zwitterionischer Grenzformeln zurückzuführen ist, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden. Sterische Gründe können für das unterschiedliche Verhalten der untersuchten Carbonyloxide nicht verantwortlich gemacht werden.

Zur Überprüfung, wie sich das nächste Homologe von **1b**, Propionaldehyd-*O*-oxid (**1c**), verhält, wurde Ethylketen-diethylacetal (**7c**) entsprechend einer Literaturvorschrift für das niedere Homologe **7b**<sup>[21]</sup> synthetisiert und ozonisiert. Es zeigt sich, daß auch das Primär-Ozonid von **7c** bei einer Temperatur von  $-116^{\circ}\text{C}$  handhabbar ist. Carbonyloxid **1c** reagiert wie **1b** nicht mit Methylcyclopentan (**4a**) und 3-Methylstyrol (**4c**). Ein Vergleich der oben genannten Abfangreagenzien mit Hilfe von Konkurrenzmethoden zeigt, daß sich **1b** und **1c** in ihrem Reaktionsverhalten nahezu gleichen (s. Tab. 1).

### Untersuchungen zur Stereochemie

**1b** und **1c** können in Form von jeweils zwei stereoisomeren Konformationen vorliegen<sup>[1]</sup>, und zwar in *syn*- und *anti*-Konformation. Bei der Addition an Aldehyde und an nicht-symmetrisch substituierte Olefine wie **7b**, **7c** und **7d** entstehen deshalb *cis/trans*-Isomerengemische. Die Zusammensetzungen gehen aus Tab. 2 hervor.

Auf eine Begründung für das nur schwach ausgeprägte unterschiedliche stereochemische Verhalten der Carbonyl-

oxide **1b** und **1c** bei der Addition verzichten wir. *syn-1b/syn-1c* und *anti-1b/anti-1c* zeigen offensichtlich unterschiedliche Stereoselektivitäten bei der Addition an verschiedene Dipolarophile. Eine Äquilibrierung der thermodynamisch unterschiedlich stabilen *syn*- und *anti*-Isomeren kann unter den Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden<sup>[23]</sup>. Das *cis/trans*-Verhältnis der gebildeten Ozonide und Dioxolane hängt von den sterischen und elektronischen Parametern der Dipolarophile ab. Ähnliche Beobachtungen sind aus der Literatur bekannt<sup>[3b,9]</sup>. Ob das Carbonyloxid durch Ozonolyse von **2b** oder **7b/7c** erhalten wurde, hatte in den von uns untersuchten Beispielen keinen sichtbaren Einfluß auf die Stereoselektivität.

Tab. 2. *cis/trans*-Isomerenverhältnisse bei der Addition von **1b** und **1c** an nicht-symmetrische Dipolarophile

Abfang- reagenz	<b>1b</b>		<b>1c</b>	
	Produkt	<i>cis/trans</i> -Verhältnis	Produkte	<i>cis/trans</i> -Verhältnis
<b>7b</b>	<b>6g</b>	3 : 1	nicht durchgeführt	
<b>7c</b>	nicht durchgeführt		<b>6h</b>	6 : 1
<b>7d</b>	<b>6b</b>	3 : 1	<b>6c</b>	2.2 : 1
<b>9a</b>	<b>10b</b>	1 : 3	<b>10c</b>	1 : 3
<b>9d</b>	<b>13b</b> <sup>[22]</sup>	1 : 1.3	<b>13c</b> <sup>[22]</sup>	1 : 1.3

R. R. und C. S. danken der Bayer AG, Leverkusen, für die Unterstützung ihrer Arbeit.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Bruker AM 400 und WM 250; in CDCl<sub>3</sub> mit TMS als internem Standard. – MS: Finnigan MAT MS 70. – Elementaranalysen: Analytische Laboratorien W-5250 Engelskirchen.

Die bisher nicht in der Literatur beschriebenen Verbindungen wurden charakterisiert. Die nicht aufgeführten spektroskopischen Daten sind in Lit.<sup>[24]</sup> enthalten. Die Dioxolane **5a–e**\* und **6a–h** sowie die Ozonide **10b**, **12a–c** und **15b** sind thermisch instabil. Auf Elementaranalysen wurde in diesen Fällen verzichtet.

Als Kühlbäder für die Ozonolysen werden Methanol/Trockeneis (–78 °C), Ether/flüssiger Stickstoff (–116 °C) bzw. Methylcyclohexan/Pentan/flüssiger Stickstoff (–130 °C) verwendet.

Die Ozonolysen werden mit einem Ozongenerator der Fa. Fischer, Bad Godesberg, durchgeführt. Als Ozonolysegefäße werden Kühlfallen in Reagenzglasgröße verwendet. Für die Abfangexperimente (Zugabe gekühlter Reagenzlösungen zu einer tiefgekühlten Lösung eines Primärozonids) werden Kühlfallen mit seitlichem Zusatzgefäß verwendet. Die Arbeitsweise ist beschrieben<sup>[10,25]</sup>. Durch die tiefgekühlte Lösung des Olefins wird ein gekühlter Ozonstrom bis zur Blaufärbung geleitet. Dann wird überschüssiges Ozon durch einen gekühlten N<sub>2</sub>-Strom vertrieben, bis feuchtes KI-Stärke-Papier nicht mehr gebläut wird. Bei den Ozonolysen wird dann auf Raumtemp. erwärmt; bei den Abfangexperimenten wird die Lösung des Abfangreagenzes in das seitliche Zusatzgefäß pipettiert. Man wartet den Temperaturausgleich ab (etwa 5 min) und treibt daraufhin die gekühlte Lösung mit einem Überdruck N<sub>2</sub> in das Hauptgefäß. Danach läßt man auf Raumtemp. erwärmen.

Die dargestellten Sekundär-Ozonide (1,2,4-Trioxolane) und Dioxolane sind unter den angegebenen Bedingungen nicht explosiv. Die gängigen Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit peroxidischen Verbindungen sollten aber beachtet werden<sup>[26]</sup>. Die Ausbeu-

ten an Abfangprodukten sind in einigen Fällen nur gering. Die Carbonyloxide bilden dann oligomere Peroxide, deren Ausbeuten nicht bestimmt werden.

Unter Siedepunkten werden bei den peroxidischen Verbindungen die zu ihrer Umkondensation nötigen Bedingungen verstanden.

**Vorsicht!** Der bei Abfangexperimenten mit schlechten Dipolarophilen entstehende farblose Niederschlag, der aus polymeren Peroxiden besteht, ist im trockenen Zustand explosiv (Schlag, Wärme). Auf Versuche, ihn zu isolieren, sollte verzichtet werden. Vor einer Destillation sollte er abgetrennt werden, z. B. durch Filtration an neutralem Aluminiumoxid.

Das Primär-Ozonid von Ethylvinylether ist explosiv. Auf Ozonolysen dieses Olefins bei sehr tiefen Temperaturen (< –120 °C) in Pentan sollte verzichtet werden.

Das Primär-Ozonid von Keten-diethylacetal ist in hinreichender Verdünnung (200 mg/10 ml Pentan) gefahrlos handhabbar. Höhere Konzentrationen sollten jedoch vermieden werden.

**2a**<sup>[12]</sup>, **7a**<sup>[27]</sup> und **7b**<sup>[21]</sup> wurden nach den Literaturvorschriften hergestellt; **2b** wurde durch Wittig-Reaktion aus Keton **3b**<sup>[28]</sup> gemäß Literaturvorschrift<sup>[12]</sup> hergestellt. Olefin **7c** wurde analog zu seinen Homologen<sup>[21]</sup> durch Umsetzung von 2-Bromorthobuttersäure-triethylester mit Kalium in Benzol gewonnen. Die Abfangreagenzien 3-Methylbenzaldehyd (**9a**)<sup>[29]</sup>, Methylcyclopentan (**4a**)<sup>[30]</sup>, Norbornen (**4b**)<sup>[31]</sup> und 3-Methylcyclopentanon (**9e**)<sup>[31]</sup> wurden gekauft und direkt eingesetzt, Ethylvinylether (**7d**)<sup>[27]</sup> wurde vor der Reaktion frisch destilliert.

Die Ozonolyse von **2a** in Pentan bei verschiedenen Temperaturen (–78 °C, –116 °C) sowie die erhaltenen Produkte sind beschrieben<sup>[10]</sup>.

**1,2-Dioxaspiro[4.4]nonan (5a)**: 40 mg (0.3 mmol) **2a** werden in 5 ml Pentan bei –116 °C wie oben beschrieben ozonisiert. Nach Zugabe einer gekühlten Lösung von 50 mg (0.61 mmol) Methylcyclopentan (**4a**) in 5 ml Pentan erwärmt man auf Raumtemp. Man destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab (Raumtemp., 200 mbar), chromatographiert den Rückstand, ein farbloses Öl, an Kieselgel [Pentan/Ether (10:1)] und erhält 16.1 mg (42%) **5a** als farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.62 (m, 6H), 1.82 (m, 2H), 2.46 (t, *J* = 8.3 Hz, 2H), 4.05 (t, *J* = 8.3 Hz, 2H).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> Ber. 128.0837 Gef. 128.0800 (MS)

**exo-3,4-Dioxatricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan (5b)**: 40 mg (0.3 mmol) **2a** werden in 5 ml Pentan bei –116 °C wie oben beschrieben ozonisiert. Nach Zugabe einer gekühlten Lösung von 28.2 mg (0.3 mmol) Norbornen (**4b**) in 5 ml Pentan läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Nach Abdestillieren des Lösemittels im Rotationsverdampfer (Raumtemp., 200 mbar) wird der Rückstand, ein farbloses Öl, an Kieselgel chromatographiert [Pentan/Ether (20:1)]. Man erhält 8.4 mg (20%) **5b** als farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.08 (m, 3H), 1.53 (m, 2H), 1.77 (m, *J* = 10.4 Hz, 1H), 2.20 (br. s, 1H), 2.38 (br. s, 1H), 2.79 (ps-q, *J* = 7.9 Hz, 1H), 3.58 (dd, *J* = 7.9/6.3 Hz, 1H), 4.13 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 4.23 (ps-t, *J* = 8.8 Hz, 1H).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> Ber. 140.0837 Gef. 140.0817 (MS)

**Versuch der Umsetzung von 1a mit Cyclohexen**: 60 mg (0.52 mmol) Keten-diethylacetal (**7a**) werden in 10 ml Pentan bei –116 °C wie oben beschrieben ozonisiert. Nach Zugabe einer gekühlten Lösung von 41 mg (0.5 mmol) Cyclohexen in 5 ml Pentan läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Nach der üblichen Aufarbeitung findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produktgemisches neben den Peaks von Cyclohexen und Kohlensäure-diethylester (**8**) keine Signale, die die Bildung eines 1,2-Dioxolans anzeigen.

**3-(3-Methylphenyl)-1,2-dioxolan (5c)**: Darstellung und spektroskopische Daten sind beschrieben<sup>[10]</sup>.

*cis*-2,3-Dioxabicyclo[3.3.0]oct-7-en (**5d**): 40 mg (0.3 mmol) **2a** werden in 5 ml Pentan bei  $-116^{\circ}\text{C}$  wie oben beschrieben ozonisiert. Nach Zugabe einer gekühlten Lösung von 40 mg (0.6 mmol) Cyclopentadien (**4d**) in 5 ml Pentan läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Nach Abdestillieren des Lösemittels im Rotationsverdampfer (Raumtemp., 300 mbar) wird der Rückstand, ein farbloses Öl, an Kieselgel chromatographiert [Pentan/Ether (10:1)]. Man erhält 10.8 mg (32%) **5d** als farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.40$  (m,  $J = 18.8$  Hz, 1H), 2.72 (m,  $J = 18.8/8.3$  Hz, 1H), 3.58 (m, 1H), 3.91 (dd,  $J = 8.8/2.5$  Hz, 1H), 4.11 (dd,  $J = 8.8/5.8$  Hz, 1H), 5.40 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 5.75 (m, 1H), 6.10 (m, 1H).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$  Ber. 112.0524 Gef. 112.0532 (MS)

Reaktion von **1a** mit 6,6-Dimethylfulven (**4e**): Darstellung von 6-Isopropyliden-*cis*-2,3-dioxabicyclo[3.3.0]oct-7-en (**5e**): 40 mg (0.3 mmol) **2a** in 5 ml Pentan bei  $-116^{\circ}\text{C}$  wie oben beschrieben ozonisiert. Nach Zugabe einer gekühlten Lösung von 32 mg (0.3 mmol) **4e**<sup>[32]</sup> in 5 ml Pentan erwärmt man auf Raumtemp. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches erkennt man neben den Signalen von Ozonid **15a** und Keton **3b** die Signale des Additionsproduktes **5e** und eines weiteren Adduktes im Verhältnis 2:1. Durch Chromatographie an Kieselgel [Pentan/Ether (20:1)] lassen sich 11.8 mg (26%) **5e** isolieren. Das zweite Addukt zersetzt sich unter allen gewählten Bedingungen. Ein Vergleich mit dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5e\*** (s. u.) zeigt, daß es sich hierbei nicht um das analoge Addukt von **1a** an **4e** handeln kann. —  $^1\text{H-NMR}$  von **5e** (gelbliche Flüssigkeit):  $\delta = 1.78$  (s, 3H), 1.83 (s, 3H), 3.97 (m, 2H), 4.20 (t,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 5.45 (d,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 5.90 (d,  $J = 5.2$  Hz, 1H), 6.68 ( $J = 5.2$  Hz, 1H). — UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 246 nm (3.93).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$  Ber. 152.0837 Gef. 152.0842 (MS)

Stabilität der Primär-Ozonide von Ethylvinylether (**7d**) und von Keten-diethylacetal (**7a**): 70 mg (0.97 mmol) **7d** werden in 10 ml Pentan gelöst und bei  $-116^{\circ}\text{C}$  bis zur Blaufärbung ozonisiert. Nachdem das überschüssige Ozon mit Stickstoff vertrieben worden ist, wird eine gekühlte Lösung von 116 mg (0.97 mmol) 3-Methylbenzaldehyd (**9a**) in 5 ml Pentan/Ether (2:1) zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Produktgemisch im Rotationsverdampfer abdestilliert (Raumtemp., 200 mbar) und sofort  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Man erkennt neben geringen Anteilen Ameisensäure-ethylester die Peaks von 3-Ethoxy-1,2-dioxolan (**6a**)<sup>[2,3a]</sup>, 3-Ethoxy-1,2,4-trioxolan<sup>[2]</sup> und Aldehyd **9a** im Verhältnis 1:1:2, aber kein Abfangprodukt **10a**. Das Primär-Ozonid von **7d** ist bei  $-116^{\circ}\text{C}$  also nicht beständig.

Während der Ozonolyse bei  $-130^{\circ}\text{C}$  ereignete sich eine heftige Explosion. Auf eine Wiederholung dieses Experiments wurde verzichtet.

100 mg (0.86 mmol) **7a** werden in 10 ml Pentan gelöst und bei  $-116^{\circ}\text{C}$  wie oben beschrieben ozonisiert. Nach Zugabe von 107 mg (0.89 mmol) 3-Methylbenzaldehyd (**9a**), gelöst in 5 ml Pentan, erwärmt man auf Raumtemp. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches zeigt neben Spuren des Aldehyds **9a** die Peaks von Kohlen säure-diethylester (**8**) und Ozonid **10a** im Verhältnis von etwa 1:1. Durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) lassen sich 136 mg (95%) **10a** isolieren. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit den Literaturangaben<sup>[10]</sup> überein. Wiederholt man das Experiment bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , so lassen sich neben geringen Anteilen Dioxolan **6d** 35% des Ozonids **10a** nachweisen. Das Primär-Ozonid von **7a** ist bei  $-116^{\circ}\text{C}$  also beständig.

Ozonolyse von Ethylvinylether (**7d**) in Anwesenheit von 3-Pentanon (**9c**): 75 mg (1.04 mmol) **7d** und 87 mg (1.01 mmol) **9c** werden in 10 ml Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wie oben beschrieben ozonisiert. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösemittel im Rotationsver-

dampfer (Raumtemp., 350 mbar) abdestilliert und das Produktgemisch sofort  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Man erkennt, daß neben geringen Anteilen Ameisensäure-ethylester 3,3-Diethyl-1,2,4-trioxolan (**12a**) (s. u.), 3-Ethoxy-1,2-dioxolan<sup>[2,3a]</sup> (**6a**) und 3-Ethoxy-1,2,4-trioxolan<sup>[3a]</sup> im Verhältnis von 17:77:3 vorliegen. Eine Isolierung von **12a** aus diesem Gemisch gelang nicht.

Ozonolyse von Keten-diethylacetal (**7a**) in Pentan: Darstellung von 3,3-Diethoxy-1,2-dioxolan (**6d**): 100 mg (0.86 mmol) **7a** werden in 10 ml Pentan bei  $0^{\circ}\text{C}$  erschöpfend ozonisiert. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Pentans im Rotationsverdampfer (Raumtemp., 250 mbar) wird das Produktgemisch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Man erkennt neben geringen Anteilen polymerer Peroxide die Signale von **6d** und **8** im Verhältnis 1:1. Man filtriert an neutralem Aluminiumoxid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Das Lösemittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand, ein farbloses Öl, i. Vak. in eine Kühlfalle ( $-25^{\circ}\text{C}$ ) umkondensiert. Man erhält 37 mg (59%) **6d** als farblose Flüssigkeit. Der Kohlen säureester **8** läßt sich in einer auf  $-45^{\circ}\text{C}$  gekühlten Kühlfalle auffangen. Ausb. 28 mg (28%). Bei den Ausbeuten ist zu beachten, daß aus 1 mol Keten-acetal 1 mol Kohlen säureester, aber nur 0.5 mol Dioxolan dargestellt werden können. In der Literatur<sup>[13]</sup> wird die analoge Darstellung von 3,3-Dimethoxy-1,2-dioxolan aus Keten-dimethylacetal (Ausb. dort 68%) beschrieben.

**6d**: Farblose Flüssigkeit, Sdp.  $20^{\circ}\text{C}/0.3$  Torr. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.25$  (t,  $J = 8$  Hz, 6H), 2.40 (t,  $J = 6$  Hz, 2H), 3.65 (dq,  $J = 8.9/8.3$  Hz, 2H), 3.69 (dq,  $J = 8.9/8.3$  Hz, 2H), 4.34 (t,  $J = 8$  Hz, 2H).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$  Ber. 162.0892 Gef. 162.0897 (MS)

Kohlensäure-diethylester (**8**):  $^1\text{H-NMR}$ -Daten und IR-Spektrum stimmen mit der käuflichen Verbindung überein<sup>[33]</sup>.

Ozonolyse von Methylketen-diethylacetal (**7b**) in Pentan: Darstellung von *cis/trans*-3,3-Diethoxy-4,5-dimethyl-1,2-dioxolan (**6g**): 92 mg (0.71 mmol) **7b** werden in 10 ml Pentan bei  $-50^{\circ}\text{C}$  erschöpfend ozonisiert. Nach Vertreiben des überschüssigen Ozons erwärmt man auf Raumtemp. und destilliert das Lösemittel im Rotationsverdampfer ab (Raumtemp., 200 mbar). Ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches zeigt, daß neben geringen Anteilen polymerer Peroxide *cis*-**6g**, *trans*-**6g** und **8** im Verhältnis 3:1:4 vorliegen. Man filtriert an neutralem Aluminiumoxid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Nach Abdestillieren des Laufmittels wird der Rückstand in eine Kühlfalle ( $-25^{\circ}\text{C}$ ) umkondensiert: 40.3 mg (60%) **6g** als farblose Flüssigkeit. Eine Trennung der Isomeren gelingt unter den von uns verwendeten Bedingungen nicht. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.02$  (d,  $J = 8.0$  Hz, 3H, *trans*-**6g**), 1.06 (d,  $J = 8.0$  Hz, 3H, *cis*-**6g**), 1.22 (m, 9H), 2.36 (dq,  $J = 15.0/8.0$  Hz, 1H, *trans*-**6g**), 2.77 (pseudo-quint,  $J = 8.0$  Hz, 1H, *cis*-**6g**), 3.63 (2 dq,  $J = 14.0/8.0$  Hz, 4H), 4.13 (dq,  $J = 14.0/8.0$  Hz, 1H, *trans*-**6g**), 4.66 (pseudo-quint,  $J = 8.0$  Hz, 1H, *cis*-**6g**).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4$  Ber. 190.1205 Gef. 190.1186 (MS)

4-Ethylidendispiro[2.1.2.2]-nonan (**2b**): In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Rückflußkühler wird unter Stickstoff aus 6.76 g (18.22 mmol) käuflichem Ethyltriphenylphosphoniumbromid<sup>[29]</sup> und 2.01 g (18.22 mmol) käuflichem Natrium-*tert*-pentylat<sup>[30]</sup> in 30 ml Diisopropylether das Wittigreagenz dargestellt. Dazu tropft man 1.24 g (9.11 mmol) **3b**<sup>[28]</sup> und erhitzt 24 h unter Rückfluß. Nach vorsichtiger Hydrolyse mit Eis/Wasser-Mischung wird mehrfach mit Pentan extrahiert. Das Pentan und der Diisopropylether werden vorsichtig im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert [Pentan/Ether (100:1)]. Man erhält 675 mg (50%) **2b** als farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.61$  (m, 2H),

0.68 (m, 2H), 0.73 (m, 2H), 1.33 (m, 2H), 1.47 (d,  $J = 8.3$  Hz, 3H), 1.72 (m, 4H), 4.54 (q,  $J = 8.3$  Hz, 1H).

$C_{11}H_{16}$  Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 88.87 H 10.73  
Molmasse Ber. 148.1252 Gef. 148.1246(MS)

*Ozonolyse von 2b in Pentan:* 45 mg (0.3 mmol) **2b** werden in 5 ml Pentan gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  erschöpfend ozonisiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches aufgenommen. Es zeigt die Peaks von Keton **3b** und Ozonid **15b** im Verhältnis 6:1, aber keine Signale, die die Bildung eines 1,2-Dioxolans anzeigen. Durch Chromatographie an Kieselgel [Pentan/Ether (100:1)] lassen sich 30.2 mg **3b** (69%) sowie 8.2 mg (14%) **15b** isolieren.

*Trioxaspiroverbindung 15b:* Farbloses Öl, nicht unzersetzt destillierbar. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.33\text{--}0.60$  (m, 4H), 0.87 (m, 3H), 1.07 (m, 1H), 1.25 (d,  $J = 6.3$  Hz, 3H), 1.50–1.68 (m, 1H), 1.78 (m, 2H), 1.95 (m, 1H), 5.00 (q,  $J = 6.3$  Hz, 1H).

$C_{11}H_{16}O_3$  Ber. 196.1099 Gef. 196.1082 (MS)

*Trispiro[2.1.2.2]nonan-4-on (3b):* Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit einer gemäß Literaturvorschrift dargestellten Probe überein<sup>[27]</sup>.

*Reaktion von 1b mit 6,6-Dimethylfulven (4e):* Darstellung von 1,1,4-Trimethyl-2,3-dioxaspiro[4.4]nona-6,8-dien (**5e\***): 45 mg (0.3 mmol) **2b** werden in 5 ml Pentan bei  $-116^\circ\text{C}$  wie oben beschrieben ozonisiert. Nach Zugabe einer gekühlten Lösung von 32 mg (0.3 mmol) **4e** in 5 ml Pentan wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung zeigt ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches neben den Signalen von **5e\*** keine Signale, die einem zu **5e** analogen Additionsprodukt an **4e** entsprechen. Nach Chromatographie an Kieselgel [Pentan/Ether (20:1)] erhält man 11.5 mg (23%) **5e\*** als gelbliche Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.08$  (d,  $J = 6.3$  Hz, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 4.83 (q,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 6.10 (m, 1H), 6.33 (m, 2H), 6.45 (m, 1H). — UV ( $n$ -Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 257 nm (3.42).

$C_{10}H_{14}O_2$  Ber. 166.0993 Gef. 166.1009 (MS)

*Versuche der Umsetzung von 1b mit 2a und 4a–d:* 45 mg (0.3 mmol) **2b** werden in 5 ml Pentan bei  $-116^\circ\text{C}$  wie oben beschrieben ozonisiert. Nach Zugabe einer gekühlten Lösung von 25 mg (0.3 mmol) Methylencyclopentan (**4a**) in 5 ml Pentan läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Nach der üblichen Aufarbeitung wird ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches aufgenommen, das die Signale von **3b**, **4a** und Ozonid **15b**, aber keine Peaks, die die Bildung eines 1,2-Dioxolans anzeigen, enthält.

Versuche mit **2a**, Norbornen (**4b**), 3-Methylstyrol (**4c**) und Cyclopentadien (**4d**) als Abfangreagenzien ergeben das gleiche Resultat.

*2-Bromorthobuttersäure-triethylester:* Darstellung nach Literaturvorschrift für das höhere Homologe<sup>[21]</sup>. Statt  $\text{CCl}_4$  wurde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösemittel verwendet. Ausb. 66%, farblose Flüssigkeit, Sdp.  $72^\circ\text{C}/4$  Torr. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.06$  (t,  $J = 8.3$  Hz, 3H), 1.21 (t,  $J = 8.3$  Hz, 9H), 1.79 (ddt,  $J = 14.5/10.4/8.3$  Hz, 1H), 2.04 (ddt,  $J = 10.4/8.3/3$  Hz, 1H), 3.66 (2 dq,  $J = 10.4/8.3$  Hz, 6H), 3.94 (dd,  $J = 14.5/3$  Hz, 1H).

$C_{10}H_{21}BrO_3$  (269.2) Ber. C 44.62 H 7.86 Gef. C 44.54 H 7.80  
Molmasse 224(MS, [M –  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ])

*Ethylketen-diethylacetal (7c):* Darstellung gemäß Literaturvorschrift für das niedere Homologe<sup>[21]</sup>. Ausb. 45%, farblose Flüssigkeit, Sdp.  $88^\circ\text{C}/100$  Torr. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.85$  (t,  $J = 8.3$  Hz, 3H), 1.15 und 1.18 (2 t,  $J = 8.3$  Hz, 6H), 1.92 (quint,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 3.57 (t,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 3.62 (q,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 3.79 (q,  $J = 8.3$  Hz, 2H).

$C_8H_{16}O_2$  (144.1) Ber. C 66.63 H 11.18 Gef. C 66.37 H 11.05  
Molmasse Ber. 144.1150 Gef. 144.1135(MS)

*Ozonolyse von 7c in Pentan:* Darstellung von *cis/trans*-3,3-Diethoxy-4,5-diethyl-1,2-dioxolan (**6h**): 112 mg (0.78 mmol) **7c** werden in 10 ml Pentan gelöst und bei  $-70^\circ\text{C}$  erschöpfend ozonisiert. Nach Vertreiben des überschüssigen Ozons wird auf Raumtemp. erwärmt und das Pentan im Rotationsverdampfer vorsichtig abdestilliert. Ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches zeigt, daß *cis*-**6h**, *trans*-**6h** und **8** im Verhältnis 6:1:8 vorliegen. Nach Filtration an neutralem Aluminiumoxid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wird das Lösemittel im Rotationsverdampfer vorsichtig abdestilliert und i. Vak. in eine auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlte Kühlfalle umkondensiert. Man erhält 36.4 mg (43%) **6h** als farbloses Öl. Eine Trennung der Isomeren gelingt unter den von uns verwendeten Bedingungen nicht. Farblose Flüssigkeit, Sdp.  $30^\circ\text{C}/0.05$  Torr. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.98$  (2 t,  $J = 7$  Hz, 6H), 1.24 (2 t,  $J = 7.5$  Hz, 6H), 1.5 (br. m, 4H), 2.32 (ps-q,  $J = 7.1$  Hz, 1H, *trans*-**6h**), 2.82 (ps-t,  $J = 7.1$  Hz, 1H, *cis*-**6h**), 3.60 (m, 4H), 4.13 (m, 1H, *trans*-**6h**), 4.21 (m, 1H, *cis*-**6h**). Die Zuordnung der Signale zu den Isomeren gelingt durch ein Differenz-NOE-NMR-Spektrum.

$C_{11}H_{22}O_4$  Ber. 218.1518 Gef. 218.1509 (MS)

*Versuch der Umsetzung von 1c mit Methylencyclopentan (4a) und mit 4c:* 70 mg (0.49 mmol) Ethylketen-diethylacetal (**7c**) werden in 10 ml Pentan bei  $-116^\circ\text{C}$  wie oben beschrieben ozonisiert. Nach Zugabe einer gekühlten Lösung von 40 mg (0.49 mmol) **4a** in 5 ml Pentan wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches aufgenommen, das die Signale von Kohlensäure-diethylester (**8**) und **4a** enthält, aber keine Peaks, die die Bildung eines 1,2-Dioxolans anzeigen.

Ein analoges Experiment mit 3-Methylstyrol (**4c**) als Abfangreagenz verläuft ebenfalls negativ.

*Darstellung der Dioxolane 6a–c und 6e/f sowie der Ozonide 10–14:* Die Darstellung erfolgt stets nach dem gleichen Schema. Auf die jeweilige Beschreibung wird deshalb verzichtet. Es werden nur die zur Isolierung notwendigen Operationen, die Ausbeuten sowie die spektroskopischen Daten angegeben.

*Allgemeine Vorschrift:* 1 mmol des entsprechenden Ketenacetals wird in 10 ml Pentan gelöst und bei  $-116^\circ\text{C}$  erschöpfend ozonisiert. Nach Zugabe einer gekühlten Lösung<sup>[23]</sup> von 1 mmol Abfangreagenz (Olefin oder Carbonylverbindung) in 5 ml Pentan (**7a**, **7d**, **9d**, **9e**) oder Pentan/Ether (2:1) (**9a**, **9b**, **9c**) läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Das Lösemittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert; anschließend erfolgen die zur Isolierung der Produkte notwendigen Schritte.

*3-Ethoxy-1,2-dioxolan (6a):* Addition von **1a** an **7d**. Isolierung durch Umkondensieren i. Vak., Ausb. 75%. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Literaturangaben überein<sup>[3a]</sup>.

*cis/trans*-3-Ethoxy-5-methyl-1,2-dioxolan (**6b**): Addition von **1b** an **7d**. Abweichend vom allgemeinen Schema wird der Enolether **7d** in vierfachem Überschuß zugegeben. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel [Pentan/Ether (10:1)] und anschließendes Umkondensieren i. Vak. Eine Trennung der *cis/trans*-Isomeren (3:1) gelang nicht. Die Zuordnung erfolgt aufgrund eines Analogieschlusses zu **6c**. Ausb. 50%. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.25$  (t,  $J = 8.3$  Hz, 3H), 1.27 (d,  $J = 6.3$  Hz, 3H, *cis*-**6b**), 1.37 (d,  $J = 6.3$  Hz, 3H, *trans*-**6b**), 2.15 (m, 1H, *trans*-**6b**), 2.38 (m, 1H, *cis*-**6b**), 2.72 (ddd, 1H, *cis*-**6b**), 2.90 (quint, 1H, *trans*-**6b**), 3.50 (m, 1H), 3.83 (m, 1H), 4.25 (m, 1H, *trans*-**6b**), 4.58 (m, 1H, *cis*-**6b**), 5.30 (dd,  $J = 6.3$  Hz, 1H).

$C_8H_{12}O_3$  Ber. 132.0786 Gef. 132.0786 (MS)

*cis/trans*-3-Ethoxy-5-ethyl-1,2-dioxolan (**6c**): Addition von **1c** an **7d**. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und mehrfaches Umkondensieren i. Vak., Ausb. 15%. Die Trennung der

*cis/trans*-Isomeren (*cis*-**6c**:*trans*-**6c** = 2.2:1) gelang nicht. Die Zuordnung erfolgt durch Entkopplungsexperimente. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.95 (2 t, *J* = 8 Hz, 3H), 1.23 (2 t, *J* = 8 Hz, 3H), 1.5 (br. m, 1H), 1.7 (br. m, 1H), 2.16 (m, 1H, *trans*-**6c**), 2.38 (m, 1H, *cis*-**6c**), 2.66 (ddd, 1H, *J* = 12.6/7/1.1 Hz, *cis*-**6c**), 2.84 (m, 1H, *trans*-**6c**), 3.58 (dq, *J* = 9.4/8 Hz, 1H), 3.83 (dq, *J* = 9.4/8 Hz, 1H); 4.12 (m, 1H, *trans*-**6c**), 4.30 (m, 1H, *cis*-**6c**), 5.27 (dd, *J* = 8/1.1 Hz, 1H).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> Ber. 146.0943 Gef. 146.0918 (MS)

*3,3*-Diethoxy-5-methyl-1,2-dioxolan (**6e**): Addition von **1b** and **7a**. Isolierung durch Filtration an neutralem Aluminiumoxid (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und anschließende Umkondensation i. Vak. Ausb. 35%. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 25°C/0.1 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.25 (2 t, *J* = 8 Hz, 6H), 1.31 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 2.24 (dd, *J* = 12.5/8.3 Hz, 1H), 2.69 (dd, *J* = 12.5/6.8 Hz, 1H), 3.65 (m, 4H), 4.16 (m, 1H).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> Ber. 176.1049 Gef. 176.1022 (MS)

*3,3*-Diethoxy-5-ethyl-1,2-dioxolan (**6f**): Addition von **1c** an **7a**. Isolierung durch Filtration an neutralem Aluminiumoxid (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und anschließende Umkondensation i. Vak. Ausb. 30%. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 40°C/0.15 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.25 (2 t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 1.7 (br. m, 2H), 2.24 (dd, *J* = 12.5/8.3 Hz, 1H), 2.67 (dd, *J* = 12.5/6.8 Hz, 1H), 3.67 (m, 4H), 4.45 (m, 1H).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> Ber. 190.1205 Gef. 190.1190 (MS)

*3*-(3-Methylphenyl)-1,2,4-trioxolan (**10a**): Addition von **1a** an **9a**. Isolierung siehe oben. Ausb. 95%. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturangaben<sup>[10]</sup> überein.

*3*-Methyl-5-(3-methylphenyl)-1,2,4-trioxolan (**10b**): Addition von **1b** and **9a**. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Die Trennung der Isomeren gelang nicht. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale zu den Isomeren erfolgt aufgrund der Regeln für die NMR-Spektren von Ozoniden<sup>[8,22]</sup>. Ausb. 80%, farbloses, nicht unzersetzt destillierbares Öl. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.52 (d, *J* = 5 Hz, 3H, *trans*-**10b**), 1.56 (d, *J* = 5 Hz, 3H, *cis*-**10b**), 2.38 (s, 3H), 5.60 (q, *J* = 5 Hz, 1H), 6.03 (s, 1H, *trans*-**10b**), 6.08 (s, 1H, *cis*-**10b**), 7.28 (m, 4H).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> Ber. 180.0786 Gef. 180.0778 (MS)

*3*-Ethyl-5-(3-methylphenyl)-1,2,4-trioxolan (**10c**): Addition von **1c** an **9a**. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (2:1)]. Die Trennung der Isomeren gelang nicht. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale zu den Isomeren erfolgt nach den Regeln für die NMR-Spektren von Ozoniden<sup>[8,22]</sup>. Ausb. 60%, farbloses, nicht unzersetzt destillierbares Öl. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.05 (t, *J* = 8.3 Hz, 3H, *cis*-**10c**), 1.07 (t, *J* = 8.3 Hz, 3H, *trans*-**10c**), 1.86 (m, 2H), 2.38 (s, 3H), 5.38 (t, *J* = 5 Hz, 1H, *cis*-**10c**), 5.44 (t, *J* = 5 Hz, 1H, *trans*-**10c**), 6.00 (s, 1H, *trans*-**10c**), 6.06 (s, 1H, *cis*-**10c**), 7.28 (m, 4H).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (194.2) Ber. C 68.02 H 7.26 Gef. C 67.90 H 7.25  
Molmasse Ber. 194.0943 Gef. 194.0929 (MS)

*1,2,4*-Trioxaspiro[4.5]decan (**11a**): Addition von **1a** an **9b**. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Ausb. 90%. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturangaben überein<sup>[14]</sup>.

*3*-Methyl-1,2,4-trioxaspiro[4.5]decan (**11b**): Addition von **1b** an **9b**. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Ausb. 65%. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturangaben überein<sup>[34]</sup>.

*3*-Ethyl-1,2,4-trioxaspiro[4.5]decan (**11c**): Addition von **1c** an **9b**. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan (1:1)]. Ausb. 65%, farbloses Öl, nicht unzersetzt destillierbar. —

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.20 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.3–2.0 (br. m, 12H), 5.23 (t, *J* = 5.2 Hz, 1H).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (172.2) Ber. C 62.77 H 9.36 Gef. C 62.94 H 9.23  
Molmasse Ber. 172.1099 Gef. 172.1068 (MS)

*3,3*-Diethyl-1,2,4-trioxolan (**12a**): Addition von **1a** an **9c**. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und anschließende Umkondensation i. Vak., Ausb. 43%, farblose Flüssigkeit, Sdp. 20°C/55 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.95 (t, *J* = 8 Hz, 6H), 1.73 (2 dq, *J* = 14.0/8.0 Hz, 4H), 5.07 (s, 2H).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> Ber. 103.0395 Gef. 103.0407 (MS, [M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>])

*3,3*-Diethyl-5-methyl-1,2,4-trioxolan (**12b**): Addition von **1b** an **9c**. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und anschließende Umkondensation i. Vak., Ausb. 23%, farbloses Öl, Sdp. 25°C/40 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.98 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H), 1.47 (d, *J* = 5 Hz, 3H), 1.81 (2 dq, *J* = 14/7.5 Hz, 4H), 5.28 (q, *J* = 5 Hz, 1H).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> Ber. 146.0943 Gef. 146.0904 (MS)

*3,3,5*-Triethyl-1,2,4-trioxolan (**12c**): Addition von **1c** an **9c**. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (1:1)] und anschließende Umkondensation i. Vak., Ausb. 30%, farbloses Öl, Sdp. 25°C/20 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.95 (3 t, *J* = 8.0 Hz, 9H), 1.74 (m, 6H), 5.10 (t, *J* = 5.2 Hz, 1H).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Ber. 160.1099 Gef. 160.1096 (MS)

*3-tert*-Butyl-1,2,4-trioxolan (**13a**): Addition von **1a** an **9d**. Isolierung durch Umkondensation i. Vak., Ausb. 90%. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturangaben überein<sup>[35]</sup>.

*3-tert*-Butyl-5-methyl-1,2,4-trioxolan (**13b**): Addition von **1b** an **9d**. Isolierung durch Umkondensation i. Vak., Ausb. 63%. Es wird *cis*-**13b**:*trans*-**13b** im Verhältnis 1:1.3 gebildet. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturangaben überein<sup>[22]</sup>.

*3-tert*-Butyl-5-ethyl-1,2,4-trioxolan (**13c**): Addition von **1c** an **9d**. Isolierung durch Umkondensation i. Vak., Ausb. 50%. Es wird *cis*-**13c**:*trans*-**13c** im Verhältnis 1:1.3 gebildet. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmen mit den Literaturangaben überein<sup>[22]</sup>.

*7*-Methyl-1,2,4-trioxaspiro[4.4]nonan (**14a**): Addition von **1a** an **9e**. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan (1:1)]. Ausb. 30%. Die Trennung der Diastereomeren (Methylgruppe *syn* bzw. *anti* zur Peroxidbrücke des Trioxolanrings, Verhältnis der Diastereomeren etwa 1.5:1) gelingt unter den verwendeten Bedingungen nicht. Farbloses Öl, Sdp. 25°C/30 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.03 (2 d, *J* = 8 Hz, 3H), 1.18 (m, 1H), 1.4 (br. m, 1H), 1.8–2.3 (br. m, 5H), 5.02 (2 s, 1H), 5.17 (2 s, 1H).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (144.2) Ber. C 58.31 H 8.39 Gef. C 58.05 H 8.24  
Molmasse Ber. 144.0786 Gef. 144.0775 (MS)

*3,7*-Dimethyl-1,2,4-trioxaspiro[4.4]nonan (**14b**): Addition von **1b** an **9e**. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel [Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1)] und anschließende Umkondensation i. Vak., Ausb. 18%. Die Trennung der verschiedenen Diastereomeren gelang nicht. Farbloses Öl, Sdp. 20°C/35 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.01 (m, 3H), 1.18 (m, 1H), 1.39 (d, *J* = 5 Hz, 3H), 1.49 (m, 1H), 1.8–2.3 (br. m, 5H), 5.23–5.28 (2 m, 1H).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (158.2) Ber. C 60.74 H 8.86 Gef. C 60.82 H 8.82  
Molmasse Ber. 158.0943 Gef. 158.0927 (MS)

*3*-Ethyl-7-methyl-1,2,4-trioxaspiro[4.4]nonan (**14c**): Addition von **1c** an **9e**. Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel [Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1)] und anschließende Umkondensation i. Vak., Ausb. 20%. Die Trennung der verschiedenen Diastereomeren gelang

nicht. Farbloses Öl, Sdp. 20°C/25 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.98 (4 t, J = 8 Hz, 3H), 1.1–2.3 (br. m, 12H), 5.13/5.26 (4 t, J = 4 Hz, 1H).  
C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (172.2) Ber. C 62.77 H 9.36 Gef. C 62.66 H 9.25  
Molmasse Ber. 172.1099 Gef. 172.1074 (MS)

**Ozonolyse von 7a in [D<sub>4</sub>]Methanol**<sup>[16]</sup>: 20 mg (0.17 mmol) **7a** werden in 0.5 ml CD<sub>3</sub>OD gelöst und bei –60°C erschöpfend ozonisiert. Das Produktgemisch wird sofort <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Man findet die Signale von Kohlensäure-diethylester (**8**) und (Trideuteriomethoxy)methyldeuterioperoxid (**16a**)<sup>[36]</sup> im Verhältnis 1:1, aber keine Signale, die Formaldehyd oder einem diethoxysubstituierten Etherhydroperoxid zugeordnet werden können.

**Ozonolyse von 7b in [D<sub>4</sub>]Methanol**<sup>[16]</sup>: 20 mg (0.15 mmol) **7b** werden in 0.5 ml CD<sub>3</sub>OD gelöst und bei –60°C erschöpfend ozonisiert. Das Produktgemisch wird sofort <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Man findet neben Alkoholyseprodukten des Ketenacetals die Signale von Kohlensäure-diethylester (**8**) und 1-(Trideuteriomethoxy)ethyldeuterioperoxid (**16b**)<sup>[36]</sup> im Verhältnis 1:1 sowie Spuren (<5%) Acetaldehyd, aber keine Signale, die eindeutig einem diethoxysubstituierten Etherhydroperoxid zugeordnet werden können.

**Ozonolyse von 7c in [D<sub>4</sub>]Methanol**: 20 mg (0.14 mmol) **7c** werden in 0.5 ml CD<sub>3</sub>OD gelöst und bei –60°C erschöpfend ozonisiert. Das Produktgemisch wird sofort <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Man findet neben Alkoholyseprodukten des Ketenacetals die Signale von Kohlensäure-diethylester (**8**) und 1-(Trideuteriomethoxy)propyldeuterioperoxid (**16c**)<sup>[36]</sup> im Verhältnis 1:1 sowie Spuren (<5%) Propionaldehyd, aber keine Signale, die eindeutig einem diethoxysubstituierten Etherhydroperoxid zugeordnet werden können.

**Ozonolyse von 2a in [D<sub>4</sub>]Methanol**<sup>[10]</sup>: 20 mg (0.15 mmol) **2a** werden in 0.5 ml CD<sub>3</sub>OD gelöst und bei –78°C erschöpfend ozonisiert. Das Reaktionsgemisch wird sofort <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Man erkennt neben den Signalen von Keton **3b** und (Trideuteriomethoxy)methyldeuterioperoxid (**16a**)<sup>[36]</sup> keine Signale, die Formaldehyd oder dem entsprechenden Ketoetherhydroperoxid zugeordnet werden können.

**Ozonolyse von 2b in [D<sub>4</sub>]Methanol**: 20 mg (0.14 mmol) **2b** werden in 0.5 ml CD<sub>3</sub>OD gelöst und bei –78°C erschöpfend ozonisiert. Das Reaktionsgemisch wird sofort <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Man erkennt neben den Signalen von Keton **3b** und 1-(Trideuteriomethoxy)ethyldeuterioperoxid (**16b**)<sup>[36]</sup> keine Signale, die Acetaldehyd oder dem entsprechenden Ketoetherhydroperoxid zugeordnet werden können.

**Durchführung der Konkurrenzexperimente und Aufstellung der Reaktivitätsreihen der Dipolarophile**: Die Arbeitsweise wird an einem repräsentativen Beispiel beschrieben: 81 mg (0.70 mmol) **7a** werden in 10 ml Pentan gelöst und bei –116°C erschöpfend ozonisiert. Nach Vertreiben des überschüssigen Ozons wird eine gekühlte Lösung von 121 mg (1.03 mmol) **7a** und 103 mg (1.05 mmol) Cyclohexanon (**9b**) in 5 ml Ether/Pentan (1:3) zugegeben. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, destilliert das Lösemittel im Rotationsverdampfer vorsichtig ab und untersucht das Produktgemisch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch: Produktverhältnis **11a**:**6d** = 2.7:1.

Zu Tab. 1: Bei den mit [a] gekennzeichneten Experimenten wird das Produktgemisch vor der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Auswertung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und an neutralem Aluminiumoxid filtriert. Anschließend wird das Lösemittel im Rotationsverdampfer vorsichtig abdestilliert. Diese zusätzliche Maßnahme ist nötig, um polymere Peroxide abzutrennen, deren Signale in diesen Fällen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine genaue Auswertung der Integration ver-

hindern. Eine signifikante Veränderung des Verhältnisses der Abfangprodukte wird durch vorsichtige Arbeitsweise verhindert, d.h. der einzustellende Druck muß beim Abdestillieren des Lösemittels unter Berücksichtigung der Flüchtigkeit des am leichtesten flüchtigen Abfangproduktes gewählt werden.

- [1] R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 765–771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 745–752; P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry*, Acad. Press, New York, Bd. 1, **1978**, Bd. 2, **1982**; R. L. Kuczkowski in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: E. Padwa), Wiley Interscience, New York, **1984**, Bd. 2, S. 197–273.
- [2] Zusammenfassungen in W. H. Bunelle, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 335–362; R. L. Kuczkowski in *Advances in Oxygenated Processes* (Hrsg.: A. L. Baumstark), JAI Press, Greenwich, Bd. 3, **1991**, S. 1–42.
- [3] [3a] H. Keul, R. L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 5370–5371; H. Keul, H.-S. Choi, R. L. Kuczkowski, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3365–3371, — [3b] B. J. Wojciechowski, W. H. Pearson, R. L. Kuczkowski, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 115–121.
- [4] R. M. Murray, M. M. Morgan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 684–687.
- [5] [5a] M. Mori, M. Nojima, S. Kusabayashi, K. J. McCullough, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1550–1552. — [5b] M. Mori, T. Sugiyama, M. Nojima, S. Kusabayashi, K. J. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6884–6885. — [5c] M. Mori, T. Tabuchi, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1649–1652.
- [6] Zusammenfassung in W. Sander, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 362–372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 344–354.
- [7] Y.-P. Lee, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 4851–4857.
- [8] T. Tabuchi, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 625–627.
- [9] R. W. Murray, M. M. Morgan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6123–6127.
- [10] R. Reiser, R.-G. Seeboth, C. Süling, G. Wagner, J. Wang, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 191–195.
- [11] [11a] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717–2720. — [11b] K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 361–369, und hierin zitierte Literatur.
- [12] J.-M. Conia, J.-C. Limasset, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 1936–1938.
- [13] B. J. Wojciechowski, C.-Y. Chiang, R. L. Kuczkowski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1120–1122.
- [14] D. R. Kerur, D. G. M. Diaper, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 588–592.
- [15] K. Griesbaum, P. Krieger-Beck, J. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 391–396.
- [16] Analoge Untersuchungen der Keten-dimethylacetale s. K. R. Kopecky, J. Molina, R. Rico, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 2234–2243.
- [17] M. Casey, A. J. Culshaw, *Synlett* **1992**, *3*, 214–216.
- [18] A. Padwa, F. Nobs, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 93–96; D. N. Dhar, R. Ragunathan, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1585–1590.
- [19] D. Cremer, T. Schmidt, W. Sander, P. Bischof, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2515–2522.
- [20] W. Adam, W. Haas, G. Sieker, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5020–5022; W. Adam, H. Dürr, W. Haas, B. Lohray, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 85–87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 101–103.
- [21] P. M. Walters, S. M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1482–1484; S. M. McElvain, R. E. Kent, C. L. Stevens, *ibid.* **1946**, *68*, 1922–1925.
- [22] R. W. Murray, R. D. Youssefeyeh, P. M. Story, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2429–2435.
- [23] D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7199–7205; M. J. S. Dewar, J. C. Hwang, D. R. Kuhn, *ibid.* **1991**, *113*, 735–741.
- [24] R. Reiser, Dissertation, Universität (TH) Karlsruhe, **1992**; C. Süling, Dissertation, Universität (TH) Karlsruhe, **1992**.
- [25] P. S. Bailey, T. P. Carter, Jr., C. M. Fischer, J. A. Thompson, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 1278–1283.
- [26] M. Dankowski, G. Prescher, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, **1988**, Bd. E13, S. 48–57.
- [27] P. J. Johnson, H. M. Barnes, S. M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 964–972.
- [28] P. Lriverend, J.-M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 116–120.
- [29] Fa. Merck, W-6100 Darmstadt.



- <sup>[30]</sup> Fa. Fluka Feinchemikalien GmbH, W-7911 Neu-Ulm.  
<sup>[31]</sup> Fa. Aldrich GmbH & Co. KG, W-7924 Steinheim.  
<sup>[32]</sup> D. Craig, J. J. Shipman, J. Kiehl, F. Widmer, R. Fowler, A. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4573–4575; J. Thiele, H. Balhorn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1908**, *348*, 5–15.  
<sup>[33]</sup> Fa. Riedel-de Haën, W-3016 Seelze 1.  
<sup>[34]</sup> D. R. Kerur, D. G. M. Diaper, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 3110–3113.  
<sup>[35]</sup> R. W. Murray, G. J. Williams, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1891–1895.  
<sup>[36]</sup> J. Renard, S. Fliszár, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 3333–3343.
- [153/92]
- CAS-Registry-Nummern
- 1a:** 78894-19-6 / **1b:** 68941-70-8 / **1c:** 142722-13-2 / **2a:** 16609-27-1 / **2b:** 142743-57-5 / **3b:** 1004-54-2 / **4a:** 1528-30-9 / **4b:** 498-66-8 / **4d:** 542-92-7 / **4e:** 2175-91-9 / **5\*:** 142721-94-6 / **5a:** 41561-18-6 / (*exo*)-**5b:** 142721-87-7 / **5c:** 136847-63-7 / (*cis*)-**5d:** 142721-88-8 / (*cis*)-**5e:** 142721-89-9 / **6a:** 97674-27-6 / (*cis*)-**6b:** 142721-98-0 / (*trans*)-**6b:** 142721-99-1 / (*cis*)-**6c:** 142722-00-7 / (*trans*)-**6c:** 142722-01-8 / **6d:** 142721-90-2 / **6e:** 142722-02-9 / **6f:** 142722-03-0 / (*cis*)-**6g:** 142721-91-3 / (*trans*)-**6g:** 142721-92-4 / (*cis*)-**6h:** 142721-96-8 / (*trans*)-**6h:** 142721-97-9 / **7a:** 2678-54-8 / **7b:** 21504-43-8 / **7c:** 142721-95-7 / **7d:** 109-92-2 / **8:** 105-58-8 / **9a:** 620-23-5 / **9b:** 108-94-1 / **9c:** 96-22-0 / **9d:** 630-19-3 / **9e:** 1757-42-2 / **10a:** 136847-64-8 / (*cis*)-**10b:** 142722-14-3 / (*trans*)-**10b:** 142743-58-6 / (*cis*)-**10c:** 142743-59-7 / (*trans*)-**10c:** 142722-15-4 / **11a:** 177-12-8 / **11b:** 40460-29-5 / **11c:** 142722-04-1 / **12a:** 142722-05-2 / **12b:** 142722-06-3 / **12c:** 142722-07-4 / **13a:** 18963-63-8 / (*cis*)-**13b:** 16187-08-9 / (*trans*)-**13b:** 16187-07-8 / (*cis*)-**13c:** 16187-10-3 / (*trans*)-**13c:** 16187-09-0 / (*cis*)-**14a:** 142722-08-5 / (*trans*)-**14a:** 142722-16-5 / **14b:** 142722-09-6 / **14c:** 142722-10-9 / **15b:** 142721-93-5 / **16a:** 142722-11-0 / **16b:** 131251-02-0 / **16c:** 142722-12-1 / Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>Et · Br<sup>-</sup>: 1530-32-1 / EtCHBrC(OEt)<sub>3</sub>: 42216-97-7 / 3-Ethoxy-1,2,4-trioxolan: 90150-47-3