

Ozonolyse von Enolethern

10. Mitteilung¹⁾

Ozonisierung von Enolethern aus 1,2- und 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen: direkte quantitative Synthese von Phthalonsäure-anhydrid

von Kurt Schank*, Horst Beck und Susanne Pistorius

Fachrichtung Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Postfach 15 11 50, D-66041 Saarbrücken

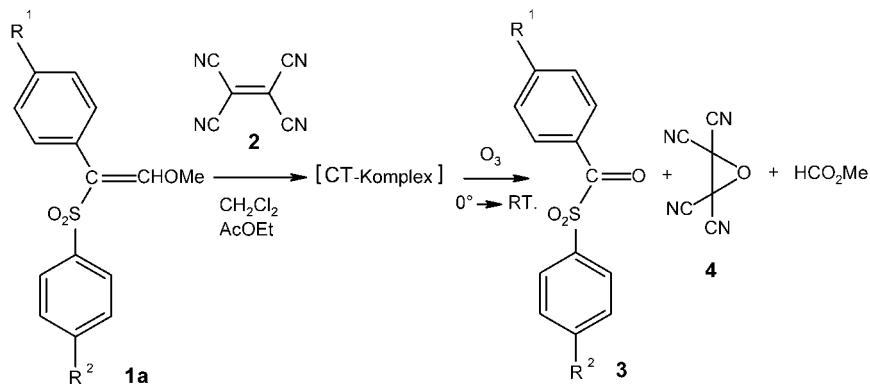
Ozonolysis of Enol Ethers. Part 10. Ozonization of Enol Ethers from 1,2- and 1,3-Dicarbonyl Compounds: Direct Quantitative Synthesis of Phthalonic Acid Anhydride

The results of ozonolyses of enol ethers from 1,2- and 1,3-dicarbonyl compounds presented here strongly indicate that these reactions do not proceed *via* the established *Criegee* ozonolysis mechanism for nucleophilic C=C bonds. The quantitative one-step synthesis of phthalonic acid anhydride *via* ozonolysis of 2-(methoxymethyliden)-1*H*-inden-1,3(2*H*)-dione (**28a**) is described. Furthermore, a revision of the theory of alkene ozonolysis in the presence of tetracyanoethylene (TCNE) is proposed on the basis of a single-electron-transfer (SET) chemistry.

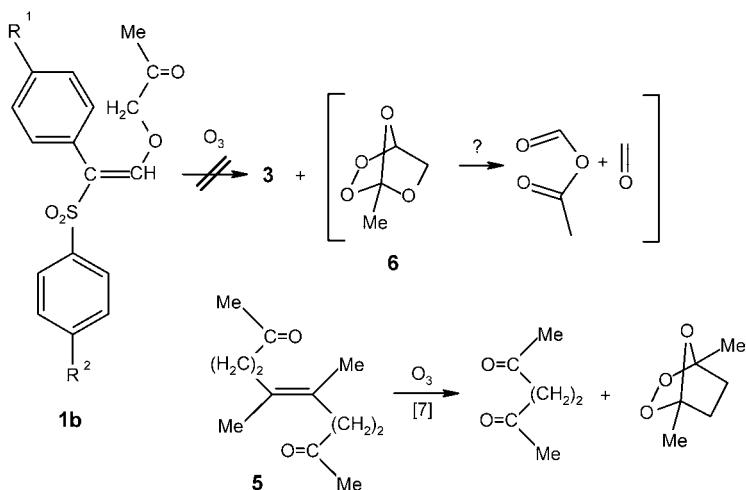
1. Einleitung. – In unseren vorangegangenen Arbeiten [1] wurde bereits die Ozonolyse von Enolethern nach dem bewährten (Donor/Akzeptor)-Konzept beschrieben, da schon die Ergebnisse früherer Arbeiten über die Ozonolyse von vinylogen Sulfonsäure-estern starke Zweifel am etablierten Konzept 1,3-dipolarer Reaktionsfolgen aufkommen liessen. Zwar lieferten die Lösungen der vinylogen Sulfonsäure-ester **1a**, die in Gegenwart von ‚Tetracyanoethylen‘ (= Ethen-1,1,2,2-tetracarbonitril, TCNE; **2**) eine tiefrote Farbe zeigten, bei der Ozonolyse nach der *Criegee–Günther*-Methode [2] die erwarteten α -Oxosulfone **3** [3], deren quantitative Abtrennung vom mitgebildeten Oxiran **4** erwies sich jedoch als schwierig (*Schema 1*).

Gemäss der Substituenten-Regel nach *Criegee* [4] und im Einklang mit den Erfahrungen von *Bailey et al.* [5], sowie auch nach gegenwärtiger Ansicht [6], sollen intermediäre Primärozonide so zerfallen, dass das Donor-substituierte C-Atom des ursprünglichen Alkens zum Carbonyl-oxid führt, während das Akzeptor-substituierte eine Carbonyl-Gruppe bilden soll. Danach sollte die Ozonolyse der vinylogen Sulfonsäure-ester **1b** in Abwesenheit von **2** zu den α -Oxosulfonen **3** und, in Analogie zur Ozonolyse von **5** gemäss *Griesbaum* [7], zum über intramolekulare gekreuzte Ozonid-Bildung zu erwartenden bicyclischen Ozonid **6** und dessen Fragmentierungssprodukten führen (*Schema 2*). Dies ist jedoch *nicht* der Fall. Eine Erklärung hierfür wurde in der Folge durch den Nachweis eines *Baeyer–Villiger*-Zwischenproduktes gegeben [8a].

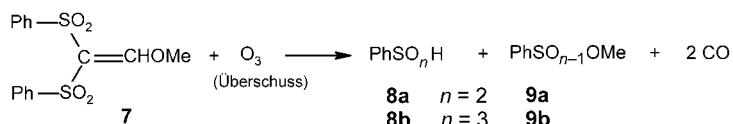
¹⁾ Für die 8. und 9. Mitteilung, s. [1].

Schema 1. α -Oxosulfone durch Ozonolyse vinyloger Sulfonsäure-ester in Gegenwart von TCNE (1) [3]

Schema 2. Mislungene intramolekulare gekreuzte Ozonid-Bildung bei der Ozonolyse von 1b [3a] in Analogie zur Ozonolyse der Modellverbindung 5 [7]

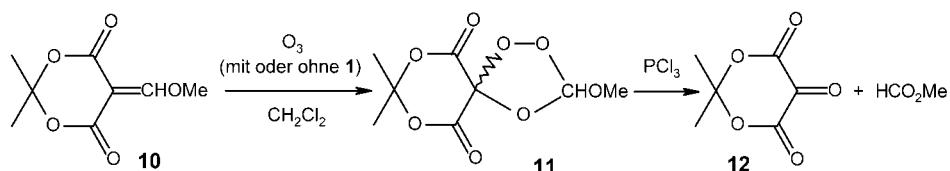


Die Ozonisierung der ungesättigten 1,1-Disulfonyl-Verbindung 7 führte gemäss Schema 3 zwar zu einem oxidativen Abbau des Moleküls unter Bildung der Sulfin- und Sulfonsäuren 8a bzw. 8b sowie der entsprechenden Methyl-ester 9a,b unter Verlust von CO, dabei wurde jedoch weder ein Peroxid noch Methyl-formiat gebildet [8b].

Schema 3. Ozonisierung des β,β -bis(phenylsulfonyl)-substituierten Enolethers 7 ohne gleichzeitige Esterbildung [8b]

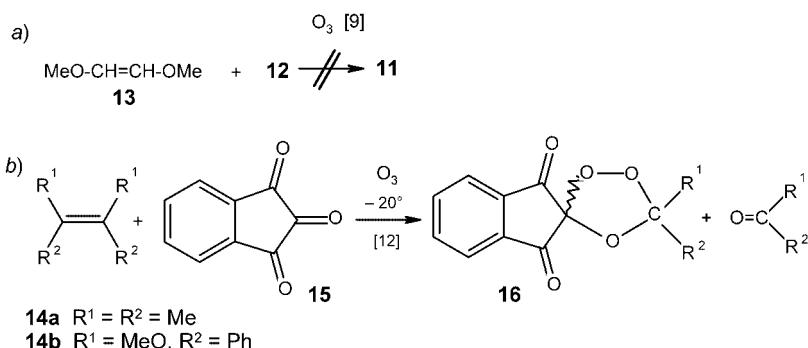
Die Ozonolyse eines vinylogen Carbonsäure-esters verlief insofern ebenfalls unerwartet, als sogar unter *Criegee–Günther*-Bedingungen [2] aus dem Meldrum-säure-Derivat **10** (und anderen Malonaten) das Ozonid **11** anstelle der erwarteten Oxomeldrumsäure **12** entstand (*Schema 4*) [9]. Dabei entstand **12** aus **11** jedoch durch Deoxygenierung mittels PCl_3 . Somit sollte also ein etwaiges Carbonyl-oxid aus **1a,b** nicht aus dem Donor-substituierten C-Atom gebildet werden, was der Substituenten-Regel von *Criegee* widerspricht, bei der Ozonolyse von Enolethern jedoch allgemein gefunden wurde, ohne dass auf diese Diskrepanz deutlich hingewiesen worden wäre [10].

Schema 4. Durch TCNE (2) unbeeinflusste Ozonolyse des vinylogen Esters **10** [9]



Unser erfolgloser Versuch einer unabhängigen Herstellung von Ozonid **11** durch gekreuzte intermolekulare Ozonid-Bildung bei der Ozonolyse von 1,2-Dimethoxyethen (**13**) [11] in Gegenwart von **12** [9] konnte jedoch später in analoger Weise durch Kopecky [12] bei der Ozonolyse von 2,3-Dimethylbut-2-en (**14a**) oder Dimethoxy-stilben (**14b**) in Gegenwart von Indan-1,2,3-trion (**15**) realisiert werden (*Schema 5*).

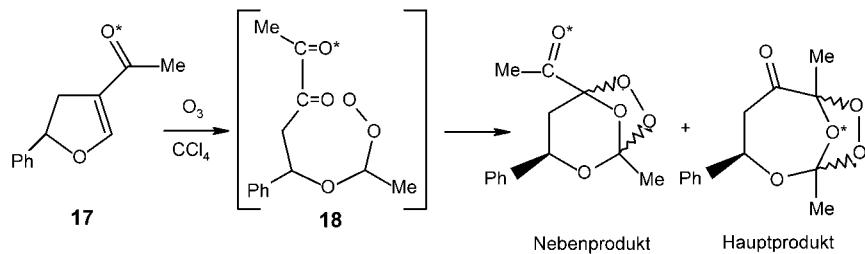
Schema 5. Erfolgreiche [12] und nicht erfolgreiche [9] Versuche gekreuzter Ozonid-Bildung mit cyclischen Trionen



Die erfolglose Umsetzung gemäss *Schema 5,a*, liess keine Zuordnung der Bildung von Ozonid **11** nach dem üblichen *Criegee*-Mechanismus zu, während sich die Umsetzung gemäss *Schema 5,b*, durchaus als Reaktion von ‚Aceton-O-Oxid‘ mit Trion **15** zum Ozonid **16** deuten liesse (s. weiter unten). Nun kam *Bunnelle* [13] in seinem Beitrag über ‚substituent and structural effects in the ozonolysis of cyclic vinylogous esters‘ unter Zugrundelegung des *Criegee*-Mechanismus [14] auf eine scheinbare, von den Enolethern abweichende Regioselektivität von Carbonyl- und Carbonyloxid-Bildung bei Ozonolysen der dort untersuchten vinylogen Ester. Aufgrund intramolekularer Abfangreaktionen postulierter Ester-oxide schloss *Bunnelle*

bei der Ozonolyse des von ihm untersuchten vinylogen Esters **17** (*Schema 6*) auf eine inverse Primärozonid-Spaltungsrichtung im Vergleich zu einfachen Enolethern (s. Schema 3 in [15]), d.h. in Übereinstimmung mit dem *Criegee*-Konzept. Dabei wurde **18** als Zwischenprodukt postuliert, das sich zur Ozonid-Bildung eine der beiden Carbonyl-Gruppen frei wählen sollte.

Schema 6. Intramolekulare gekreuzte Ozonid-Bildung beim cyclischen vinylogen Ester **17** [13]

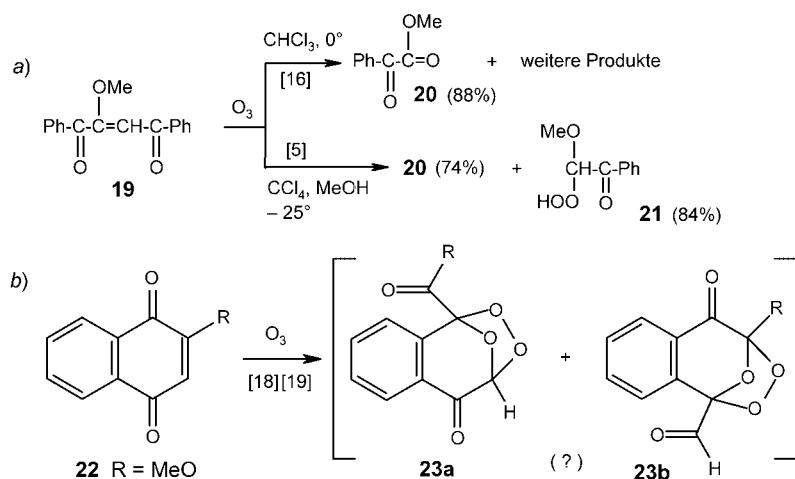


Unsere Ergebnisse bei der Ozonolyse vinyloger Sulfonsäure- und Carbonsäure-ester [3][9], die dieser Annahme widersprechen, wurden im Übersichtsartikel [15] leider nicht erwähnt. Ebenso wurde eine frühe Arbeit über die Ozonolyse eines vinylogen Esters von *Lutz et al.* [16], die wie ihre spätere Nachprüfung durch *Bailey et al.* [5] zum gegensätzlichen Ergebnis kam, ebenfalls nicht erwähnt²). *Lutz et al.* [16] hatten gefunden, dass bei der Ozonolyse von **19** in CHCl_3 das MeO-substituierte C-Atom der olefinischen ($\text{C}=\text{C}$)-Bindung vor allem im resultierenden Phenylglyoxylsäure-methyl-ester (**20**) auftrat, der in 88% Ausbeute gebildet wurde (*Schema 7,a*). Bei der Ozonolyse von **19** in CCl_4/MeOH konnten *Bailey et al.* [5] das C(2)-Atom von **19** im Hydroperoxid **21** wiederfinden. Damit war bewiesen, dass Enolether und vinylogre Carbonsäure-ester das gleiche ozonolytische Spaltungsverhalten zeigen. Bei der Ozonolyse des zu **19** analogen (cyclischen) 1,4-Naphthochinons **22** formulierten *Bernatek et al.* [18] auf der Basis des *Criegee*-Spaltungsschemas unzutreffende Interpretationen für die Bildung der von ihnen analysierten Reaktionsprodukte, worauf bereits *Bailey* [19] hingewiesen hat. Stattdessen schlug *Bailey*³) u.a. die Bildung der beiden Ozonide **23a** und **23b** über intramolekulare gekreuzte Ozonid-Bildung vor (*Schema 7,b*). Am Ende allerdings kam er zum Schluss: „*At this stage, the problem is too complicated to warrant further speculation*“.

Im Verlauf der bislang hier erwähnten Enolether-Ozonolysen wurden folgende fünf Reaktionsverläufe beschrieben: 1) Mono-Deoxygenierungen von Carbonyl-oxiden nach *Criegee–Günther* über die Ozonolyse intermediärer, farbiger „Charge-Transfer“-Komplexe (CT-Komplexe) von Olefin/TCNE; 2) Bildung von *Baeyer–Villiger*-Reaktionsprodukten; 3) „normale“ Ozonid-Bildung; 4) intermolekulare gekreuzte Ozonid-Bildung; 5) intramolekulare gekreuzte Ozonid-Bildung. In Fortführung unserer bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der Ozonolyse von Enolethern und vinylogen Carbonsäure-estern werden hier Reaktionsbeispiele vorgestellt, die eine weitere Entscheidungshilfe zwischen dem überkommenen und unserem alternativen

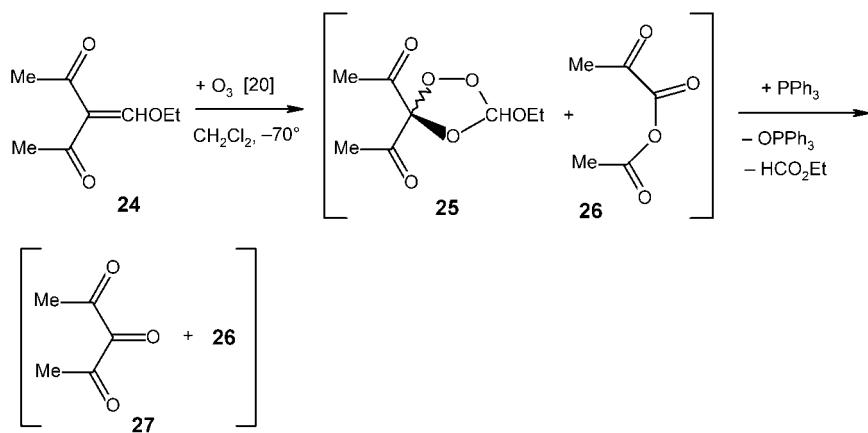
²⁾ Man vergleiche hierzu den Artikel von *Maelicke* unter dem Titel „Wer zitiert wen?“ [17].

³⁾ Cf. [19a] auf S. 166.

Schema 7. Ozonolysen 1-acyl-substituierter vinyloger Ester **19** [16][5] und **22** [18][19]

Alken-Ozonolyse-Mechanismus bieten. Darüber hinaus wird über die kritische Analyse der Ozonolyse-Ergebnisse am cyclischen vinylogen Carbonsäure-ester **22** berichtet, um den Vorschlag von *Bailey* [19] zu überprüfen.

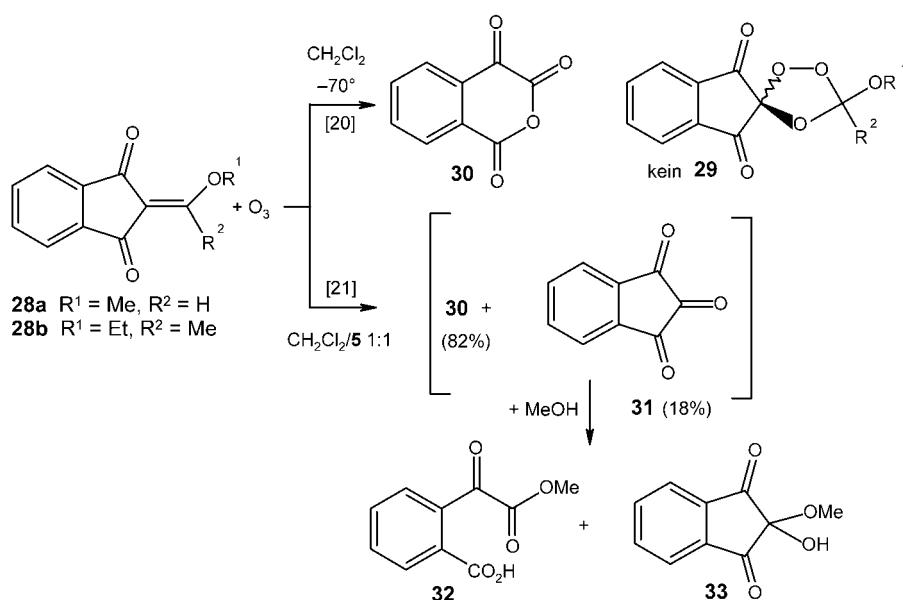
2. Reaktionen. – Da Versuche, 2-(Alkoxy-methyliden)cyclohexan-1,3-dione – Analoga des Meldrumsäure-Derivates **10** – herzustellen, ohne Erfolg geblieben waren [9], wurde leicht herstellbares 3-(Ethoxymethyliden)pentan-2,4-dion (**24**) mit O_3 gemäss *Schema 8* umgesetzt [20]. Neben HCO_2Et entstand bei -70° ein ohne Zersetzung nicht trennbares *ca.* (1:1)-Gemisch des zu **11** analogen Ozonids **25** (54% gemäss iodometrischer Titration) und des gemischten Anhydrids **26** von Brenztraubensäure und AcOH (45% gemäss 1H -NMR) als *Baeyer–Villiger*-Oxidationsprodukt.

Schema 8. Ozonolyse von 3-(Ethoxymethyliden)pentan-2,4-dion (**24**)

In diesem Gemisch wurde die peroxidische Komponente mittels Ph_3P zu rotem Pentan-2,3,4-trion (**27**) deoxygeniert. Das resultierende, Peroxid-freie Reaktionsgemisch wurde anschliessend im Vakuum destilliert. Eine saubere destillative Trennung von **26/27** war jedoch nicht möglich.

Analog zu dem offenkettigen vinylogen Ester **24** wurden die sich vom Indan-System ableitenden exocyclischen vinylogen Ester **28a,b** mit O_3 gemäss *Schema 9* umgesetzt [20][21]. Abweichend von den Ozonolysen von **10** und **24** konnten hier jedoch selbst bei -70° keine Ozonide **29a,b** (analog zu **16**) beobachtet werden. Auch bei -70° war die Reaktionslösung sofort Peroxid-frei. Hauptprodukte der Umsetzungen war das *Baeyer–Villiger*-Produkt Phthalonsäure-anhydrid (**30**). Wurde die Ozonolyse von **28a** in einem (1:1)-Gemisch aus CH_2Cl_2 und Methylformiat (HCO_2Me) bei -70° durchgeführt, so resultierte ein tieffarbigeres Gemisch aus **30** (82%) und Indan-1,2,3-trion (**31**; 18%). Das Produkterhältnis wurde dabei durch Umsetzung des Reaktionsgemisches mit MeOH zum Monoester **32** und zum Halbacetal **33**, gefolgt von $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Analyse, ermittelt (*Schema 9*). Wurde dem Lösungsmittel CH_2Cl_2 bei obiger Ozonolyse statt 50% HCO_2Et dieselbe Menge an DMSO zugesetzt⁴⁾, so wurde **31** nicht gebildet. Mit anderen Worten: das Ergebnis kann nicht von der Polarität des Lösungsmittelgemisches abhängen.

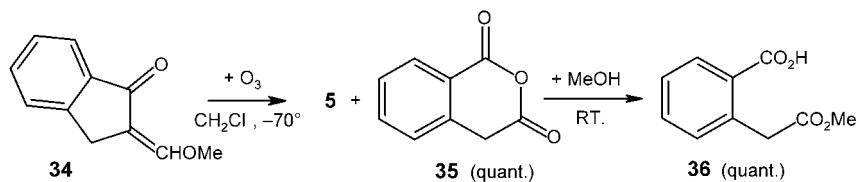
Schema 9. Ozonolyse von 2-(Methoxymethyliden)indan-1,3-dionen (**28**)



Die zusätzliche Acyl-Gruppe im vinylogen Ester **28a** hatte zudem keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf, denn der entsprechende vinylog Ester **34** lieferte in CH_2Cl_2 das entsprechende Ozonolyse-Ergebnis (negativer Peroxidtest) und das Anhydrid **35**

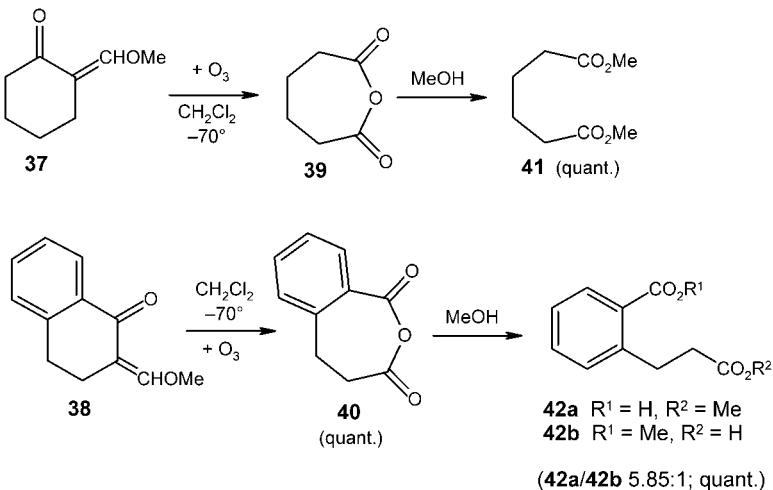
⁴⁾ $E_T(30) = 45,0$ (HCO_2Et) vs. 45,1 (DMSO) [22].

Schema 10. Ozonolyse von 2-(Methoxymethyliden)indan-1-on (34)



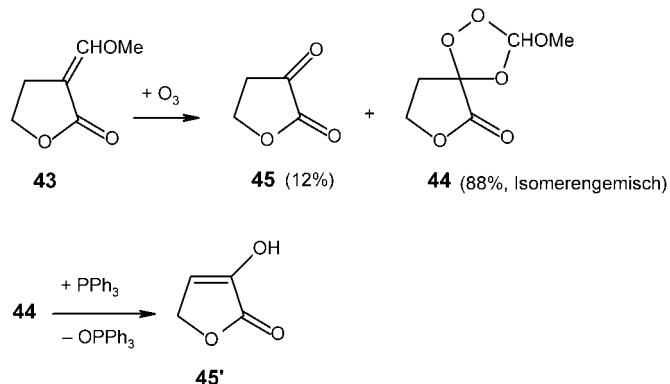
(Schema 10). Umsetzung des (auch unabhängig hergestellten) Anhydrids **35** mit MeOH bei Raumtemperatur lieferte regioselektiv und quantitativ den Halbester **36**.

Wegen der Unzugänglichkeit von 2-(Alkoxy-methyliden)cyclohexan-1,3-dionen wurden die leicht herstellbaren Verbindungen **37** und **38** (vinyloger Ester mit exocyclischen (C=C)-Bindungen, jedoch ohne zweite (C=O)-Gruppe) der Ozonolyse unterzogen (Schema 11) [21]. In beiden Fällen waren die Reaktionslösungen bei -70° Peroxid-frei, und es wurden als Baeyer–Villiger-Produkte die leicht polymerisierenden Anhydride **39** und **40** in Lösung erhalten. Diese lieferten nach Zugabe von MeOH unter Erwärmung auf Raumtemperatur nach 24 h Dimethyl-adipat (**41**; aus **39**) bzw., ausgehend von **40**, ein Gemisch aus **42a/42b** (Verhältnis 5,85:1; quantitativ).

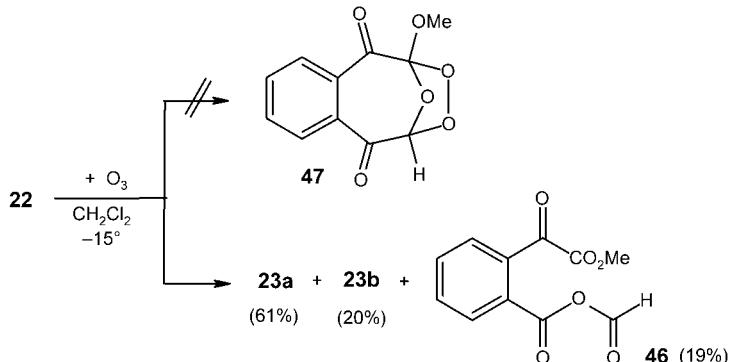
Schema 11. Ozonolyse von 2-(Methoxymethyliden)cyclohexan-1-on (37) und seinem 5,6-Benzo-Analogen **38**

Abweichend von den exocarbacyclischen vinylogen Estern **34**, **37** und **38** lieferte der heterocyclische vinyloger Ester **43** bei der Ozonolyse in CH₂Cl₂ bei -70° (oder in CDCl₃ bei -65°) ein Stereoisomerengemisch des Ozonids **44** (88%) sowie das Ketolacton **45** (12%), das leicht zum Enol **45'** isomerisierte (Schema 12). Deoxygenierung von **44** mit Ph₃P bei Raumtemperatur lieferte unter Abspaltung von HCO₂Et ausschliesslich die Enol-Form **45'**.

Schema 12. Ozonolyse von 3-(Methoxymethyliden)tetrahydrofuran-2-on (43)

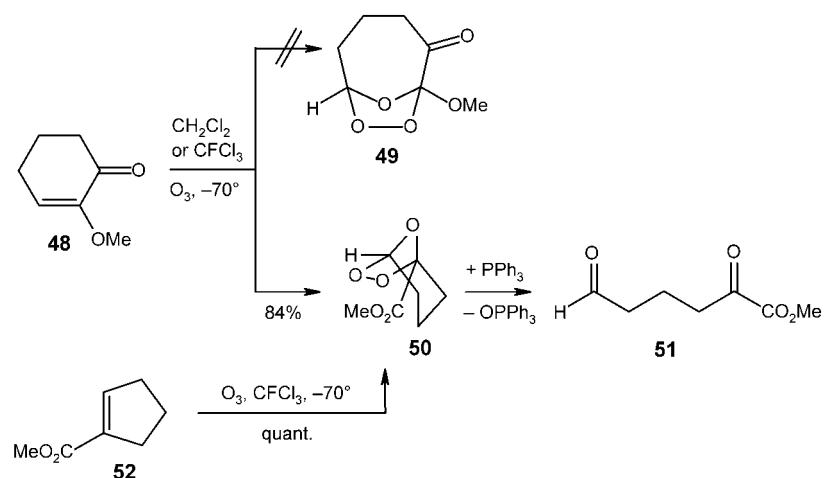


Die Ozonolysen diverser offenkettiger vinyloger Ester [21] lieferten entsprechende Ergebnisse; insgesamt konnte die Annahme von *Bunnelle* [13] jedoch experimentell nicht bestätigt werden. Im Zusammenhang mit den Vermutungen von *Bailey* [19], die den Schlussfolgerungen von *Bernatek et al.* [18], u. a. aus der Ozonolyse von **22** (s. Schema 7), widersprachen, wurde **22** nochmals ozonisiert, und zwar in CH_2Cl_2 und bei -15° wegen der relativ geringen Löslichkeit der Verbindung (Schema 13). Wie *Bailey* vermutet hatte, konnte 1H -NMR-spektroskopisch ein Gemisch aus Ozonid-Ester **23a** (61%) und Ozonid-Aldehyd **23b** (20%) zusammen mit dem Anhydrid **46** (19%) identifiziert werden. Für das „normale“ Ozonid **47** konnten jedoch keine Hinweise gefunden werden.

Schema 13. Bestätigung einer Vorhersage von Bailey [19] für die Struktur der Ozonolyse-Produkte von 2-Methoxy-1,4-naphthochinon (**22**) im Gegensatz zu Feststellungen von Bernatek et al. [18]

Denkt man sich das Ozonid-Fragment in **23a,b** formal durch eine (C=C)-Bindung ersetzt, dann stellen diese beiden Ozonide gegenüber **47** quasi Ringverengungsprodukte dar. Um zu prüfen, ob diese formale Ringverengung auf die Struktur vinyloger Ester allein zurückzuführen ist, wurde der Enolether **48**, hergestellt aus Cyclohexan-1,2-dion, entsprechend ozonisiert (Schema 14). Doch entstand auch in diesem Fall nicht das „normale“ Ozonid **49**, sondern das formal ringverengte Ozonid **50** als Produkt

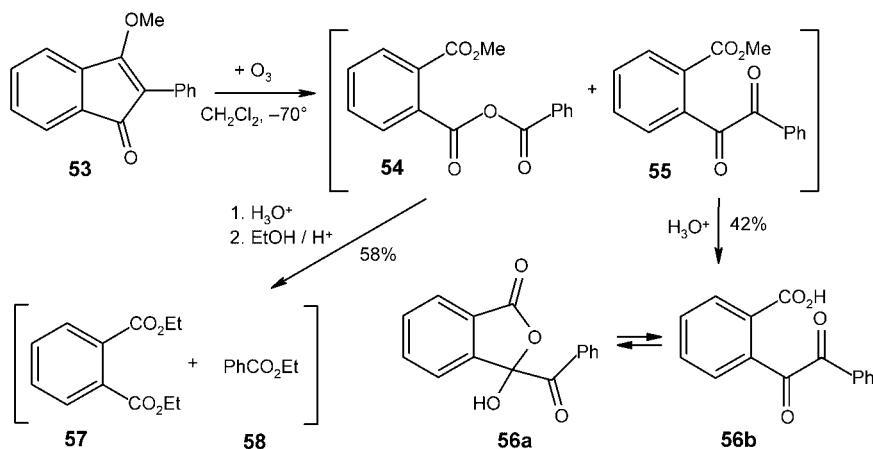
Schema 14. Intramolekulare gekreuzte Ozonolyse von 2-Methoxycyclohex-2-en-1-on (48) und unabhängige Erzeugung des Ozonids 50 aus Methyl-cyclopent-1-en-1-carboxylat (52)



einer intramolekularen gekreuzten Ozonid-Bildung. Während der bei der Deoxyge-
nierung mittels Ph₃P entstandene 5-Oxopentansäure-methyl-ester (51) sowohl aus **49**
als auch aus **50** resultieren sollte, war die quantitative Ozonolyse von Cyclopenten-1-
carbonsäure-methyl-ester (**52**) zu **50** ein eindeutiger Strukturbeweis für letztere
Verbindung.

3-Methoxy-2-phenylinden-1-on (**53**), eine rote Verbindung, reagierte mit O₃ in
CH₂Cl₂ bei -70° zu einer Peroxid-freien Lösung, in der die Produkte von zwei
parallelen Reaktionswegen nachgewiesen werden konnten: *a*) das Folgeprodukt **54**
einer intermediären Baeyer–Villiger-Oxidation und *b*) das Benzil-Derivat **55** als
Produkt einer (C=C)-Spaltung unter Bildung von zwei (C=O)-Gruppen (*Schema 15*).

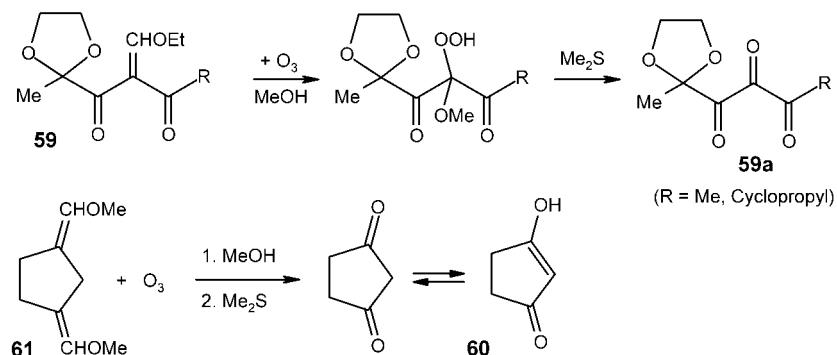
Schema 15. Ozonolyse des vinylogen Carbonsäure-esters **53** und Bestimmung der gebildeten Spaltprodukte über die Charakterisierung ihrer Solvolyse-Produkte



Da sich **54** und **55** chromatographisch nicht unzersetzt trennen liessen, wurde das Gemisch zunächst hydrolysiert und die im kalten wässrigen Medium unlösliche Benzil-2-carbonsäure (**56a**), die mit der Lacton-Form **56b** im Gleichgewicht steht, abfiltriert (*Schema 15*). Aus der wässrigen Mutterlauge liessen sich dann Phthalsäure und Benzoesäure gemeinsam extrahieren. Das Gemisch dieser Carbonsäuren wurde verestert und die resultierenden Komponenten **57** und **58** nach fraktionierter Destillation charakterisiert. So konnte gezeigt werden, dass die beiden oben genannten Reaktionswege im Verhältnis von *ca.* 3:2 nebeneinander ablaufen.

Die Ozon-Spaltung offenkettiger vinyloger Ester **59** in MeOH, gefolgt von sofortiger reduktiver Aufarbeitung in Gegenwart von Dimethyl-sulfid, wurde auch zur Herstellung von Monoacetalen des Typs **59a** verwendet, wie in *Schema 16* aufgezeigt [23]. Aus mechanistischer Sicht ist jedoch diese ‚Eintopf-Methodik‘, die wir auch zur Synthese von Cyclopantan-1,3-dion (**60**) aus dem doppelten Enolether **61** verwendet hatten [24a], nicht aussagekräftig. In dieser Arbeit wurde jedoch auch das **61** entsprechende ‚Bis(morpholino-enamin)‘ ozonisiert. Obwohl dessen Doppelbindungen eine höhere Elektronendichte aufweisen und demzufolge gemäss dem *Criegee*-Mechanismus hätten glatter mit O₃ reagieren sollen, war das Gegenteil der Fall. Dies wurde im übrigen generell bei Ozonisierungen von Enamin-Doppelbindungen im Vergleich mit entsprechenden Enolethern gefunden [24b].

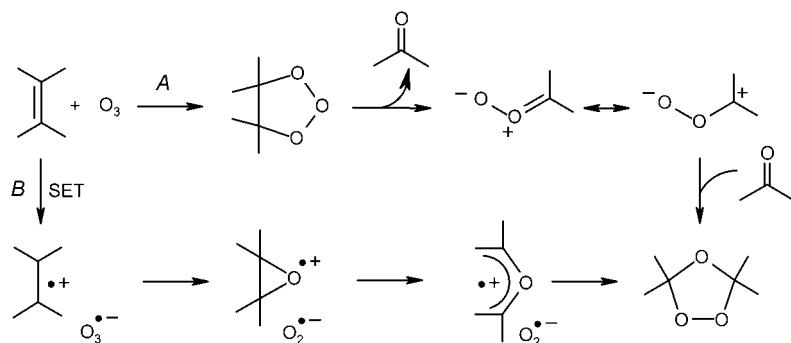
Schema 16. Ozonolyse weiterer vinyloger Carbonsäure-ester **59** und des Bis(enolether)s **61** zur Synthese von Oligocarbonyl-Verbindungen **59a**, **60**



3. Diskussion. – In vorangegangenen Arbeiten [1][25] haben wir dem etablierten Mechanismus für die Ozonolyse von Alkenen aufgrund der unzähligen Ausnahmen⁵⁾ einen alternativen Mechanismus gegenüber gestellt. Während Mechanismus *A* gemäss *Schema 17* nach *Criegee* [14] auf Carbonyl-oxiden oder sog. *Criegee*-Zwitterionen basiert, geht unser Vorschlag, wie für eine Oxidationsreaktion, von einem primären SET aus (Mechanismus *B*), gefolgt von einer anschliessenden Mono-Oxygenierung zu formalen Radikalkationen von Carbonyl-yliden oder 2-Oxa-1,3-diylen, was für die resultierenden Radikalkationen ohne Belang ist. Im ersten Fall soll die abschliessende

⁵⁾ In den umfassenden Monographien von *Bailey* [26] werden diese in vier Kapiteln (Band I, Kap. 9–11, Band II, Kap. 12) bis 1982 angeführt.

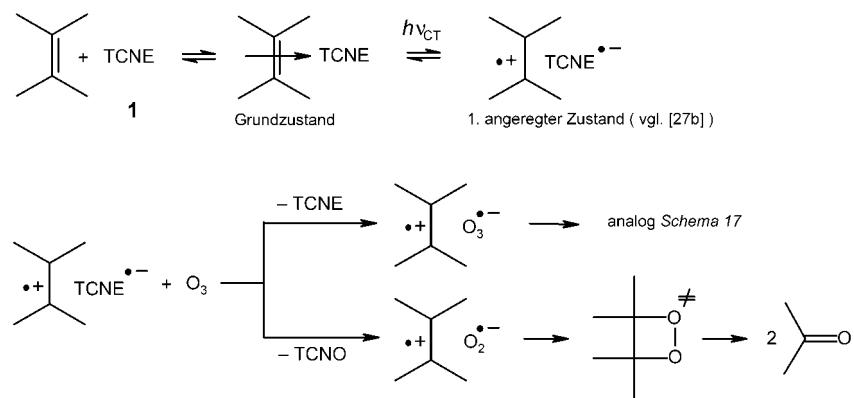
Schema 17. Klassischer (A) vs. alternativer (B) Alken-Ozonolyse-Mechanismus



Ozonid-Bildung über eine umstrittene 1,3-dipolare Cycloaddition des Carbonyl-oxids an eine Carbonyl-Gruppe erfolgen. Im zweiten Fall soll die Carbonylylid-Stufe eine aus der Literatur bekannte und unabhängig durchführbare Dioxygenierung erfahren.

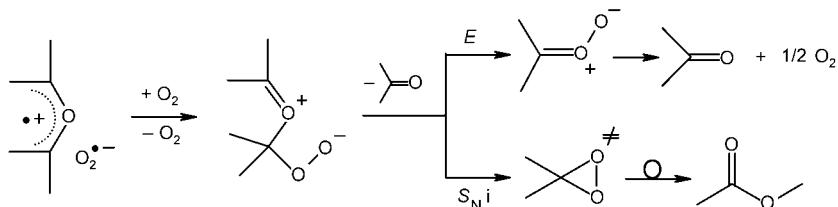
3.1. *Alken-Ozonolyse nach Criegee-Günther in Gegenwart von TCNE*. Im Jahr 1963 hatten *Criegee und Günther* [2] über „Eine neue Variante der Ozonspaltung“ berichtet, die ursprünglich dazu gedacht war, die postulierten Carbonyl-oxide mit TCNE durch eine [3+2]-Cycloaddition abzufangen. Dort berichteten die Autoren zwar über die intermediäre Bildung farbiger Komplexe aus Olefinen mit TCNE, zogen jedoch aus dieser Tatsache keine weiteren Rückschlüsse, sondern behandelten das Alken/TCNE-Gemisch bei der Ozonisierung *a priori* so, als wäre TCNE nicht zugegen. Anstelle der erwarteten Cycloaddukte der postulierten Carbonyl-oxide an TCNE wurde nur TCNO (Tetracyanooxiran; **4**) gefunden. Unsere eigenen Arbeiten zur Herstellung von α -Oxosulfonen unter Anwendung der *Criegee-Günther*-Methode bestätigten zwar die CT-Komplexbildung [3] und waren präparativ erfolgreich, die vorausgesetzte Regioselektivität der Bildung der Carbonyl- und Carbonyl-oxid-Komponente aus der ozonisierten (C=C)-Bindung widersprachen indessen der allgemeinen Selektivitätsregel [4–6]. Nachdem dann das System **10**/O₃, von der An- oder Abwesenheit von TCNE völlig unbeeinflusst, das nicht erwartete Ozonid **11** lieferte (*Schema 4*), ohne dass zuvor eine ausgeprägte CT-Farbe beobachtet wurde, begannen wir nach den Gründen für diese unerwarteten Ergebnisse zu suchen. Wichtig erschien uns dabei, dass die Ozonisierung eines CT-Komplexes aus einem Olefin als π -Elektronen-Donor und TCNE als π -Elektronen-Akzeptor („ π -Säure“, vgl. [27a]) nicht mit der des reinen Olefins gleichgesetzt werden darf, bei der TCNE erst mit sekundären Ozonisierungsprodukten, etwa Primärozoniden oder Carbonyl-oxiden, reagieren soll. TCNE ist gegen O₃ inert [2], wird aber von nucleophilen Oxygenierungsmittern [28] leicht zum Epoxid oxidiert. Die Annahme der Epoxidierung von TCNE durch das Ozonid-Radikal anion O₃^{·-} aus einem Alken-Ozonolyse-Gemisch war somit naheliegend (*Schema 18*). In Abwesenheit von TCNE sollte O₃^{·-} direkt durch Einelektronen-Transfer (SET) vom Olefin zum Ozon gebildet werden. Im Olefin/TCNE-CT-Komplex jedoch sollte der SET *via* Radikal anion von TCNE erfolgen. Falls aber das Olefin selbst eine π -Säure ist, wie z.B. Alkyliden-substituierte Meldrumsäuren (sog. „organische Lewis-Säuren“ [29]), dann sollte TCNE, wie bei der Ozonolyse von **10** beobachtet [9], keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben.

Schema 18. Alternative Interpretation der Criegee–Günther-Ozonolyse von Olefinen in Gegenwart von TCNE (2) [2] unter Berücksichtigung der Reaktion sichtbarer intermediärer CT-Komplexe und Ausschluss von Carbonyl-oxiden als Intermediate sowie Einschluss von Ozonolysen ohne Beteiligung von anwesendem TCNE



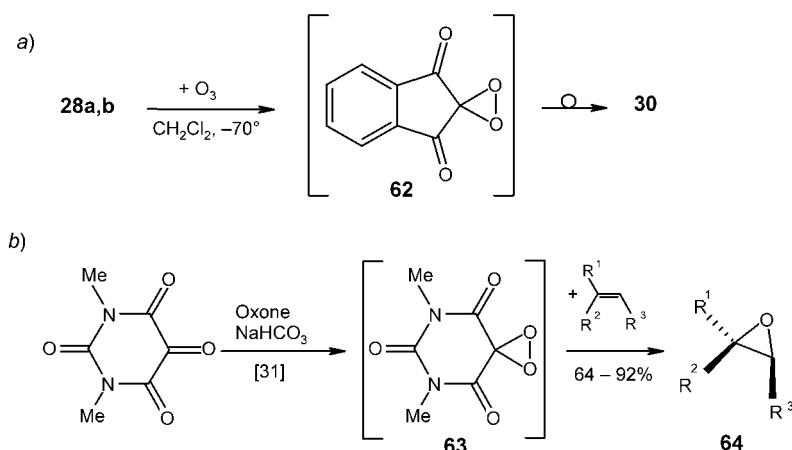
3.2. Bildung Peroxid-freier Lösungen bei der Alken-Ozonolyse in inerten Lösungsmitteln. Der letzte Schritt bei der Ozonid-Bildung gemäss Mechanismus B (Schema 17) wird als Mehrstufen-Reaktion unter Beteiligung von molekularem O_2 gesehen (Schema 19). Zwischenzeitlich auftretenden Carboxonium-Peroxid-Zwitterionen wird beim alternativen Mechanismus diejenige Rolle zugedacht, welche die Carbonyl-oxide beim Criegee-Mechanismus haben sollen. Zum Thema *Carbonyl-oxide* bleibt anzumerken, dass diese in Lösung *nicht* zu Dioxiranen isomerisieren [30a], sondern ausschliesslich zu Carbonyl-Verbindung und O_2 zerfallen [30b–d].

Schema 19. Zusammenhang zwischen möglicher Bildung von zwitterionischen Carbonyl-oxiden und von kovalenten Dioxiranen auf der Basis angewandter Carboxonium-Chemie



Wie die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse zeigen, laufen, je nach Alken und Lösungsmittel, folgende Reaktionen ab: 1) intramolekulare Addition zum Ozonid (Schemata 4 und 17); 2) intramolekulare Addition zum Ozonid und $S_{N}i$ -Reaktion zum postulierten Dioxiran-Derivat mit anschliessender Umlagerung zum Baeyer–Villiger-Produkt (Schema 8); 3) intramolekulare Addition zum Ozonid und Bildung von zwei Carbonyl-Gruppen (Schema 12); 4) $S_{N}i$ -Reaktionen unter ausschliesslicher Bildung von Baeyer–Villiger-Produkten über vermutete Dioxiran-Zwischenstufen (Schemata 9–11); 5) Bildung von Baeyer–Villiger-Produkten neben Bildung von zwei Carbonyl-Gruppen (Schemata 9 und 15). Wie in Schema 20, a dargestellt, wird als Vorstufe von Phthalonsäure-anhydrid (30) das Spirodioxiran 62 vermutet, ein Analogon von 63 [31].

Schema 20. Vermutliche Spirodioxiran-Zwischenstufen **62** und **63** cyclischer 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen



Das als Carbonamid-Derivat gegen eine Umlagerung *via* Dioxiran-Carbonsäure-ester-Isomerisierung [30c][32] resistenter Spirodioxiran **63** epoxidiert (trisubstituierte) Alkene stereospezifisch zu den entsprechenden Oxiranen des Typs **64** (*Schema 20,b*)

3.3. *Inter- und intramolekulare gekreuzte Ozonid-Bildung.* Die erste gezielte intermolekulare gekreuzte Ozonid-Bildung haben Criegee *et al.* [33] am Beispiel der Ozonolyse von 2,3-Dimethylbut-2-en (**14a**) in Gegenwart von Formaldehyd beschrieben, wobei das Isobuten-Ozonid **65** in höherer Ausbeute (55%) als bei der direkten Isobuten-Ozonolyse (40%) erhalten wurde (*Schema 21, Weg 1*). Anstelle des dort beschriebenen Carbonyl-oxid-Mechanismus führt der alternative Mechanismus hier prinzipiell zu zwei Erklärungsmöglichkeiten, ausgehend vom bifunktionellen Carbonylylid-Radikalkation **66**.

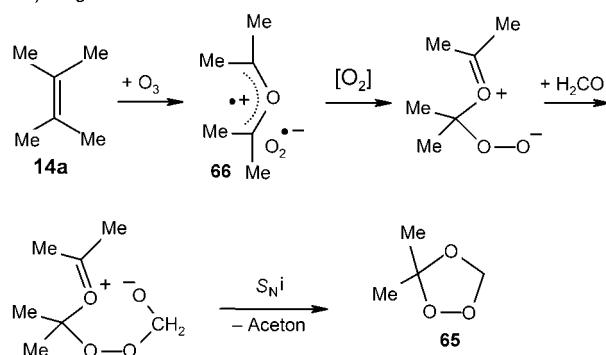
Radikalkationen zeigen strukturbedingt sowohl radikalische als auch ionische Eigenschaften, wie am einfachsten Carben-Radikalkation in Lösung kinetisch untersucht worden ist [34]. Nach *Eberlin et al.* [35] zeigt das Carbonylylid-Radikalkation **67** in der Gasphase formal einen interessanten Methylen-Radikalkation-Transfer auf beliebige Ketone unter Abspaltung von Formaldehyd (*Schema 22*). Sollte obige Reaktionsfolge auch in Lösung während der Ozonolyse möglich sein, dann würde dies auch *Weg 2* in *Schema 21* realistisch erscheinen lassen.

Der eindeutige, wenngleich überraschende Reaktionsverlauf bei der Ozonolyse von 2-Methoxycyclohex-2-en-1-on (**48**) (Schema 14) lässt, in Analogie zu Schema 21, mehrere Deutungsrichtungen zu, wie in Schema 23 gezeigt, ausgehend vom formalen, Mesomerie-stabilisierten Radikalkation/Radikal-anion-Paar **68**. Gemäß Weg A könnte das Peroxid-Radikal-anion entweder am C(3)-Atom der Carbonyl-Gruppe des Oxepan-Rings nucleophil oder am C(7)-Atom radikalisch angreifen, was formal einer [4 + 2]-Cycloaddition zu einem Trioxabicyclo[3.2.2]nonan-Ring entspricht. Die hohe Nucleofugie des Lacton-Kations in **69** und **70** sollte eine intramolekulare S_N -Reaktion über das cyclische Peroxycarbenium-Ion **71** zum Ozonid **50** bewirken⁶⁾.

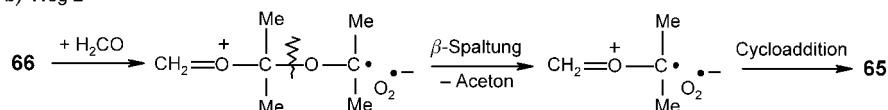
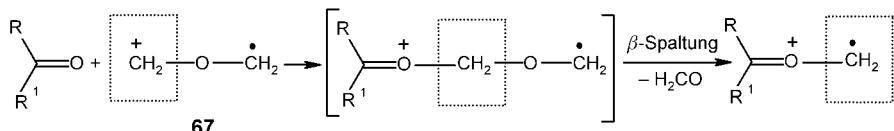
⁶⁾ Weiterführende Literatur zu Peroxycarbenium-Ionen findet man in [25e].

Schema 21. Alternative Erklärungsmöglichkeit für die erste gekreuzte Ozonolyse nach Criegee et al. [33]

a) Weg 1



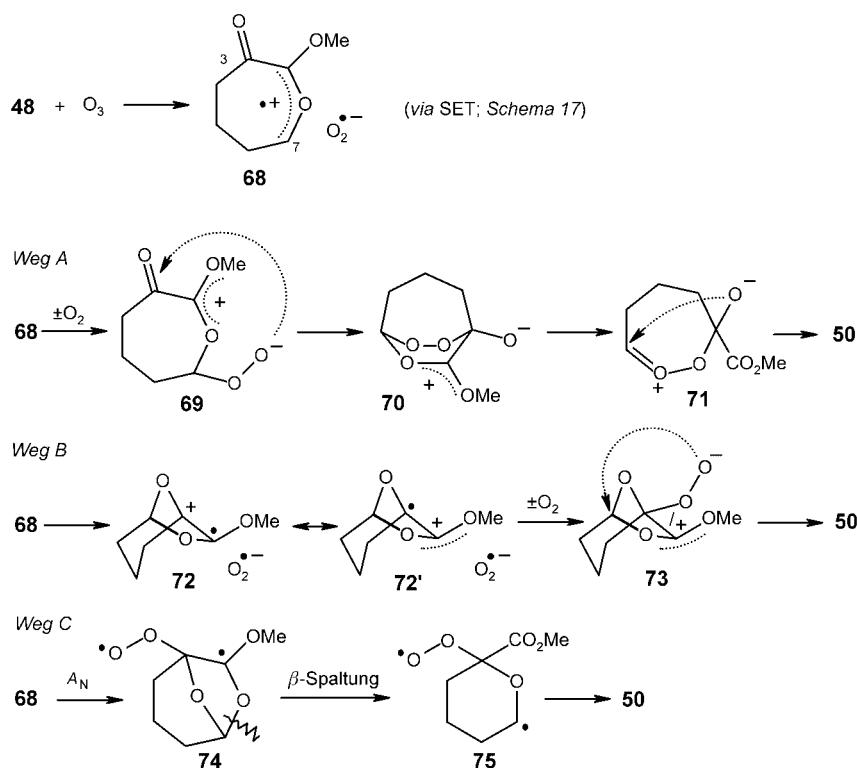
b) Weg 2

Schema 22. CH_2 -Gruppen-Transfer auf Ketone in der Gasphase nach Eberlin et al. [35]

Gemäss Weg B (in Analogie zu Schema 21) sollte die C(3)-Carbonyl-Gruppe von **68** wegen des Carbonylylid-Radikalkations intramolekular elektrophil am O-Atom zum Dioxabicyclo[3.2.1]octan **72** geschlossen werden. Die Bredt'sche Regel sollte in diesem Fall kein Hindernis darstellen, weil das Brückenkopf-C-Atom von **72** Teil eines Radikalkations ist, so dass das radikalische Brückenkopf-C-Atom des Tautomeren **72'** benachbart zu einem Mesomerie-stabilisierten Lacton-Kation steht. Die Folgereaktion mit O_2^- (in Gegenwart von O_2) sollte dann ebenfalls das Ozonid **50** via **73** liefern (Schema 23).

Der Vollständigkeit halber sei nun auch noch eine dritte Möglichkeit, Weg C in Schema 23, diskutiert. Dieser ist dadurch gegeben, dass das Peroxid-Radikalanion **68** zunächst nucleophil an C(3) angreift. Das dabei gebildete Oxid-Anion sollte dann via C(7)-Atom des formalen Carbonylylid-Radikalkations zum bicyclischen Diradikal **74** reagieren können. β -Spaltung zum monocyclischen Biradikal **75** gefolgt von radikalischer Cyclisierung sollte dann auch auf diesem Weg zu **50** führen. Dabei ist Weg C eventuell sogar am wahrscheinlichsten, setzt jedoch für die intramolekulare Cyclisierung ein Singulett-Biradikal voraus, oder aber einen vorausgehenden SET-Prozess zum zwitterionischen Carboxonium-Peroxid. Die geringere Ausbeute an Ozonid **50** (84%)

Schema 23. Alternative Reaktionswege zur intramolekularen gekreuzten Ozonid-Bildung bei der Ozonolyse von Enolether **48** aus Schema 14



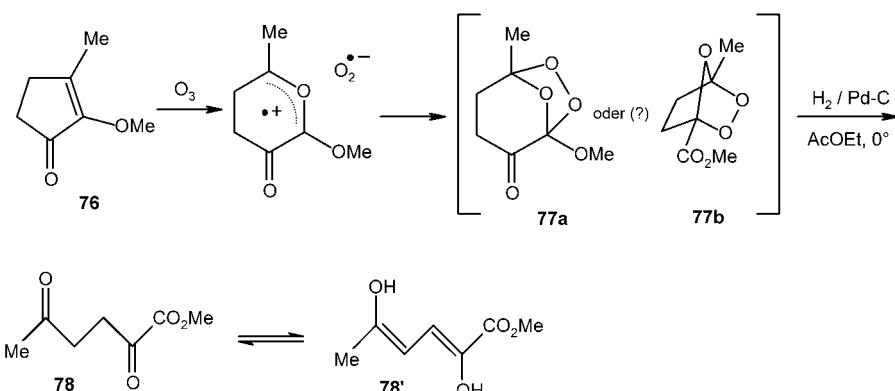
steht der quantitativen Umsetzung bei der Ozonisierung von **52** (Schema 14) gegenüber. Dies könnte allerdings auch einen anderen Grund haben.

Der Vergleich mit einer verwandten Ozonolyse (Schema 24), jener von 2-Methoxy-3-methylcyclopent-2-en-1-on (**76**) nach Hesse *et al.* [36], hilft uns nicht weiter, weil das dort gebildete Ozonid sowohl die ‚normale‘ Struktur **77a** als auch jene des Umlagerungsproduktes **77b** haben könnte und nicht näher charakterisiert, sondern in einer Eintopf-Synthese direkt zu **78/78'** hydriert wurde (Diketo-Diendiol-Tautomerie).

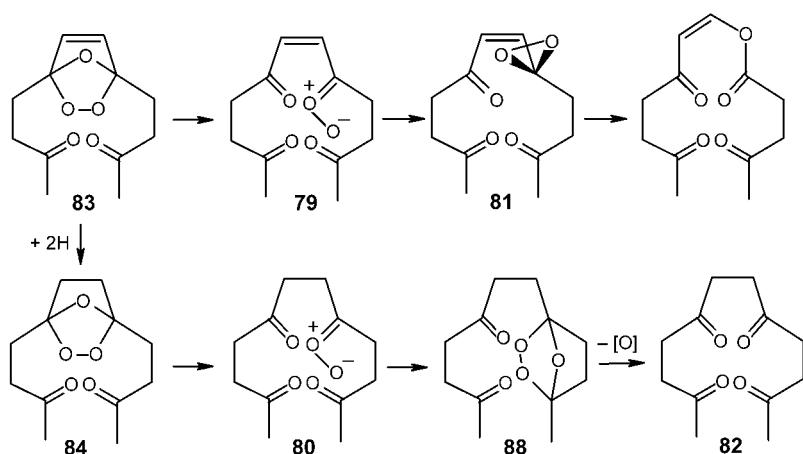
In ihrer Arbeit ‚on the question of carbonyl oxide intermediates in the oxygen transfer by furan endoperoxides and bicyclic ozonides: intramolecular trapping experiments‘ stellten Adam und Rodriguez [37] die Carbonyl-oxide **79** und **80** als Zwischenstufen in den Mittelpunkt ihrer Betrachtungen (Schema 25).

Mangelhaft an der mechanistischen Interpretation von Adam und Rodriguez [37] ist, dass das Dioxiran **81** trotz seiner grossen Ringspannung aus dem Carbonyl-oxid **79** gebildet werden soll, obwohl in **81** beide O-Atome in Allyl-Position stehen, während das gesättigte Carbonyl-oxid **80** kein Dioxiran als Vorstufe für ein Baeyer–Villiger-Oxidationsprodukt mehr bilden soll. Aus unserer Sicht stellt diese Arbeit ein Musterbeispiel für nicht erkannte Carboxonium-Chemie [38][25b] dar.

Schema 24. Ozonolyse des 2-Methoxy-3-methyl-cyclopent-2-en-1-ons (76) und unmittelbare reduktive Aufarbeitung nach Hesse und Bayer [36]

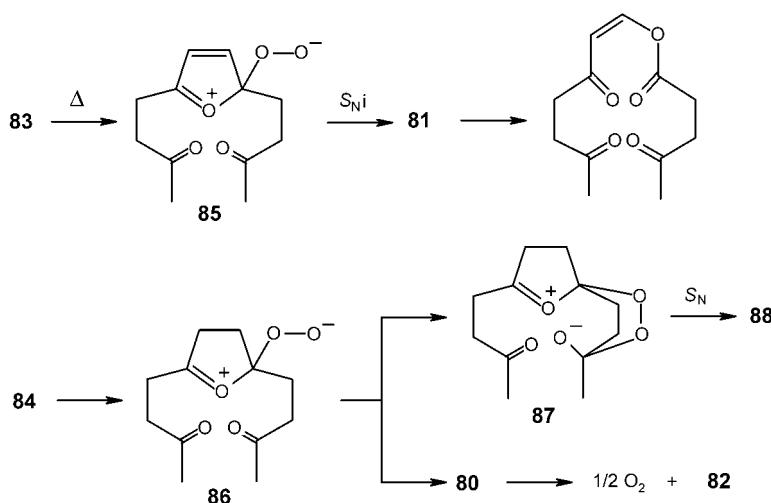


Schema 25. Thermische Isomerisierungen des Diketo-furan-endo-Peroxids 83 und seines Dihydro-Derivats 84 nach Adam und Rodriguez [37]



Ein Carbonyl-oxid sollte in Anlehnung an [30b,c] nur bei der Deoxygenierung zum Tetraketon **82** eine Rolle spielen. Gemäss Carboxonium-Chemie sollten aus **83** und **84** thermisch die Ring-geöffneten Carboxonium-Peroxide **85** und **86** entstehen (Schema 26), wobei die gegenüber einem Oxid-Ion abgeschwächte Nucleophilie der Peroxid-Funktion aufgrund der aus der Allylstellung in **85** resultierenden höheren Nucleofugie ausreichend ist, eine S_Ni -Reaktion zum Dioxiran **81** zu bewirken. Im Fall des (C,C)-gesättigten Carboxonium-Peroxids **86** orientiert sich das Peroxid-Anion jedoch als Nucleophil zu schon zuvor vorhandenen elektrophilen Zentren, sei es unter Rückbildung des Ausgangsozonids in einer Gleichgewichtsreaktion, sei es durch Angriff am benachbarten Carbonyl-C-Atom unter Bildung eines Oxid-Nucleophils in **87**. Intramolekulare S_N -Reaktion des nucleofugen Carboxonium-Restes unter Fünf-Ring-Bildung sollte dann zum bicyclischen Ozonid **88** führen.

Schema 26. Erklärung der Reaktionsergebnisse von Adam und Rodriguez [37] über angewandte Carboxonium-Chemie [38]



Verwandte Carboxonium-Peroxide aus Ozoniden wurden schon vor längerer Zeit durch Dimerisierung zu Hexaoxacyclodecanen nachgewiesen [25b]. Die Fehlinterpretation von Mesomerie [39] oder Valenztautomerie [40] zwischen *zwitterionischen* Carbonyl-oxiden und Dioxiranen unter normalen Bedingungen ist aufgrund des bekannten Wissens von Bindungsbruch und -bildung auf der Basis von Bindungs- und Ringspannungsenergien nicht tolerierbar. Carbonyl-oxide können in Lösung überhaupt nicht zu Dioxiranen isomerisiert werden, wie Sawaki *et al.* [30a] aufgrund zahlreicher vorangegangener Arbeiten deutlich herausstellten.

4. Schlussfolgerungen. – Vinyloge Carbonsäure-ester und ihre Isomeren reagieren prinzipiell mit O_3 genauso wie einfache Enolether. Da diese jedoch in der Regioselektivität der vermeintlichen Spaltung in Carbonyl-Komponente und Carbonyl-oxid-Komponente der Selektivitätsregel nach *Criegee* und *Bailey* widersprechen, ist die Anwendung des *Criegee*-Spaltungsschemas auf die Enolether-Ozonolyse nicht tragbar. Daran ändert auch das folgende, unzutreffende Postulat von *Bunnelle* für die entgegengesetzte Spaltungsrichtung bei vinylogen Carbonsäure-estern nichts (s. [13] auf S. 68): ,*Ester oxides undergo efficient intramolecular cyclization with ketones to form ozonides*‘.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Die Verbindungen **22** [41], **24** [42], **28b** [43], **34** [44], **37** [45] und **52** [46] wurden gemäß Literatur hergestellt. Die bei den Ozonisierungen verwendeten Lsgm. waren absolut trocken. Die Erzeugung von O_3/O_2 -Gemischen und ihre Gehaltsbestimmung (1.9–2.0 mmol O_3 /min) wurden in [25e] beschrieben. Reaktionskontrollen wurden mit DC-Fertigfolien (*Alugram SIL G/UV₂₅₄* und *Polygram Alox N/UV₂₅₄*; *Macherey & Nagel*) durchgeführt. Qualitative Peroxid-Bestimmungen erfolgten mit Teststäbchen (*Merck-oquant 10 011*; *Merck*) und/oder mittels Dünnschichtchromatographie (DC) durch Tüpfeln mit essigsaurer KI-Lsg. Zur quant. Peroxid-Bestimmung wurde das Gesamtvolumen der zu prüfenden Lsg. an einem Aliquot, das

mit AcOH, MeOH und wässr. KI-Lsg. im Überschuss versetzt worden war, bestimmt. Dabei wurde das nach 10-minütiger Wartezeit bei RT. freigesetzte I₂ mit 0,1M Na₂S₂O₄-Lsg. titriert und der so ermittelte Peroxid-Gehalt der Probe auf das Gesamtvolumen umgerechnet. Säulenchromatographie (SC) wurde mit Kieselgel (*Silitech* 63–200 mesh, *ICN*, oder *ASTM* 70–325 mesh, *Macherey & Nagel*) in Glassäulen oder in Schlauchfolie (*Merck*) durchgeführt. Schmp.: Geeichter *Kofler-Heitzisch*, Kupferblock und/oder *Fus-O-mat* von *Heraeus*. IR-Spektren: *Beckman IR-33* und *IR-4230*; ν in cm⁻¹. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: *Bruker WH-90* (¹H), *Bruker AM-400* (400/100 MHz); δ in ppm rel. zu SiMe₄ (= 0 ppm), *J* in Hz. EI-MS (70 eV): *Varian MAT-311*; CI-MS (120 eV, Isobutan): *Finnigan MAT-90*; in *m/z* (rel. %).

2. *Herstellung vinyloge Carbonsäure-ester*. 2.1. 2-(*Methoxymethyliden*)-1*H*-inden-1,3(2*H*)-dion (**28a**).

Variante 1. 2-(*Hydroxymethyliden*)-1*H*-inden-1,3(2*H*)-dion (3,40 g, 18 mmol) [47] wurde in 300 ml Et₂O suspendiert, tropfenweise mit 100 ml 0,4M etherischer CH₂N₂-Lsg. [48] versetzt und solange bei RT. gerührt, bis kein CH₂N₂ mehr nachweisbar war. Von Nichtgelöstem wurde abfiltriert und die etherische Lsg. *in vacuo* eingeengt. Der auskristallisierte rosaarbene Enoether **28a** wurde zweimal aus MeOH umkristallisiert: 1,47 g (40%). Schmp. 162–163°. IR (KBr): 1740, 1700 (C=O), 1640 (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,92–7,88 (*m*, 2 arom. H); 7,60 (*s*, H_{vinyl}); 4,23 (*s*, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃): 190,4, 187,8 (C=O); 164,1 (C(2)); 141,3, 140,4, 134,7, 134,4, 122,8 (Ar); 112,6 (C=CH); 65,2 (MeO).

Variante 2. Unter trockenem N₂ wurde 2-(*Hydroxymethyliden*)-1*H*-inden-1,3(2*H*)-dion (3,40 g, 18 mmol) [47] in 250 ml CH₂Cl₂ gelöst. Zur klaren Lsg. wurde eine Lsg. von 6,0 g (20 mmol) etherfeuchtem Et₃O⁺BF₄⁻ [49] in 50 ml CH₂Cl₂ unter Rühren getropft, und das Gemisch wurde 24 h bei RT. gerührt. Das Lsgm. wurde *in vacuo* abgezogen und der Rückstand mit 100 ml MeOH 3 h unter Rückfluss erhitzt [50]. Von nicht gelöstem Nebenprodukt wurde heiss abfiltriert und **28a** durch Kühlen auskristallisiert: 2,8 g (74%).

2.2. (E)-*Dihydro-3-(methoxymethyliden)furan-2(3H)-on* (**43**).

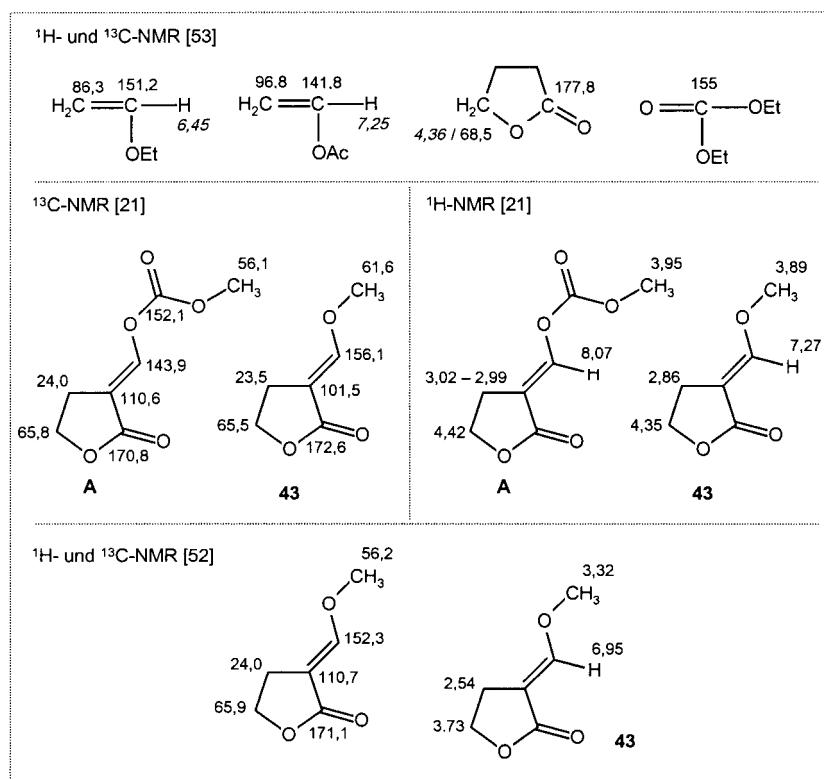
Da das Na-Salz von Tetrahydro-2-oxofuran-3-carbaldehyd [51] bei der Umsetzung mit ClCO₂Me nicht zum beschriebenen [52] Enol-methylether **43**, sondern auch über Datenvergleich aus [53] in 81% Ausbeute zum entsprechenden Kohlensäure-ester **A** (*Fig. 1*; Schmp. 114–115°) führte, wurde die Methylierung mit Me₂SO₄ durchgeführt. Zur Suspension von 20,00 g (147 mmol) des Na-Salzes von Tetrahydro-2-oxofuran-3-carbaldehyd [51] in 100 ml abs. Aceton wurden 40,60 g (300 mmol) wasserfreies K₂CO₃ und 18,60 g (147 mmol) Me₂SO₄ gegeben, und das Gemisch wurde 6 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde vom Ungleisten abfiltriert und das Lsgm. *in vacuo* abgezogen. Der Rückstand wurde fraktioniert destilliert: 12,3 g (64%) an **43**. Sdp. 143° (13 Torr). IR (Film): 1750 (C=O), 1685 (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,27 (*t*, *J*=2,6, H_{vinyl}); 4,35 (*t*, *J*=7,5, OCH₂); 3,89 (*s*, MeO); 2,86 (*td*, *J*=2,6, 7,5, CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 172,6 (C=O); 156,1 (CH=C); 101,5 (CH=C), 65,5 (OCH₂); 61,6 (MeO); 23,5 (CH₂)⁷.

2.3. 3-*Methoxy-2-phenyl-1H-inden-1-on* (**53**). Ein Gemisch von 5,00 g (23 mmol) 2-Phenyl-1*H*-inden-1,3(2*H*)-dion [54], 50 ml abs. MeOH, 5,00 g (5 mmol) Trimethyl-orthoformat und 0,50 g (2,9 mmol) TsOH wurde 72 h unter Rückfluss erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden *in vacuo* entfernt und das verbleibende tiefrote Öl in 100 ml Et₂O aufgenommen. Nach sukzessivem Ausschütteln der org. Phase mit 50 ml ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. und Trocknen (MgSO₄) wurde *in vacuo* zu einem roten Öl eingeengt, das nach Anreiben mit wenig EtOH orangefarbene Kristalle lieferte, die sich leicht zersetzen und vorsichtig aus EtOH umkristallisiert wurden: 3,54 g (65%) an **53**. Schmp. 65,5° (Zers.). IR (KBr): 1710 (C=O), 1640 (C=C), 1595 (Ar). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,48 (*d*, *J*=6,1, arom. H); 7,39–7,37 (*m*, 5 arom. H); 7,32–7,28 (*m*, 3 arom. H); 3,88 (*s*, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃): 194,3 (C=O); 172,0 (C=C–O); 140,4, 132,6, 132,0, 131,3, 130,8, 130,6, 129,8, 127,9, 127,5, 121,4, 119,0 (Ar); 111,9 (C=C–O); 60,7 (MeO).

2.4. 2-*Methoxycyclohex-2-en-1-on* (**48**). Die in der Literatur beschriebenen Methoden [55] erwiesen sich zur Herstellung präp. Mengen von **48** als wenig geeignet. Deshalb wurde **48** wie folgt hergestellt: Zu einer Mischung von 10,00 g (89 mmol) Cyclohexan-1,2-dion, 14,20 g (134 mmol) Trimethyl-orthoformat und 2,85 g (89 mmol) abs. MeOH wurden bei 0° 0,50 g (2,9 mmol) TsOH in 3 ml MeOH getropft. Danach wurde solange bei RT. gerührt, bis gemäss DC-Kontrolle kein Diketon mehr nachweisbar war. Anschliessend wurde in 150 ml Et₂O aufgenommen, nacheinander mit 50 ml ges. wässr. NaHCO₃-Lsg. und 100 ml H₂O ausgeschüttelt, getrocknet (MgSO₄) und *in vacuo* eingeengt. Das resultierende rohe Monoacetal (12,7 g) wurde sofort in einer Destillationsapparatur nach Zusatz von 0,22 g (1 mmol) Diphenylphosphinsäure solange auf 140° erhitzt, bis die MeOH-Abspaltung beendet war. Nach der üblichen Entfernung der Säure und destillativer Aufarbeitung⁸) (Badtemp. maximal 145°) wurden 6,6 g (64%) **48** als farbloses Öl erhalten. Sdp. 119° (10 Torr). IR (Film): 1690

⁷) Unsere anal. Daten unterschieden sich deutlich von denen in [52].

⁸) Das Siedeintervall von 100–117° bei 20 Torr gemäss [55b] ist möglicherweise auf eine partielle vorzeitige Zersetzung zurückzuführen.

Fig. 1. Vergleich der NMR-Daten für das Enolcarbonat **A** und den Enolether **43** [21][52][53]

(C=O), 1625 (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 5,88 (t, *J* = 4,5, H_{vinyl}); 3,61 (s, MeO); 2,53 (t, *J* = 3,2, CH₂); 2,44 (q, *J* = 5,9, CH₂); 1,98 (quint., *J* = 6,2, CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 194,3 (C=O); 151,5 (CH=C–O); 116,4 (CH=C–O); 54,7 (MeO); 38,8, 24,4, 23,0 (CH₂).

3. Ozonolysen und Folgereaktionen. 3.1 Ozonolyse von **24**. Verbindung **24** (1,42 g, 10 mmol) wurden in 10 ml CDCl₃ gelöst und bei –70° mit der molaren Menge O₃ während 5 min versetzt. Nach Erwärmen auf RT. wurde sofort eine ¹H-NMR-Analyse durchgeführt. Aus dem Integrationsverhältnis charakteristischer Signale ergaben sich als Hauptprodukte der Ozonisierung ca. 50% des leicht zersetzbaren Ozonids **25** (δ (H) 6,06 (s, CH); 3,77 (q, *J* = 7, OCH₂Me); 2,38 (s, MeO); 2,32 (s, COMe); 1,26 (t, *J* = 7, OCH₂Me) sowie äquimolare Mengen (ca. 30%) des Anhydrids **26** (δ (H) 2,50 (s, COCOMe); 2,10 (s, COMe)) und Ethyl-formiat (δ (H) 8,05 (s, HCO₂Et); 4,24 (q, OCH₂); 1,30 (t, Me))⁹). Ein Singulett im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches bei δ (H) 1,85 konnte nicht zugeordnet werden. Gemäß [53] (dort auf S. 117) sollte es zu einer Me-Gruppe gehören, die an ein quartäres C-Atom gebunden ist. Beim Einengen verschwanden zwar die Signale des leicht flüchtigen Esters **24**, das Signal bei δ (H) 1,85 wurde relativ zu den Signalen von **25** und dem Me-Signal des Pyruvyl-Restes etwas kleiner, war aber erst im Spektrum von **24** aus *Exper. 3.3* verschwunden.

3.2. Unabhängige in situ Darstellung von **26**. Zunächst wurde zu einem Gemisch von 8,80 g (10 mmol) Brenztraubensäure in 60 ml abs. Et₂O, 5,30 g (50 mmol) wasserfreiem Na₂CO₃ und 3 Tropfen abs. DMF gemäß [56] bei 0° langsam unter Rühren eine Lsg. von 12,70 g (10 mmol) Oxalyl-chlorid in 20 ml Et₂O getropft. Das Gemisch wurde 24 h bei RT. gerührt. Danach wurden 8,20 g (10 mmol) wasserfreies AcONa zugegeben und

⁹) ¹H-NMR-Literatur-Daten [53] (dort S. 208): δ (H) 8,04, 4,22, 1,30 ppm.

nochmals 12 h gerührt. Die Suspension wurde filtriert, das Lsgm. *in vacuo* abgezogen und das verbleibende Öl ¹H-NMR-spektroskopisch (CDCl₃) untersucht: δ(H) 2,51 (s, COCOMe); 2,12 (s, COMe).

3.3. *Nachweis der Ozonid-Verbindung 25 durch Ozonolyse von 24*. Verbindung 24 (7,10 g, 45,5 mmol) in 60 ml abs. CH₂Cl₂ wurde bei –70° mit ca. 50 mmol O₃ in O₂ (Einleitung eines O₃/O₂-Gasstroms von ca. 2 mmol O₃/min während 25 min) umgesetzt. Nach Erwärmen des Gemisches unter N₂ auf RT. wurde der Peroxidgehalt der Lsg. zu 54% ermittelt. Entsprechend wurde eine eiskalte Lsg. von 7,10 g (27 mmol) Ph₃P in 50 ml abs. CH₂Cl₂ zu dem wieder auf 0° gekühlten Reaktionsgemisch unter Rühren langsam getropft. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde die nunmehr tiefrote Lsg. noch 30 min bei RT. gerührt. Das Lsgm. wurde *in vacuo* eingeengt und der verbleibende Rückstand fraktioniert destilliert. Es wurden 4,9 g einer roten Flüssigkeit vom Siedeintervall 30–35° (15 Torr) erhalten, welche aus einem azeotropen Gemisch von AcOH, Ac₂O und 2,3,4-Trioxopentan (27) bestand. Reines 27 hätte bei 54° (12 Torr) sieden sollen [57]. Bei der ¹H-NMR-Analyse zeigte das Gemisch in CDCl₃ im Wesentlichen vier Signale: δ(H) 11,4 (br. s, OH von AcOH); 2,10 (s, Ac von AcOH); 2,22 (s, 2 COMe von Ac₂O; Lit. [53]: 2,20); 2,44 (s, COMe von 27; Lit. [57a]: 2,44; der Wert nach [57b] ist falsch). Das Verhältnis der Me-Signale im destillierten Gemisch AcOH/Ac₂O/37 betrug ca. 2,5:1,5:2, woraus sich eine Ausbeute von 48% an 27 über zwei Stufen ergab.

3.4. *Ozonolyse von 28a in CH₂Cl₂*. Verbindung 28a (0,51 g, 2,7 mmol) in 50 ml CH₂Cl₂ wurde bei –70° während 1,5 min ozonisiert (ca. 3 mmol O₃). Rücktitration ergab jedoch, dass nur eine äquimolare Menge O₃ verbraucht worden war. Da im Reaktionsgemisch kein Peroxid nachweisbar war, wurde die blassgrüne Lsg. *in vacuo* eingeengt. Das blassgrüne kristalline Produkt 30 (0,47 g, 99%) wurde aus AcOEt umkristallisiert. Schmp. 187,5° (Zers. > 200°; [58a]: 185–186, [58b]: 190–191 (Zers.)). IR (KBr): 1805, 1747, 1715 (C=O), 1590 (Ar). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)Aceton): 8,33 (d, J=7,3, arom. H); 8,24 (d, J=7,9, arom. H); 8,08–8,04 (m, 2 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)Aceton): 171,3 (Keto C=O); 157,6, 151,3 (Anhydrid C=O); 134,9, 134,5, 131,7, 129,7, 126,8, 126,3 (Ar). EI-MS: 132 (9, C₈H₄O₂⁺), 104 (100, C₇H₄O⁺), 76 (73). Anal. ber. für C₉H₄O₄ (176,1): C 61,38, H 2,29; gef. C 61,50, H 2,33. Zur weiteren Stukturabsicherung wurde Phthalonsäure aus Naphthalin durch KMnO₄-Oxidation nach [58c] hergestellt und mittels Ac₂O separat in 30 übergeführt. Die Substanz war in allen Eigenschaften identisch mit dem Produkt aus der Ozonolyse von 28a.

3.5. *Ozonolyse von 28a in CH₂Cl₂/HCO₂Me 1:1*. Verbindung 28a (0,38 g, 2 mmol) wurde in einem (1:1)-Gemisch aus total 70 ml CH₂Cl₂/HCO₂Me gelöst und mit 2,2 mmol O₃ in O₂ (Ozonisierungsdauer 1,25 min) versetzt. Die grüne Lsg. enthielt zwar ebenfalls kein Peroxid, jedoch war bei quantitativer Umsetzung von 28a neben 30 zusätzlich 31 gebildet worden. Wegen Trennungsschwierigkeiten wurde die Ausbeute an 30 und 31 indirekt bestimmt durch ¹H-NMR-Integration der MeOH-Addukte 32 und 33 (δ(H) 3,78 bzw. 3,60 für die MeO-Gruppen). Dabei ergab sich eine Ausbeute von 82% für 30 und von 18% für 31. Beide MeOH-Addukte wurden zur Absicherung und Bestimmung ihrer anal. Daten auch separat hergestellt (s. unten).

2-*Methoxy(oxo)acetylbenzoësäure* (32). Insgesamt 0,40 g (2,3 mmol) an 30 wurden in 20 ml MeOH 24 h bei RT. gerührt, danach wurde die Lsg. *in vacuo* eingeengt und die gebildeten Kristalle abfiltriert und aus Et₂O umkristallisiert: 0,48 g (quant.). Farblose Kristalle. Schmp. 74°–85° (enthalten MeOH, vgl. [59b]). IR (KBr): 3500 (br., OH), 1775, 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,91 (d, J=7,6, arom. H); 7,74 (t, J=7,5, arom. H); 7,65 (t, J=7,5, arom. H); 7,59 (d, J=7,6, arom. H); 3,78 (s, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃): 168,2, 168,0, 145,1 (C=O); 134,9, 131,5, 131,3, 127,0, 126,0, 123,3 (Ar); 54,1 (MeO).

2-*Hydroxy-2-methoxy-1H-inden-1,3(2H)-dion* (33). Ninyhydrin (2,00 g, 11,2 mmol) wurde wie zuvor mit 10 ml MeOH 24 h bei RT. gerührt und entsprechend aufgearbeitet: 2,16 g (quant.). Farblose Kristalle. Schmp. 88–89° (Et₂O; Zers.). IR (KBr): 3480 (OH), 1770, 1750 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃/(D₆)Aceton): 8,03–7,98 (m, 4 arom. H); 6,54 (br. s, OH); 3,60 (s, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)Aceton): 193,5 (C=O); 138,6, 137,0, 135,3, 135,2, 124,2, 122,5 (Ar); 88,7 (C(2)); 49,4 (MeO).

3.6. *Ozonolyse von 28b*. Wie zuvor wurden 2,16 g (10 mmol) an 28b in 50 ml CH₂Cl₂ quantitativ mit O₃ umgesetzt. Die Umsetzung erfolgte auch hier nicht spontan, deshalb wurde ein leichter Überschuss an O₃ in O₂ eingeleitet. Rücktitration nach beendeter Umsetzung zeigte jedoch einen äquimolaren O₃-Verbrauch. Isoliert wurde 1,62 g (92%) an 30 neben AcOME (gemäss ¹H-NMR). Während bei diesen Ansätzen keine merkliche Bildung von Trion 31 registriert wurde, war dies der Fall, wenn in CH₂Cl₂/HCO₂Me 1:1 ozonisiert wurde. Aus 2,50 g (11,6 mmol) 28b in je 30 ml CH₂Cl₂ und HCO₂Me wurden 2,41 g eines Gemisches aus 30 (96%) und 31 (4%) erhalten, wobei das Produktverhältnis wie zuvor NMR-spektroskopisch über die MeOH-Addukte bestimmt wurde.

3.7. *Ozonolyse von 34*. Verbindung 34 (0,60 g, 3,4 mmol) wurden in 50 ml CH₂Cl₂ bei –70° wie zuvor 2 min ozonisiert (ca. 3,7 mmol O₃, wovon jedoch nur 3,4 mmol verbraucht wurden). Die rasch Peroxid-freie Lsg. wurde *in vacuo* eingeengt und der Rückstand aus Ac₂O umkristallisiert. Ausbeute: 0,54 g (98%) an 35. Schmp. 140° ([60]: 140–141°). IR (KBr) [60b]: 1795, 1765 (C=O), 1615 (Ar). ¹H-NMR(CDCl₃/(D₆)Aceton) [60b]:

8,17 (*d*, *J* = 7,9, arom. H); 7,89 (*t*, *J* = 7,6, arom. H); 7,52 (*t*, *J* = 7,6, arom. H); 7,41 (*d*, *J* = 7,7, arom. H); 4,22 (*s*, CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃/(D₆)Aceton): 164,3, 161,6 (C=O); 135,0, 134,4, 130,2, 128,0, 127,2, 121,3 (Ar); 33,9 (CH₂).

2-(2-Methoxy-2-oxoethyl)benzoësäure (36). Das Ozonolyseprodukt **35** (0,54 g, 3,4 mmol) wurde 24 h bei RT. in 50 ml abs. MeOH gerührt. Nach Einengen *in vacuo* verblieben 0,64 g (quant.) an **36**. Schmp. 96° (Petrolether; [61]: 96–98°). IR (KBr): 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 8,08 (*d*, *J* = 7,7, arom. H); 7,48 (*t*, *J* = 7,4, arom. H); 7,35 (*t*, *J* = 7,5, arom. H); 7,24 (*d*, *J* = 7,5, arom. H); 4,03 (*s*, CH₂); 3,67 (*s*, MeO). ¹³C-NMR (CDCl₃): 172,3, 169,2 (C=O); 136,4, 132,6, 132,4, 131,6, 129,9, 127,5 (Ar); 51,6 (MeO); 40,5 (CH₂).

3.8. Ozonolyse von 37. Verbindung **37** (1,20 g, 8,6 mmol) wurde in 50 ml CH₂Cl₂ bei –70° wie zuvor während 4,5 min ozonisiert (ca. 8,6 mmol O₃). Die rasch Peroxid-freie Lsg. wurde *in vacuo* eingeengt. Dabei fielen 1,08 g (quant.) eines Gemischs aus **39** und polymerem Adipinsäure-anhydrid an.

Daten von 39 [62]: IR (KBr): 1690 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,76–2,73 (*m*, 2 CH₂); 2,01–1,95 (*m*, 2 CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 168,0 (C=O); 34,2, 21,9 (CH₂).

Umsetzung von 39 mit MeOH. Insgesamt 1,60 g (11,4 mmol) **37** in 50 ml CH₂Cl₂ wurden bei –70° wie zuvor 6 min ozonisiert (ca. 11,4 mmol O₃). Sofort nach Ende der Ozonspaltung wurde zur Reaktionslsg. 10 ml MeOH gegeben und das Gemisch 24 h bei RT. gerührt. Das Lsgm. wurde *in vacuo* abgezogen und das verbleibende Öl destilliert: 2,0 g (100%) an **41**. Sdp. 105–107° (11 Torr; [63]: Sdp. 109–111°, 14 Torr). Die spektroskopischen Daten von **41** waren identisch mit jenen einer nach [63] hergestellten Vergleichsprüfung.

3.9. Ozonolyse von 38. Verbindung **38** (1,70 g, 9 mmol) in 70 ml CH₂Cl₂ wurde bei –70° wie zuvor 5 min ozonisiert (ca. 9 mmol O₃). Die rasch Peroxid-freie Lsg. hinterliess nach Entfernen des Lösungsmittels *in vacuo* eine gummiartige Masse des Anhydrids **40** [60b]: 1,58 g (100%).

Daten von 40: IR (CCl₄): 1800, 1725 (C=O), 1600 (Ar). ¹H-NMR (CDCl₃): 8,10–7,70 (*m*, arom. H); 7,70–7,05 (*m*, 3 arom. H); 3,65–2,60 (*m*, 3 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 166,6, 162,7 (C=O); 139,2, 133,8, 132,4, 131,4, 129,3, 128,1 (Ar); 37,4, 28,1 (CH₂).

Reaktion von 40 mit MeOH. Die unter *Exper. 3.8* beschriebene Ozonolyse wurde wiederholt, jedoch wurde unmittelbar nach der Ozon-Spaltung 10 ml abs. MeOH zugegeben, und das Gemisch wurde 24 h bei RT. gerührt. Nach Einengen *in vacuo* wurden 1,87 g (quant.) eines Gemischs aus **42a/42b** 5,85:1 erhalten. Die beiden Verbindungen liessen sich destillativ nicht unzersetzt trennen. Zur Strukturbestsicherung wurde 2-(2-carboxyethyl)benzoësäure [64a] in den entsprechenden Dimethyl-ester [64b] (Sdp 120–123° (0,5 Torr); [64c]: 127° (1 Torr)) übergeführt; als Destillationsrückstand blieb dabei nur der Monomethyl-ester **42a** zurück.

Daten von 42a (Hauptprodukt). IR (Film): 3400 (br., OH), 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 8,03 (*d*, *J* = 8,1, arom. H); 7,76 (br. *s*, OH); 7,47 (*d*, *J* = 8,8, arom. H); 7,31–7,26 (*m*, 2 arom. H); 3,66 (*s*, MeO); 3,34 (*t*, *J* = 7,7, CH₂); 2,71 (*t*, *J* = 7,6, CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 173,7, 171,7 (C=O); 143,2, 132,9, 131,8, 131,2, 128,6, 126,6 (Ar); 51,6 (MeO); 35,6, 29,9 (CH₂).

Daten von 42b (Nebenprodukt). IR (Film): 3400 (br., OH), 1740 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,90 (*d*, *J* = 7,5, arom. H); 7,43 (*d*, *J* = 7,6, arom. H); 7,27 (*m*, 2 arom. H); 3,89 (*s*, MeO); 3,27 (*t*, *J* = 7,9, CH₂); 2,68 (*t*, *J* = 7,9, CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 178,3, 167,7 (C=O); 142,3, 132,3, 131,1, 130,9, 129,7, 126,5 (Ar); 52,3 (MeO); 35,4, 29,8 (CH₂).

3.10. Ozonolyse¹⁰⁾ von (E)-43. Verbindung (E)-**43** (2,20 g, 17 mmol) in 90 ml abs. CDCl₃ wurde bei –65° mit O₃ (17 mmol, 9 min) wie zuvor versetzt. Nach allmählichem Erwärmen auf RT. wurden Proben für spektrale Messungen entnommen. Der Ozonid-Gehalt eines Aliquots der Reaktionslsg. wurde durch iodometrische Titration zu 88% bestimmt. Gemäss ¹H-NMR-Spektrum der Ozonolyse-Lsg. (Fig. 2) ergab sich, dass neben (3S,5S)-**44** als Hauptprodukt auch (3R,5S)-**44** als Nebenprodukt gebildet worden war. Zur Trennung der Isomeren wurden 40 ml der Reaktionslsg. *in vacuo* bei RT. eingeengt. Dabei zeigte sich im ¹H-NMR-Spektrum, dass (3R,5S)-**44** thermisch zerfallen war. Der Rückstand wurde chromatographisch (AcOEt) getrennt. Als erste Fraktion wurde (3R,5S)-**44**¹¹⁾ (1,96 g, 65%) als viskoses Öl erhalten, das nicht zur Kristallisation neigte und bereits bei schwachem Erwärmen heftig verpuffte. Als zweite Fraktion wurde **45** (200 mg (12%); in der Enolform **45'** vorliegend) erhalten. Aus der isolierten Menge des stabileren Ozonids und dem rel. Verhältnis der Ozonide (Fig. 2) errechnete sich ein Anteil von 23% für das zerfallene (3R,5S)-**44**.

IR-Daten (CDCl₃) von 44. ν 1840, 1780 (C=O). Die Daten der abgetrennten Probe von Enol **45'** (vgl. nachstehende Daten bei der reduktiven Aufarbeitung) waren mit denjenigen aus [65] identisch.

¹⁰⁾ **Vorsicht!** Wegen Bildung explosiver Ozonide sind bei dieser Reaktion ein splittersicherer Schutzhelm und ein Gesichtsschutz unerlässlich.

¹¹⁾ Vermutlich ein Enantiomerengemisch (vertauschte Oxid- und Peroxidbrücken im 1,2,4-Trioxolanring).

NMR-Daten (CDCl_3) von (3S,5S)-**44**. δ (H) 6,35 (s, CH); 4,48–4,34 (m, OCH_2); 3,47 (s, MeO); 2,91–2,83 (m, CH_2); 2,62–2,56 (m, CH, CH_2). δ (C) 168,4 (C=O); 113,9 (C_q); 103,6 (CH), 63,9 (OCH_2); 51,5 (MeO); 27,3 (CH_2).

Differentielle NMR-Daten (CDCl_3) von (3R,5S)-**44**. δ (H) 6,22 (s, CH); 4,49–4,35 (m, OCH_2); 3,61 (s, MeO); 2,61–2,51 (m, CH_2). δ (C) 168,4 (C=O); 113,8 (C_q); 103,5 (CH); 64,4 (OCH_2); 51,8 (MeO); 31,8 (CH_2).

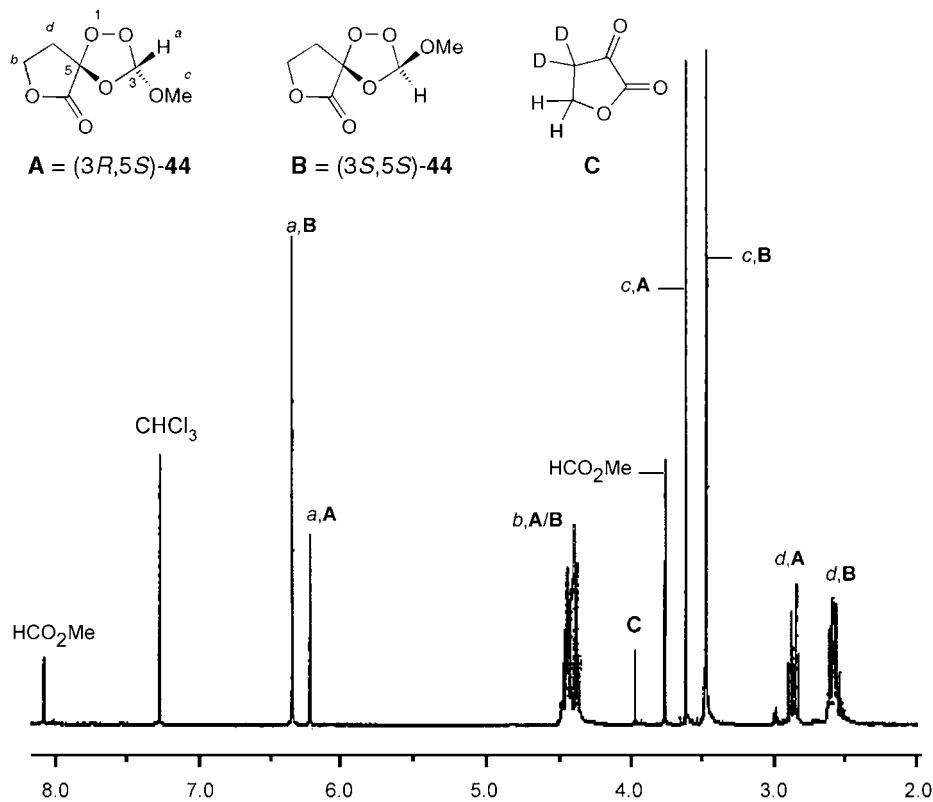


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung nach Ozonolyse von **43** (s. Schema 12). Die Daten weisen auf ein Diastereoisomeren-Gemisch hin, bestehend aus (3R,5S)- und (3S,5S)-**44** (= 3-Methoxy-1,2,4,7-tetraoxa-spiro[4.4]nonan-6-on).

*Deoxygenierung von **44**.* Zu 40 ml einer Ozonolyse-Lsg., welche 6,68 mmol Ozonid-Gemisch **44** enthielt, wurden unter Rühren bei RT. Ph_3P (1,75 g, 6,68 mmol) in CH_2Cl_2 getropft. Die Mischung erwärmt sich während des langsamten Zutropfens auf 38° . Danach wurde 6 h bei RT. gerührt. Das Lsgm. und das gebildete Methylformiat wurden *in vacuo* entfernt. Bei der chromatographischen Trennung wie zuvor wurde **45** (in der Enol-Form **45'**) erhalten: 0,76 g (quant.). Schmp. 110° (Et_2O ; [65]: 111°). IR (KBr): 3600 (br. OH), 1760 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 9,30 (br. s, OH); 6,18 ($t, J = 2,2, \text{H}_\text{viny}$); 4,69 ($d, J = 2,1, \text{OCH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 168,8 (C=O); 142,9 ($\text{CH}=\text{C}-\text{OH}$); 114,3 ($\text{CH}=\text{C}$); 67,5 (OCH_2).

3.11. *Ozonolyse von **22*** [41]. Eine Lsg. von **22** (3,20 g, 17 mmol) in 75 ml CH_2Cl_2 wurde bei -15° mit der äquivalenten Menge O_3 (17 mmol, 9 min) versetzt¹²⁾. Dabei erfolgte ein Farbwechsel von braun nach rot. Die stark peroxidhaltige Lsg. wurde vorsichtig¹⁰⁾ ohne zusätzliches Erwärmen *in vacuo* eingeengt, wobei ein rötliches Kristallgemisch anfiel. Dieses wurde mit mehreren kleinen Portionen von gekühltem abs. Et_2O

¹²⁾ Bei tieferer Temp. ist **22** schlecht löslich.

gewaschen: 3,21 g (80%) an **23a/23b** 3:1 (gemäss $^1\text{H-NMR}$). Die beiden Produkte liessen sich nicht unzersetzt trennen. Farblose Kristalle. IR (KBr; Gemisch): 1770, 1735 (C=O), 1610 (Ar). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; **23a**): 8,14 (*d*, $J = 7,5$, arom. H); 7,67–7,62 (*m*, 2 arom. H); 7,42 (*d*, $J = 7,9$, arom. H); 5,99 (*s*, CH); 4,06 (*s*, MeO). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 184,9, 161,7 (C=O); 154,9 (C_q); 137,8, 134,8, 131,1, 130,7, 128,0, 124,2 (Ar); 101,3 (CH); 53,9 (MeO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; **23b**): 9,20 (*s*, H–C=O); 8,14 (*d*, $J = 7,5$, arom. H); 7,65 (*t*, $J = 7,4$, 2 arom. H); 7,67–7,62 (*m*, arom. H); 3,90 (*s*, MeO). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 186,8, 180,5 (C=O), 155,9 (C_q); 140,0, 135,1, 131,9, 129,8, 127,3, 125,7 (Ar); 103,6 (C_q); 53,3 (MeO). Die rote, etherische Mutterlauge wurde vorsichtig *in vacuo* eingeengt, wobei das instabile gemischte Anhydrid **46** (dessen Zersetzung [18] CO geliefert hatte) als rotes Öl erhalten wurde. Dieses wurde rasch mit 10 ml H_2O versetzt und 12 h bei RT. gerührt (Entfärbung). Durch Extraktion mit Et_2O und übliche Aufarbeitung wurde **32** (0,67 g, 19%) erhalten (Schmp. 73,5° (Et_2O); vgl. [59]).

3.12. *Ozonolyse von **48***. Eine Lsg. von 1,30 g (10,3 mmol) **48** in 75 ml *Frigen 11* wurde bei –70° mit der äquimolaren Menge O_3 versetzt (4 min). Nach Erwärmen auf 0° wurde ein Ozonid-Gehalt von 84% iodometrisch ermittelt. Das instabile Ozonid **50** wurde in Lsg. spektroskopisch charakterisiert. IR (*Frigen 11*): 1767 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): 5,82 (*d*, $J = 1,1$, CH); 3,80 (*s*, MeO); 2,29–2,26 (*m*, CH_2); 2,16–2,11 (*m*, CH_2); 2,03–1,98 (*m*, CH_2); 1,86–1,74 (*m*, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): 165,9 (C=O); 104,5 (C_q); 104,1 (CH); 53,1 (MeO); 30,4, 29,1, 15,5 (CH_2).

*Deoxygenierung von **50***. Zu einer *Frigen-11*-Lsg. (s. oben), die gemäss iodometrischer Titration 8,65 mmol Ozonid **50** enthielt, wurden unter Rühren bei RT. langsam 2,27 g (8,65 mmol) Ph_3P in 50 ml CH_2Cl_2 getropft; das Gemisch wurde 12 h bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Hexan kristallisierte $\text{Ph}_3\text{P=O}$ aus und wurde abfiltriert. Nach Einengen des Filtrats *in vacuo* wurde 1,37 g (quant.) **51** als farbloses Öl erhalten. Dieses liess sich jedoch nicht unzersetzt durch Destillation reinigen.

*Daten von **51***. IR (Film): 1780, 1740 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,78 (*t*, $J = 0,9$, H–C=O); 3,78 (*s*, MeO); 2,93 (*t*, $J = 7,1$, CH_2CO); 2,55 (*dt*, $J = 0,9$, 7,1, CH_2CO); 1,97 (*quint.*, $J = 7$, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 201,1 (H–C=O); 193,5, 161,3 (C=O); 53,0 (MeO); 42,6, 38,3 (CH_2CO); 15,5 (CH_2).

3.13. *Ozonolyse von **52** [25c]*. Verbindung **52** (1,80 g, 14,3 mmol) [46] in 75 ml *Frigen 11* wurde bei –70° mit der äquimolaren Menge O_3 umgesetzt (14,3 mmol O_3 , 7,5 min). Bei dieser Temp. trat eine Trübung auf, die beim Erwärmen auf RT. wieder verschwand. Iodometrische Titration und NMR-Analyse zeigten die quant. Bildung von **50**, das jedoch infolge Instabilität nicht isoliert werden konnte.

3.14. *Ozonolyse von **53***. Verbindung **53** (2,50 g, 10,6 mmol) in 75 ml CH_2Cl_2 wurde bei –70° mit der äquimolaren Menge O_3 (10,6 mmol, 5,5 min) umgesetzt. Die Farbe der Lsg. veränderte sich dabei von rot nach gelb, und die Lsg. war sofort Peroxid-frei. Nach dem Einengen bei RT. *in vacuo* wurde ein Gemisch aus **54** und **55** (total 2,94 g) als gelbes, viskoses Öl erhalten. Da keine Trennung ohne Zersetzung erreicht wurde, wurde das gelbe Öl mit 50 ml 2*n* HCl 6 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde mit Eis auf 5–10° gekühlt. Das in der Kälte wasserunlösliche Produkt **56a,b** (1,14 g, 42%) wurde abfiltriert und getrocknet. Die wässrige Mutterlauge wurde mit mehreren Portionen Et_2O (je 30 ml) extrahiert. Die org. Phasen wurden getrocknet (CaCl_2) und eingeengt. Der Rückstand wurde in 50 ml EtOH gelöst und nach Zusatz von 0,2 ml konz. H_2SO_4 5 h unter Rückfluss erhitzt. Die dabei gebildeten Ester Ethyl-benzoat (**58**) und Diethyl-phthalat (**57**) wurden, nach üblicher Aufarbeitung, durch Mikrodestillation *in vacuo* getrennt: 0,91 g (58%) an **58** (Sdp. 93° (13 Torr) und 1,36 g (58%) an **57** (Sdp. 163–164° (13 Torr)). Die Ester waren in ihren Eigenschaften identisch mit handelsüblichen Produkten.

*Daten von **56a,b***. Schmp. 140° (EtOH; Lit. [54]: 141,5°). IR (KBr): 3050 (OH), 1790, 1725 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 8,01 (*d*, $J = 7,4$, arom. H); 7,56–7,09 (*m*, 8 arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/(\text{D}_6)\text{DMSO}$): 193,5, 188,9, 172,5 (C=O); 133,8, 133,4, 131,4, 130,5, 129,8, 128,9, 128,3, 128,2, 127,8, 126,7 (Ar).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Schank, M. Weiter, R. Keasalar, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 2105; K. Schank, P. Beljan, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 558.
- [2] R. Criegee, P. Günther, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1564.
- [3] a) K. Schank, F. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1977; b) K. Schank, F. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1739.
- [4] R. Criegee, S. S. Bath, B. von Bornhaupt, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 2891.
- [5] P. S. Bailey, S. B. Mainthia, C. S. Abshire, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6136.
- [6] G. Zvilichovsky, B. Zvilichovsky, in 'The Chemistry of Functional Groups, Supplement E2: The Chemistry of Hydroxyl, Ether and Peroxide Groups', Ed. S. Patai, Wiley Interscience, 1993, Kap. 13, S. 687 (auf S. 698).

- [7] K. Griesbaum, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 463.
- [8] a) K. Schank, C. Schuhknecht, *Sulfur Lett.* **1990**, *12*, 83; b) K. Schrank, C. Schuhknecht, *Sulfur Lett.* **1990**, *12*, 91.
- [9] K. Schank, C. Schuhknecht, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2000.
- [10] R. L. Kuczkowski, „Advances in Oxygenated Processes“, JAI Press, 1991, S. 1–42; M. Nojima, *Rev. Heteroat. Chem.* **1991**, *5*, 23.
- [11] C.-Y. Chiang, W. Buttler, R. L. Kuczkowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 465; B. J. Wojciechowski, C.-Y. Chiang, R. L. Kuczkowski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1120.
- [12] K. R. Kopecky, *Química Nova* **1993**, *16*, 321.
- [13] W. H. Bunnelle, in „Advances in Cycloaddition“, JAI Press, 1993, Band 3, S. 67–97.
- [14] R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 765; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 745.
- [15] W. H. Bunnelle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7613.
- [16] R. E. Lutz, F. N. Wilder, C. I. Parrish, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 1980.
- [17] A. Maelicke, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1989**, *37*, 266.
- [18] E. Bernatek, P. Kolsaker, T. Ledaal, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1317.
- [19] P. S. Bailey, in „Ozonation in Organic Chemistry“, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978, Band 1, S. 166.
- [20] H. Beck, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1988.
- [21] S. Pistorius, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1992.
- [22] C. Reichardt, „Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry“, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1990.
- [23] L. La Vecchia, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1989.
- [24] a) C. Lick, K. Schank, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2461; b) R. Glock, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1995.
- [25] a) K. Schank, S. Moschel, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1993**, *74*, 419; b) K. Schank, M. Buschlinger, *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 196; c) K. Schank, S. Pistorius, M. Weiter, F. Werner, *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 409; d) K. Schank, H. Beck, M. Buschlinger, J. Eder, T. Heisel, S. Pistorius, C. Wagner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 801; e) K. Schank, C. Marson, T. Heisel, K. Martens, C. Wagner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 3312; f) R. F. Langler, R. K. Raheja, K. Schank, H. Beck, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1943; g) K. Schank, in „Recent Research Developments in Heterocyclic Chemistry“, Transworld Research Network, Kerala, 2003, Band 1, S. 1.
- [26] P. S. Bailey, in „Ozonation in Organic Chemistry“, Academic Press, 1978 (Band. I) und 1982 (Band II).
- [27] a) J. Fatiadi, *Synthesis* **1986**, 249; b) P. Bruni, G. Tosi, *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 435.
- [28] W. J. Linn, *Org. Synth., Coll. Vol. V* **1973**, 1007.
- [29] P. Margaretha, *Monatsh. Chem.* **1970**, *101*, 811.
- [30] a) K. Ishiguro, Y. Hirano, Y. Sawaki, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5397; b) F. W. Hardstock, J. M. Kanabus-Kaminska, D. Griller, *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, *21*, 157; c) W. Sander, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 333; d) D. M. D. Wayner, D. Griller, in „Advances in Free Radical Chemistry“, JAI Press, 1990, Band 1, S. 159–192 (auf S. 182).
- [31] A. J. Carnell, R. A. W. Johnstone, C. C. Parsy, W. R. Sanderson, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8029; D. Yang, Y.-C. Yip, M.-W. Tang, M.-K. Wong, K.-K. Cheung, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9888.
- [32] M. Singh, R. W. Murray, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4263.
- [33] R. Criegee, G. Blust, H. Zinke, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 766.
- [34] D. G. Stoub, J. L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11110.
- [35] M. N. Eberlin, A. E. P. M. Sorribha, F. C. Gozzo, R. S. Pimpin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3550.
- [36] G. Hesse, in „Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)“, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1978, Band VI/1d, S. 284.
- [37] W. Adam, A. Rodriguez, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3509.
- [38] a) S. Hünig, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 400; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, *3*, 548; b) H. Perst, in „Oxonium Ions in Organic Chemistry“, Verlag Chemie, Academic Press, Weinheim, 1971, Kap. 5.3., S. 78.
- [39] R. L. Kuczkowski, in „1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry“, Ed. A. Padwa, Wiley-Interscience, 1984, Kap. 11, S. 197–276 (auf S. 210).
- [40] W. Adam, H. Dürr, W. Haas, B. Lohray, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 85; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 101; W. Sander, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 362; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 344.
- [41] H. Ulrich, R. Richter, in „Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)“, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1977, Band VII/3a, S. 178; T. Otsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 3089.
- [42] L. Nicoll, P. J. Tarsino, H. Blohm, US Pat. 2.824.121 (*Chem. Abstr.* **1958**, *52*, 11909).

- [43] E. B. Knott, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1482.
- [44] D. Naspuri, K. K. Biswas, *J. Indian Chem. Soc.* **1967**, 44, 620; E. Brown, M. Ragault, J. Touet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2195.
- [45] C. Ainsworth, *Org. Synth.* **1959**, 39, 27; W. T. Brady, M. O. Agho, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5337.
- [46] O. H. Wheeler, I. Lerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 63; S. J. Rhoads, J. Chattapadhyay, E. E. Waali, *J. Org. Chem.* **1979**, 35, 3355; M. Kawayuchi, O. Huyashi, N. Sakai, M. Hamada, Y. Yamamoto, *J. Agric. Biol. Chem.* **1986**, 50, 3107.
- [47] O. S. Wolfbeis, H. Junek, *Z. Naturforsch., B* **1979**, 34, 283.
- [48] „Organikum“, 17. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1988, S. 552.
- [49] H. Meerwein, *Org. Synth., Coll. Vol. V* **1973**, 1080.
- [50] S. Faber, Fortgeschrittenenarbeit im Organisch-Chemischen Praktikum für Fortgeschrittene, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1991 (vgl. [21]).
- [51] C. R. Hutchinson, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 1854.
- [52] A. W. Murray, N. D. Murray, *Synth. Commun.* **1986**, 16, 853.
- [53] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, in „Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie“, 6. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York, 2002.
- [54] R. Weiss, *Org. Synth., Coll. Vol. II* **1943**, 61; T. A. Crab, A. Patel, R. F. Newton, B. J. Price, M. J. Tucker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1982**, 2783.
- [55] a) M. S. Gibson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 681; b) M. A. Tobias, R. G. Strong, R. P. Napier, *J. Org. Chem.* **1979**, 35, 1709; c) A. A. Ponovas, M. Y. Meah, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 4953.
- [56] D. D. Tanner, N. C. Das, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3972.
- [57] a) C. Lick, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1983, S. 44 und 196; b) K. Schank, C. Lick, *Synthesis* **1983**, 392.
- [58] a) J. Tcherniac, *J. Chem. Soc.* **1916**, 109, 1236; b) M. A. Cornillot, *Ann. Chim.* **1927**, 8, 120 (auf S. 134); c) J. H. Gardener, C. A. Taylor Jr., *Org. Synth., Coll. Vol. II* **1943**, 523.
- [59] a) A. Glogau, *Monatsh. Chem.* **1904**, 25, 391; b) M. A. Cornillot, *Ann. Chim.* **1927**, 8, 120 (auf S. 185).
- [60] a) O. Grummit, R. Egan, A. Buck, *Org. Synth., Coll. Vol. II* **1943**, 449; b) Y. Kita, S. Akai, N. Ajimura, M. Yoshigi, T. Tsugoshi, H. Yasuda, Y. Tamura, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4150.
- [61] R. Wegscheider, A. Glogau, *Monatsh. Chem.* **1903**, 24, 915.
- [62] J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, 52, 4110.
- [63] „Organikum“, 17. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1981, S. 403.
- [64] a) G. A. Page, D. S. Tarbell, *Org. Synth., Coll. Vol. IV* **1963**, 136; b) A. F. Titley, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2571; c) N. P. Emel'yanov, A. J. Volozhin, D. V. Lopalik, *Vestn Akad. Nauk Belaruss. SSR, Ser. Khim. Nauk* **1970**, 107 (*Chem. Abstr.* **1971**, 74, 22517d).
- [65] H. H. Wasserman, J. L. Ives, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3238.

Eingegangen am 23. Dezember 2003