

lyethylen und von 12% in Pentan. Als Nebenprodukte wurden das Epoxid **6b** sowie die Spaltprodukte Bromacetylchlorid und Bromessigsäure erhalten. Versuche zur Trennung der isomeren Ozonide waren erfolglos. In CDCl_3 zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isomeren mit dem geringeren Anteil ein AB-Quartett und das des anderen Isomeren ein Singulett für die CH_2 -Gruppen. Das IR-Spektrum zeigte keine Carbonylbande. Die Reduktion mit Dimethylsulfid in Gegenwart von CH_3OD lieferte erwartungsgemäß Bromessigsäure-methylester.

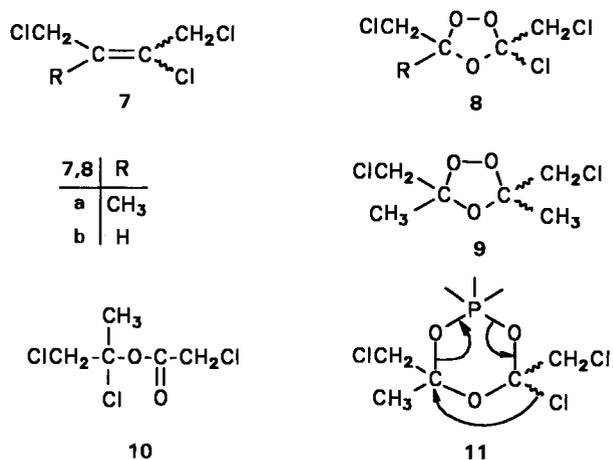
Die Ozonolyse eines 3:2-Gemisches von *cis*- und *trans*-1,2,4-Trichlor-3-methyl-2-buten (**7a**) in Pentan lieferte ein Rohprodukt, in welchem ein 1:2-Gemisch der Stereoisomeren von **8a** sowie ein Gemisch der Stereoisomeren von **9** vorlagen. Die molaren Verhältnisse konnten nicht ermittelt werden, da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale von **9** mit denen von oligomeren Peroxiden überlagern. Versuche, die Isomeren von **8a** chromatographisch zu trennen, mißlangen, da offenbar an dem Adsorbens Zersetzung eintrat. Das Rohprodukt wurde deshalb destilliert, wobei ein Gemisch bestehend aus *cis*-**8a** (48%), *trans*-**8a** (48%) sowie *cis*- und *trans*-**9** (zusammen 4%) erhalten wurde.

Die Strukturzuordnungen für die Ozonide **8a** beruhen auf folgenden Beobachtungen: Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 zeigte für ein Isomer zwei AB-Quartetts, für das andere Isomer dagegen nur ein AB-Quartett sowie ein Singulett für die CH_2 -Gruppen. Eine stereochemische Zuordnung war allerdings auf dieser Basis nicht möglich. Die Reduktion von **8a** mit Dimethylsulfid in Gegenwart von CH_3OD ergab Chloraceton, Chloressigsäure und Chloressigsäure-methylester im molaren Verhältnis von ca. 2.3:1.3:1. Die Reduktion von **8a** mit Triphenylphosphan dagegen lieferte Chloraceton, Chloracetylchlorid und **10** im molaren Verhältnis von ca. 1:1:2. Ester **10** wurde in einer Ausbeute von 33% isoliert und aufgrund der Identität der ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie der GC- und MS-Daten mit denen der authentisch hergestellten Substanz identifiziert^[9]. Die Bildung des a priori unerwarteten Reduktionsproduktes **10** kann so erklärt werden, daß sich das Triphenylphosphan in die Peroxidbindung von **8a** einschleibt unter Bildung des substituierten 1,3,5,2-Trioxaphosphorinans **11**. Dessen nachfolgende Ringöffnung im Sinne der eingezeichneten Pfeile unter Ausbildung einer $\text{P}=\text{O}$ -Bindung als treibende Kraft und unter 1,3-Wanderung des Chlorsubstituenten würde dann **10** und Triphenylphosphanoxyl liefern. Abnormale Produkte aus der Reduktion mit Triphenylphosphan wurden bisher nur bei der Reduktion von cyansubstituierten Ozoniden beobachtet^[10].

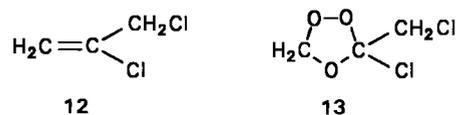
Wie nachstehend beschrieben, zerfiel Ozonid **8a** in Substanz bei Raumtemperatur. Die Ozonide **9** dagegen blieben erhalten und konnten aus dem Gemisch der Zersetzungsprodukte von **8a** chromatographisch isoliert werden. Ihre Strukturzuordnungen beruhen auf der Identität der ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie der GC- und MS-Daten mit denen von authentischen Proben, welche durch Ozonolyse von 1,4-Dichlor-2,3-dimethyl-2-buten in Pentan erhalten wurden.

Die Ozonolyse von *trans*-1,2,4-Trichlor-2-buten (**7b**) in Pentan lieferte ein Rohprodukt, aus dem durch Destillation

67% eines 2.3:1-Gemisches der Stereoisomeren von Ozonid **8b** erhalten wurden. Die Isomeren konnten jedoch nicht getrennt und auch nicht zugeordnet werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isomerengemisches in CDCl_3 zeigte jeweils ein Dublett von Dubletts für die CH -Gruppen, ABX-Systeme für die $\text{ClCH}_2(\text{CH})$ -Gruppen und AB-Systeme für die $\text{ClCH}_2(\text{CCl})$ -Gruppen. Die spontane Reduktion mit Dimethylsulfid lieferte Chloracetaldehyd, Chloressigsäure und (Chlormethyl)methylsulfid im molaren Verhältnis von ca. 1:1:1.



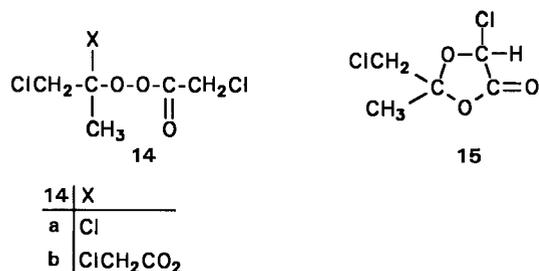
Die Ozonolyse von **12** in Pentan ergab ein Rohprodukt, aus dem nach Entfernen von festen oligomeren Peroxiden und des Lösungsmittels das Ozonid **13** mit 74% Ausbeute erhalten wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte, daß es nur geringe Anteile an Fremdstoffen enthält. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren standen mit der Struktur **13** in Einklang, und die Reduktion mit Dimethylsulfid ergab erwartungsgemäß Chloressigsäure.



Die Stabilitäten der Ozonide **5a**, **5b**, **8a**, **8b** und **13** waren sehr verschieden. Die Vertreter **5a** und **5b** waren bei Raumtemperatur stabil. So wurde z.B. bei **5a** nach 6 Tagen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Veränderung festgestellt, und selbst bei 60°C trat erst nach 7 Tagen vollständige Zersetzung unter Bildung von Chloracetylchlorid, Chloressigsäure, Dichloracetylchlorid und Dichloressigsäure ein. Das Auftreten der letzten beiden Verbindungen deutet an, daß bei der Zersetzung Chlor entstanden ist, welches zur Chlorierung von ClCH_2 -Gruppen geführt hat.

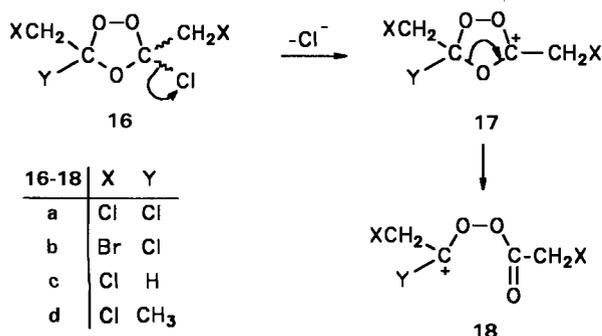
Im Gegensatz zu **5a** und **5b** war Ozonid **8a** bei Raumtemperatur instabil. In Substanz war es nach 16 Stunden völlig umgesetzt. Als Folgeprodukte wurden mit 52% das mit dem Ozonid **8a** isomere Peroxid **14a** und mit 3% das Peroxid **14b** isoliert. In CDCl_3 -Lösung war **8a** bei Raumtemperatur in 10 Tagen, bei 44°C in 24 Stunden völlig umgesetzt. Bei 23°C wurden gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Analyse mit Hilfe

eines Standards die folgenden Produkte mit den angegebenen Ausbeuten^[11] gebildet: Acetylchlorid (25%), Essigsäure (19%), Chloracetylchlorid (8%), Chloressigsäure (14%), Dichloressigsäure (15%), Chloraceton (15%), Lacton **15** (9%), Chlormethan (23%) und Dichlormethan (4%). Das Lacton **15** wurde durch Blitzchromatographie in einer Ausbeute von 7% isoliert. Es bestand aus einem 2.3:1-Gemisch von zwei Isomeren, welche mittels der HPLC-Methode aufgetrennt und durch deren ¹H-NMR- und Massenspektren identifiziert wurden. Eine Zuordnung der Stereochemie war jedoch nicht möglich.



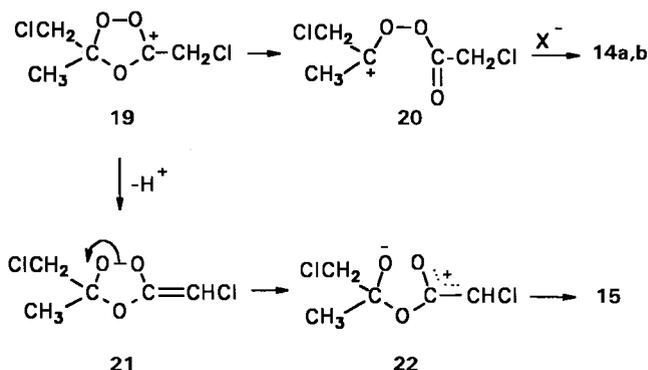
Das Ozonid **8b** war zwar stabiler als **8a**; es war aber in Substanz bei Raumtemperatur nach 46 Stunden und in CCl₄-Lösung bei 41 °C nach 13 Tagen ebenfalls vollständig umgesetzt unter Bildung von Chloracetylchlorid und Chloressigsäure im molaren Verhältnis von 1:2.3 bzw. 1:1.6. Das Ozonid **13** war am wenigsten stabil. In Substanz explodierte es bei Raumtemperatur unter lautem Knall.

Die Unterschiede in den Stabilitäten der dichlorsubstituierten Ozonide **5** einerseits und der monochlorsubstituierten Ozonide **8** andererseits könnten durch die Reaktionsfolge **16** → **17** → **18** erklärt werden. Danach sollte der Zerfall durch Eliminierung von Chlorid aus **16** unter Bildung des Ozonid-Kations **17** beginnen, welches anschließend eine Ringöffnung zu dem isomeren Kation **18** erfährt. Dessen Stabilität wird aber stark von dem Substituenten Y beeinflusst. So werden die Chlorsubstituenten in **18a** und **18b** das Kation destabilisieren und somit den Schritt **17** → **18** erschweren, wohingegen der H-Substituent in **18c** und die CH₃-Gruppe in **18d** das Kation in zunehmendem Maße stabilisieren und somit den Schritt **17** → **18** erleichtern. Die abnehmende Stabilität in der Reihenfolge **16a** = **16b** ≫ **16c** > **16d** stimmt damit überein.



Auch die Bildung der Produkte **14a**, **14b** und **15** bei der thermischen Zersetzung von **8a** läßt sich nach einem derartigen Reaktionsablauf erklären: Das bei der Eliminierung

von Chlorid gebildete Ozonid-Kation **19** kann entweder unter Spaltung der Etherbindung zu dem isomeren acyclischen Kation **20** oder unter Deprotonierung zum Ozonid **21** weiterreagieren. Aus **20** entstehen durch Reaktion mit dem bei der Eliminierung angefallenen Chlorid oder mit Chloressigsäure, welche beim Zerfall von **8a** stets als Nebenprodukt entsteht, die Peroxide **14a** bzw. **14b**. Das Zwischenprodukt **21** ist ein Allen-Monoozonid, eine Klasse von Ozoniden, die bisher trotz mehrfacher Versuche zur Darstellung nicht bekannt ist. Es ist zu vermuten, daß solche Verbindungen aufgrund ihrer Strukturen als Vinylperoxide instabil sind. Öffnung der Peroxid-Bindung in **21** könnte zu dem Zwitterion **22** führen, dessen Weiterreaktion das Lacton **15** ergäbe.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WM 250. Falls nicht anders erwähnt erfolgten die Messungen in CDCl₃/TMS. – Gaschromatographie: Varian 3700, Hewlett-Packard (HP) 5880. – HPLC: Merck, Hitachi 655A-11.

Die Ozonolysen auf Polyethylen wurden nach einer ausführlich beschriebenen Methode, und zwar nach der Variante für „schwer flüchtige Substanzen“ durchgeführt^[12].

Herstellung von trans-4a: Eine publizierte Methode^[13], welche nur eine niedrige Ausbeute lieferte, wurde wie folgt modifiziert: Eine Lösung von 4.90 g (40 mmol) 1,4-Dichlor-2-butin, 11.0 g (40 mmol) Dichloriodbenzol und einer Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) in 25 ml Chloroform wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Es wurde bei Raumtemp. und 14 Torr eingengt, wobei 14.63 g Rückstand hinterblieben. Daraus wurden durch Blitzchromatographie^[14] (Säule 4 × 60 cm; 300 g Kieselgel 60; Pentan) 3.20 g (41%) **4a** isoliert. Schmp. 32 °C (Lit.^[13] 34 °C). – ¹H-NMR: δ = 4.44 (s). – ¹³C-NMR: δ = 44.73, 130.17.

Ozonolyse von 4a auf Polyethylen: Eine Suspension von 66 g Polyethylen in einer Lösung von 2.49 g (13 mmol) **4a** in 100 ml Pentan wurde 15 min gerührt und dann bei Raumtemp. und 15 Torr von Pentan befreit. Das beladene Polyethylen wurde bei –75 °C 4 h mit Ozon behandelt. Es wurde mit Diethylether extrahiert, der Extrakt nacheinander mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemp. eingengt, wobei 1.75 g Konzentrat verblieben. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit Salzsäure angesäuert, mit Diethylether extrahiert, und der Extrakt wurde eingengt. Es verblieben 310 mg (13%) feste Chloressigsäure, die durch ¹H-NMR-

($\delta = 4.15$) und GC-Analyse ($t_R = 3.87$ min; Varian; Säule 0.3×50 cm, 2.5% Methylsiliconöl OV 101 auf Chromosorb G; $60-180^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$) nachgewiesen wurde. Aus dem Konzentrat der organischen Phase wurden durch Blitzchromatographie (Säule 2×80 cm; 100 g Kieselgel 60; Pentan/Dichlormethan, 20:1) 960 mg (31%) eines 3:2-Gemisches von *cis*- und *trans*-**5a** sowie 290 mg eines Gemisches bestehend aus 66% **4a** und 34% **6a** isoliert. Aus 371 mg des ersteren Gemisches konnten 24 mg *trans*-**5a** durch einmalige und 70 mg *cis*-**5a** durch viermalige weitere chromatographische Trennung isoliert werden. Aus dem Gemisch von **4a** und **6a** wurden durch HPLC-Trennung (Säule 3.5×25 cm; Lichrosorb Si 60; Pentan/Dichlormethan, 9:1) 20 mg (1%) Epoxid **6a** isoliert.

3,5-Dichlor-3,5-bis(chlormethyl)-1,2,4-trioxolan (5a; cis/trans = 3:2): Farblose Flüssigkeit. — $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_3$ (241.9): ber. C 19.86, H 1.66; gef. C 19.79, H 1.55.

cis-3,5-Dichlor-3,5-bis(chlormethyl)-1,2,4-trioxolan (cis-5a): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.22$ (s) (CDCl_3); AB-System mit $\delta_A = 3.29$, $\delta_B = 3.35$, $J = 13.5$ Hz (C_6D_6). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 44.36$ (t, $J = 156.9$ Hz), 121.88 (t, $J = 4.2$ Hz). Elutionszeit bei der Chromatographie: 35.8 min.

trans-3,5-Dichlor-3,5-bis(chlormethyl)-1,2,4-trioxolan (trans-5a): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$: AB-System mit $\delta_A = 4.13$, $\delta_B = 4.07$, $J = 13.1$ Hz (CDCl_3); AB-System mit $\delta_A = 3.19$, $\delta_B = 3.27$, $J = 13.1$ Hz (C_6D_6). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 45.94$ (t, $J = 156.3$ Hz), 121.46 (t, $J = 4.2$ Hz). Elutionszeit bei der Chromatographie: 31.5 min.

2,3-Dichlor-2,3-bis(chlormethyl)oxiran (6a): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$: AB-System mit $\delta_A = 4.14$, $\delta_B = 4.01$, $J = 12.2$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 47.49$, 83.02.

Reduktion von 5a mit Triphenylphosphan: Eine Lösung von 2 Tropfen **5a**, 2 Tropfen 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard und 2 Tropfen CH_3OD in 0.5 ml CDCl_3 wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Dann wurde auf -60°C abgekühlt, eine Lösung von Triphenylphosphan in CDCl_3 zugefügt und auf Raumtemp. erwärmt. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse mit Hilfe des Standards zeigte die Bildung von Chloressigsäure-methylester ($\delta = 3.81$, s; 4.09, s) mit einer Ausb. von 92%. GC-Analyse mit Hilfe von authentischer Substanz bestätigte die Zuordnung ($t_R = 9.53$ min; HP-Gerät, 50-m-Kapillarsäule, Phenyl-5%-methylsilicon SE 54, 50°C für 10 min, dann $50-180^\circ\text{C}$ bei $7^\circ\text{C}/\text{min}$).

Reduktion von 5a mit Dimethylsulfid: In analoger Weise wurden 40 mg **5a** in 0.3 ml CDCl_3 bei Raumtemp. mit Dimethylsulfid umgesetzt. Eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Bildung von 31% Chloressigsäure ($\delta = 4.16$, s), 25% Chloracetylchlorid ($\delta = 4.53$, s), 10% Chloressigsäureanhydrid ($\delta = 4.24$, s) und 35% (Chlormethyl)methylsulfid ($\delta = 2.31$, s und 4.72, s).

Ozonolyse von 4a in Pentan: Eine Lösung von 2.26 g (11.8 mmol) **4a** in 600 ml Pentan wurde bei -75°C mit einem Überschuß an Ozon behandelt. Es bildete sich ein Niederschlag, der nach Beendigung der Ozonolyse und Erwärmen des Rohgemisches auf Raumtemp. größtenteils in Lösung ging. Es wurde vom restlichen Niederschlag dekantiert, nacheinander mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und bei Raumtemp. und 17 Torr eingeeengt. Aus dem Rückstand (1.442 g) wurden durch Blitzchromatographie (Säule 2.5×70 cm; 115 g Kieselgel 60; Pentan/Diethylether, 30:1) 930 mg (33%) eines Gemisches von 25% *trans*- und 75% *cis*-**5a** isoliert.

Herstellung von 4b: Ein Gemisch von 27.0 g (216 mmol) 2,3-Dichlor-2-buten, 76.9 g (432 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 0.80 g (10 mmol) Azobis(isobutyronitril) in 500 ml Tetrachlormethan wurde

unter starkem Rühren erwärmt, bis die Reaktion ansprang. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde noch 10 min zum Sieden erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt, filtriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer bei 15 Torr eingeeengt. Der Rückstand wurde über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert, wobei 40.3 g des tränenreizenden **4b** vom Sdp. $85-90^\circ\text{C}/2$ Torr übergingen. GC-Analyse ($50-180^\circ\text{C}$ bei $7^\circ\text{C}/\text{min}$; sonstige Bedingungen wie bei der Reduktion von **5a**) zeigte 19% *cis*-**4b** ($t_R = 20.67$ min) und 81% *trans*-**4b** ($t_R = 20.35$ min).

Ozonolyse von 4b auf Polyethylen: Eine Suspension von 60 g Polyethylen in einer Lösung von 1.55 g (5.5 mmol) **4b** in 120 ml Diethylether wurde 30 min gerührt und dann der Ether bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum entfernt. Das beladene Polyethylen wurde bei -78°C 3 h mit Ozon behandelt. Es wurde mit Diethylether extrahiert und bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Aus dem flüssigen Rückstand (1.77 g) wurden durch Blitzchromatographie (Säule 1.8×75 cm; 90 g Kieselgel 60; Pentan/Dichlormethan, 9:1) 667 mg eines Gemisches von **4b** (25%), **5b** (75%) und **6b** (Spuren) isoliert. Durch HPLC-Trennung (Säule wie oben; Pentan/Diethylether, 95:5) wurden daraus 381 mg (21%) eines 1:4-Gemisches der Stereoisomeren von **5b** und 8 mg (0.5%) **6b** isoliert.

3,5-Bis(brommethyl)-3,5-dichlor-1,2,4-trioxolan (5b): Farbloser Feststoff. — $^1\text{H-NMR}$: AB-Quartett mit $\delta_A = 3.97$, $\delta_B = 4.02$, $J_{AB} = 12.2$ Hz für das Isomer mit 20% Anteil und $\delta = 4.07$ (s), für das Isomer mit 80% Anteil. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 32.55$ (t, $J = 157.2$ Hz) und 120.78 (t, $J = 3.9$ Hz) für das Isomer mit 20% Anteil sowie $\delta = 30.49$ (t, $J = 157.7$ Hz) und 121.18 (t, $J = 4$ Hz) für das Isomer mit 80% Anteil. — $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$ (330.8): ber. C 14.52, H 1.22; gef. C 14.65, H 1.15.

2,3-Bis(brommethyl)-2,3-dichloroxiran (6b): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$: AB-Quartett mit $\delta_A = 3.83$, $\delta_B = 4.01$, $J = 11.3$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 33.95$ (t, $J = 156.2$ Hz), 83.23 (m).

Ozonolyse von 4b in Pentan: Eine Lösung von 2.014 g (7.12 mmol) **4b** in 650 ml Pentan wurde bei -40°C mit Ozon behandelt. Es bildete sich ein Niederschlag, der beim Erwärmen des Rohgemisches auf Raumtemp. größtenteils in Lösung ging. Es wurde vom restlichen Niederschlag dekantiert, mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Aus dem Rückstand (1.278 g) wurden wie vorstehend beschrieben durch Blitzchromatographie und HPLC-Trennung 238 mg (12%) **5b** isoliert.

Reduktion von 5b mit Dimethylsulfid: Eine Lösung von 20 mg **5b**, 1 Tropfen 1,1,2,2-Tetrachlorethan und 2 Tropfen CH_3OD wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht, bei -78°C mit Dimethylsulfid versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von ca. 85% Bromessigsäure-methylester ($\delta = 3.80$ und 3.86). GC-Analyse ($t_R = 12.83$; 50°C für 10 min, dann $50-180^\circ\text{C}$ bei $4^\circ\text{C}/\text{min}$; sonstige Bedingungen wie bei der Reduktion von **5a**) mit Hilfe von authentischer Substanz bestätigte die Zuordnung.

Herstellung von 7a: Eine Lösung von 13.3 g (130 mmol) 2-Chlor-3-methyl-1,3-butadien^[15] und 27.6 g (100 mmol) Dichloriodbenzol in 60 ml Chloroform wurde wie für die Herstellung von **4a** beschrieben behandelt. Aus 3.92 g des Rückstandes (40.23 g) wurden durch Blitzchromatographie (Säule 2.5×80 cm; 125 g Kieselgel 60; Pentan/Dichlormethan, 20:1) 1.10 g (49%) eines Gemisches von 58% *cis*-**7a** [$\delta = 2.00$ (s, 3H), 4.24 (s, 2H), 4.29 (s, 2H)] und 42% *trans*-**7a** [$\delta = 2.01$ (s, 3H), 4.14 (s, 2H), 4.34 (s, 2H)] erhalten.

Ozonolyse von 7a in Pentan: Eine Lösung von 610 mg (3.5 mmol) **7a** in 41 ml Pentan wurde bei -75°C bis zur Blaufärbung ozonisiert. Es fiel ein Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen des Rohproduktes auf Raumtemp. größtenteils löste. Es wurde vom restlichen Niederschlag dekantiert, mit 0.43 g festem Kaliumcarbonat versetzt, gerührt und eine Probe von 5 ml entnommen. Die Hauptmenge der Lösung wurde nach 16 h bei Raumtemp. und 17 Torr eingeeengt, der Rückstand sofort bei 0.01 Torr destilliert und das Destillat in zwei hintereinander geschalteten Kühlfallen bei -5 bzw. -75°C aufgefangen. In der Kühlfalle bei -5°C wurden 190 mg eines Gemisches bestehend aus 96% **8a** und 4% **9** erhalten.

3-Chlor-3,5-bis(chlormethyl)-5-methyl-1,2,4-trioxolan (8a); zwei Isomere mit Anteilen von 49% und 51%: Farblose Flüssigkeit. – Isomer 1 (49%): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.85$ (s, 3H), AB-Systeme mit $\delta_{\text{A}} = 4.16$, $\delta_{\text{B}} = 4.19$, ($J = 13.5$ Hz, 2H) und $\delta_{\text{A}} = 3.60$, $\delta_{\text{B}} = 3.75$ ($J = 11.7$ Hz, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 18.55$, 43.32, 45.07, 112.82, 120.62. – Isomer 2 (51%): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.73$ (s, 3H), 3.84 (s, 2H), AB-System mit $\delta_{\text{A}} = 4.13$, $\delta_{\text{B}} = 4.15$ ($J = 13.1$ Hz, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 20.51$, 44.48, 44.59, 113.35, 120.94. – Eine Elementaranalyse wurde nicht durchgeführt, da **8a** in Substanz rasch zerfiel.

Reduktion von 8a mit Dimethylsulfid: Eine Lösung von 1 Tropfen **8a**, 2 Tropfen CH_3OD und 1 Tropfen CH_2Cl_2 (Standard) in 0.3 ml CDCl_3 wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht, mit Dimethylsulfid versetzt und 5 d stehengelassen. Eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von Chloressigsäure ($\delta = 4.11$, s), Chloressigsäure-methylester ($\delta = 3.81$, s) und Chloraceton ($\delta = 2.33$, s) im molaren Verhältnis von 1.3:1.0:2.3 sowie von Dimethylsulfoxid ($\delta = 2.68$, s).

Reduktion von 8a mit Triphenylphosphan: Eine Lösung von 190 mg (0.9 mmol) **8a** in 1 ml CDCl_3 wurde unter Rühren innerhalb von 5 min mit einer Lösung von 200 mg (0.8 mmol) Triphenylphosphan in 1.5 ml CDCl_3 versetzt. Eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von Chloraceton ($\delta = 2.29$; 28%), Chloracetylchlorid ($\delta = 4.53$; 23%) und von **10** ($\delta = 2.05$; 49%). Durch Blitzchromatographie (Säule 2×30 cm; 25 g Kieselgel 60; Pentan/Diethylether, 20:1) wurden aus diesem Gemisch 58 mg (33%) **10** isoliert. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.06$ (d, $J = 0.7$ Hz, 3H), 3.81 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H), 4.11 (s, 2H), 4.51 (d, q, $J = 11.8$ und 0.8 Hz, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 28.42$, 40.98, 50.14, 96.99, 164.17. Daten der authentischen Substanz^[9]: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.06$ (d, $J = 0.6$ Hz, 3H), 3.81 (d, $J = 11.9$ Hz, 1H), 4.11 (s, 2H), 4.51 (d, q, $J = 11.9$ und 0.7 Hz, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 28.40$, 40.99, 50.18, 97.05, 164.19. – GC- t_{R} = 16.17 min (Säule wie bei der Reduktion von **5a**, $50-180^{\circ}\text{C}$ bei $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Ozonolyse von 1,4-Dichlor-2,3-dimethyl-2-buten in Pentan: Eine Lösung von 3.09 g (20.2 mmol) 1,4-Dichlor-2,3-dimethyl-2-buten^[16] in 240 ml Pentan wurde bei -36°C erschöpfend ozonisiert. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt, von ausgefallenem Niederschlag dekantiert und bei Raumtemp. i. Vak. eingeeengt. Aus dem flüssigen Rückstand (2.24 g) wurden durch HPLC-Trennung (Säule wie bei **5a**; Pentan/Diethylether, 97:3) 370 mg (9%) *cis*-**9** und 752 mg (18%) *trans*-**9** isoliert.

cis-3,5-Bis(chlormethyl)-3,5-dimethyl-1,2,4-trioxolan (cis-9): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.62$ (s, 3H), AB-Quartett mit $\delta_{\text{A}} = 3.60$, $\delta_{\text{B}} = 3.70$ ($J_{\text{AB}} = 12.0$ Hz, 2H). – $^{17}\text{O-NMR}$ (C_6D_6 , H_2O -extern): $\delta = 125$ (s, –O–), 292 (s, –O–O–). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 20.97$ (q, t, $J = 129.2$ und 2.1 Hz), 45.41 (t, q, $J = 152.0$ und 3.3 Hz), 108.92 (sext., $J = 1.9$ Hz). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3003$, 2968, 1383, 1247, 1209, 1141, 1105, 974, 837, 754 cm^{-1} . – GC- t_{R} = 15.81 min (Säule wie bei der Reduktion von **5a**; $50-180^{\circ}\text{C}$ bei $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$). – $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$ (201.0): ber. C 35.84, H 5.01; gef. C 35.76, H 4.94.

trans-3,5-Bis(chlormethyl)-3,5-dimethyl-1,2,4-trioxolan (trans-9): Farbloser Feststoff, Schmp. 29°C . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.63$ (s, 3H),

AB-Quartett mit $\delta_{\text{A}} = 3.48$, $\delta_{\text{B}} = 3.65$ ($J_{\text{AB}} = 11.6$ Hz, 2H). – $^{17}\text{O-NMR}$ (C_6D_6 , H_2O -extern): $\delta = 127$ (s, –O–), 298 (s, –O–O–). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 18.97$ (q, t, $J = 129.7$ und 2.8 Hz), 45.94 (t, q, $J = 152.0$ und 2.7 Hz), 109.06 (m). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3005$, 2970, 1382, 1225, 1205, 1155, 1115, 974, 933, 752 cm^{-1} . – GC- t_{R} = 15.40 min (Säule und Trennbedingungen wie bei *cis*-**9**). – $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$ (201.0): ber. C 35.84, H 5.01; gef. C 35.59, H 4.83.

Reduktion von 9 mit Triphenylphosphan: Eine Lösung von 36 mg (0.2 mmol) **9** (*cis*:*trans* = 56:44) und 47 mg (0.3 mol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard wurde mit 50 mg (0.2 mmol) Triphenylphosphan versetzt und in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 20 h bei Raumtemp. stehengelassen. $^1\text{H-NMR}$ -Analysen nach 2, 5 und 20 h zeigten, daß **9** zu **55**, **78** bzw. 100% umgesetzt war, und daß als einziges Produkt Chloraceton gebildet wurde: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.30$ (s, 3H), 4.10 (s, 2H).

Herstellung von trans-7b^[17]: Eine Lösung von 50.0 g (0.26 mol) *rac*-1,2,3,4-Tetrachlorbutan in 200 ml Methanol wurde bei 85°C innerhalb von 2 h tropfenweise mit einer Lösung von 33.1 g (0.58 mol) festem KOH in 49 ml Wasser versetzt. Es wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt, am nächsten Tag der entstehende Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Pentan extrahiert. Der Extrakt wurde bei Raumtemp. i. Vak. eingeeengt und gab 5.9 g eines flüssigen Rückstandes. Aus 2.9 g dieses Rückstandes wurden durch Blitzchromatographie (Säule 2×50 cm; 80 g Kieselgel 60; Pentan) 0.57 g (3%) des flüssigen *trans*-**7b** isoliert: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.11$ (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.28 (s, 2H), 6.07 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 38.35$, 42.44, 128.12, 135.19.

Ozonolyse von trans-7b in Pentan: Eine Lösung von 748 mg (4.7 mmol) **7b** in 60 ml Pentan wurde bei -70°C bis zur Blaufärbung ozonisiert. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt, vom ausgefallenen Niederschlag (ca. 20 mg) dekantiert, nach Zusatz von 0.4 g K_2CO_3 30 min gerührt, filtriert und bei Raumtemp. i. Vak. eingeeengt. Aus dem Rückstand (0.85 g) wurden durch Destillation bei Raumtemp. und 0.01 Torr über eine Kurzwegapparatur in einer auf -55°C gekühlten Vorlage 656 mg (67%) **8b** erhalten.

3-Chlor-3,5-bis(chlormethyl)-1,2,4-trioxolan (8b; zwei Isomere mit Anteilen von 69% und 31%): Farblose Flüssigkeit. – Isomer 1 (69%): $^1\text{H-NMR}$: ABX-System mit $\delta_{\text{A}} = 3.61$, $\delta_{\text{B}} = 3.71$, $\delta_{\text{X}} = 5.96$ ($J_{\text{AB}} = 12.1$, $J_{\text{AX}} = 4.2$, $J_{\text{BX}} = 6.7$ Hz, 3H), AB-System mit $\delta_{\text{A}} = 4.20$, $\delta_{\text{B}} = 4.23$ ($J_{\text{AB}} = 13.3$ Hz, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 41.42$, 43.31, 104.67, 120.00. – Isomer 2 (31%): $^1\text{H-NMR}$: ABX-System mit $\delta_{\text{A}} = 3.81$, $\delta_{\text{B}} = 3.86$, $\delta_{\text{X}} = 5.66$ ($J_{\text{AB}} = 12.7$, $J_{\text{AX}} = 4.8$, $J_{\text{BX}} = 3.9$ Hz, 3H), AB-System mit $\delta_{\text{A}} = 4.15$, $\delta_{\text{B}} = 4.20$ ($J_{\text{AB}} = 13.0$ Hz, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 39.10$, 44.73, 106.02, 120.73. – Eine Elementaranalyse wurde wegen des raschen Zerfalls des Ozonids nicht durchgeführt.

Reduktion von 8b: Eine Lösung von 25 mg (0.10 mmol) **8b** in 0.5 ml CDCl_3 wurde bei Raumtemp. mit Dimethylsulfid versetzt. Eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte die Anwesenheit von 36% Chloracetaldehyd ($\delta = 4.07$, d, $J = 17.5$ Hz, 2H; 9.59, s, br, 1H), 36% Chloressigsäure ($\delta = 4.16$, s, 2H; 11.50, s, br, 1H) und 25% (Chlormethyl)-methylsulfid ($\delta = 2.31$, s, 3H; 4.72, s, 2H).

Ozonolyse von 12 in Pentan: Eine Lösung von 640 mg (5.8 mmol) **12** in 40 ml Pentan wurde bei -78°C bis zur Blaufärbung ozonisiert. Es fiel ein Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen des Rohproduktes auf Raumtemp. größtenteils löste. Es wurde vom restlichen Niederschlag dekantiert und ein Anteil von 3 ml (8%) bei Raumtemp. und 17 Torr eingeeengt, wobei 55 mg (74%) Ozonid **13** als Rückstand verblieb.

Vorsicht: Bei einem weiteren Versuch wurde die gesamte Menge der Pentanlösung im Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach Abnehmen des Kolbens erhitzte sich der Rückstand spontan zum Sieden und explodierte mit lautem Knall.

3-Chlor-3-(chlormethyl)-1,2,4-trioxolan (13): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR: ABX-System mit $\delta_A = 4.18$, $\delta_B = 4.23$, $\delta_X = 5.74$ ($J_{AB} = 13.0$, $J_{AX} = 0.6$ Hz, 3H), 5.28 (s, 1H). — ¹³C-NMR: $\delta = 44.84$ (t, $J = 156.8$ Hz), 96.98 (dd, $J = 178.0$ und 169.5 Hz), 120.21 (m). — Eine Elementaranalyse wurde wegen der Instabilität von **13** nicht durchgeführt.

Thermische Zersetzung von 5a in Substanz: In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr wurden 276 mg (1.1 mmol) **5a** (*cis:trans* = 1:4) 7 Tage auf 60°C erhitzt. Eine ¹H-NMR-Analyse des erkalteten und mit 0.5 ml CDCl₃ versetzten Produktes zeigte die Anwesenheit von Chloracetylchlorid (60%; $\delta = 4.53$), Chloressigsäure (22%; $\delta = 4.17$), Dichloracetylchlorid (8%; $\delta = 6.13$) und Dichloressigsäure (9%, $\delta = 6.00$). Es wurde mit 0.3 ml Methanol versetzt, 30 min stehengelassen, die organische Phase abgetrennt, mit wäßriger K₂CO₃-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Eine ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von Chloressigsäure-methylester (76%; $\delta = 3.81$ und 4.08) und Dichloressigsäure-methylester (24%; $\delta = 3.90$ und 5.96). Durch Blitzchromatographie (Säule 1 × 30 cm; 10 g Kieselgel 60; Pentan/Diethylether, 6:1) wurden 35 mg (29%) Chloressigsäure-methylester und 22 mg (14%) Dichloressigsäure-methylester isoliert.

Zerfall von 8a in Substanz: In einem offenen Kölbchen wurden 530 mg (2.4 mmol) **8a** bei Raumtemp. stehengelassen. Eine ¹H-NMR-Analyse zeigte nach 16 h die Anwesenheit von **14a** (90%), **14b** (4%) und Chloraceton (3%), jedoch keine Signale mehr für **8a**. Durch Blitzchromatographie (Säule 2 × 30 cm; 30 g Kieselgel 60; Pentan/Diethylether, 6:1) wurden 275 mg (52%) **14a** und 17 mg (3%) **14b** isoliert.

(Chloracetyl)(1,2-dichlor-1-methylethyl)peroxid (14a): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR: ABX₃-System mit $\delta_X = 2.00$ (3H), $\delta_A = 3.82$ (1H), $\delta_B = 4.21$ (1H) ($J_{AB} = 12.3$, $J_{BX} = 0.8$ Hz), $\delta = 4.17$ (s, 2H). — ¹³C-NMR: $\delta = 25.40$, 37.83, 48.07, 104.45, 163.20. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3009$, 2961, 1806, 1212, 1090, 1071, 835, 664 cm⁻¹. — C₅H₇Cl₃O₃ (221.5): ber. C 27.12, H 3.19; gef. C 26.60, H 3.44.

Reduktion von 14a mit Triphenylphosphan: Eine Lösung von 22 mg (0.1 mmol) **14a** in 0.5 ml CDCl₃ wurde bei Raumtemp. mit einer Lösung von 25 mg (0.1 mmol) Triphenylphosphan in CDCl₃ versetzt. Eine ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von Chloracetylchlorid (42%; $\delta = 4.53$), Chloraceton (54%; $\delta = 2.31$) und restlichem **14a** (6%; $\delta = 2.00$).

(Chloracetyl)[2-chlor-1-(chloracetoxyl)-1-methylethyl]peroxid (14b): Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR: $\delta = 1.91$ (s, 3H), AB-System mit $\delta_A = 3.95$, $\delta_B = 4.07$ ($J_{AB} = 12.1$ Hz, 2H), 4.08 (s, 2H), 4.14 (s, 2H). — ¹³C-NMR: $\delta = 19.80$, 37.83, 41.03, 44.14, 109.97, 163.89, 164.72.

Zerfall von 8a in Lösung

a) **Ermittlung der Produktausbeuten^[11]:** Eine Lösung von 91 mg (0.4 mmol) **8a** und 50 mg (0.3 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard in 0.5 ml CDCl₃ wurde in einem verschlossenen NMR-Rohr 10 d bei 23°C stehengelassen. Eine ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von Acetylchlorid (25%; $\delta = 2.67$), Essigsäure (19%; $\delta = 2.15$), Chloracetylchlorid (8%; $\delta = 4.54$), Chloressigsäure (14%, $\delta = 4.17$), Dichloressigsäure (15%; $\delta = 6.00$), Chlormethan (23%; $\delta = 3.02$), Dichlormethan (4%; $\delta = 5.31$) und **15** (9%; $\delta = 6.21$ und 6.26).

b) **Isolierung von 15:** Eine Lösung von 253 mg (1.1 mmol) **8a** in 1.3 ml CDCl₃ wurde in einem verschlossenen NMR-Rohr 24 h auf 44°C erhitzt. Durch Blitzchromatographie (Säule 1 × 30 cm; 10 g Kieselgel 60; Pentan/Diethylether, 4:1) wurden 45 mg angereichertes **15** erhalten. Nochmalige Blitzchromatographie (Säule wie zuvor; Pentan/Dichlormethan, 4:1) lieferte 15 mg (7%) eines 1:2-Gemisches der Isomeren **1** und **2** von **15**. Durch HPLC-Trennung (Säule 0.4 × 25 cm; Lichrospher Si 60; Hexan/Diethylether, 6:1) wurden daraus 2 mg (1%) Isomer **1** und 9 mg (4%) Isomer **2** isoliert.

5-Chlor-2-(chlormethyl)-2-methyl-1,3-dioxolan-4-on (15): Isomer 1: Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR: $\delta = 1.78$ (s, 3H), 3.84 (s, 2H), 6.21 (s, 1H). — ¹³C-NMR: $\delta = 23.27$, 46.59, 80.84, 112.71, 164.99. — MS (CI, CH₄), *m/z* (%): 189, 187, 185 (7, 52, 82) [MH]⁺, 153, 151 (9, 21), 152, 150 (2, 6) [M - Cl]⁺, 95, 93 (33, 100) [MH - ClCHCOO]⁺. — Isomer 2: Farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR: $\delta = 1.86$ (s, 3H), AB-System mit $\delta_A = 3.71$, $\delta_B = 3.76$ ($J_{AB} = 12.5$ Hz, 2H), 6.26 (s, 1H). — ¹³C-NMR: $\delta = 23.38$, 48.58, 81.41, 111.20, 165.22. — MS (CI, CH₄), *m/z* (%): 189, 187, 185 (10, 48, 77) [MH]⁺, 153, 151 (3, 15), 152, 150 (2, 3) [MH - Cl]⁺, 95, 93 (29, 100) [MH - ClCHCOO]⁺.

Zerfall von 8b in Substanz: In einem verschlossenen Kölbchen wurden 65 mg (0.3 mmol) **8b** bei Raumtemp. 46 h stehengelassen. Eine ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von Chloressigsäure (64%; $\delta = 4.16$, s) und Chloracetylchlorid (28%; $\delta = 4.53$).

Zerfall von 8b in Lösung: In einem verschlossenen NMR-Röhrchen wurde eine Lösung von 68 mg (0.3 mmol) **8b** in 0.6 ml CCl₄ 13 d auf 41°C erhitzt. Eine ¹H-NMR-Analyse zeigte die Anwesenheit von Chloressigsäure (61%) und Chloracetylchlorid (38%).

- [1] K. Griesbaum, R. Greinert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 391–397.
 [2] S. Gäb, S. Nitz, H. Parlar, F. Korte, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 479–480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 433.
 [3] S. Gäb, S. Nitz, H. Parlar, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1440–1445.
 [4] H. Seltzer, S. Gäb, F. Korte, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 474–475.
 [5] K. Griesbaum, P. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2877–2881.
 [6] T. Sugiyama, M. Nojima, P. Krieger-Beck, W. S. Kim, K. Griesbaum, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3487–3490.
 [7] P. S. Bailey: *Ozonation in Organic Chemistry*, Teil I, Academic Press, New York, **1978**, S. 52.
 [8] J. Lauterwein, K. Griesbaum, P. Krieger-Beck, V. Ball, K. Schlindwein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 816–817.
 [9] M. Neuenchwander, P. Bigler, K. Christen, R. Iseli, R. Kyburz, H. Mühle, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2047–2058.
 [10] K. Griesbaum, T. S. Huh, S.-H. Gutsche, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3299–3300.
 [11] Zur Ausbeuteberechnung wurden die Folgeprodukte des Cl-CH₂C(CH₃)-Teils und des ClCH₂C(Cl)-Teils getrennt bewertet, so daß deren Summe jeweils 100% betragen sollte.
 [12] K. Griesbaum, W. Volpp, T. S. Huh, I. Ch. Jung, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 941–944.
 [13] F. Wille, K. Dirr, H. Kerber, *Liebigs Ann. Chem.* **1955**, *591*, 177–191.
 [14] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.
 [15] W. H. Carothers, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 4071–4076.
 [16] M. C. Lasne, A. Thuiller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 1142–1146.
 [17] K. Shinoda, *Nippon Kagaku Kaishi* **1979**, *11*, 1507; *Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 145988n.

[53/93]