

Ozonide von isomeren Octalinen durch trockene Ozonolyse auf Polyethylen

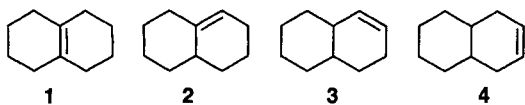
Karl Griesbaum und Petra Krieger-Beck

Karlsruhe, Engler-Bunte-Institut, Bereich Petrochemie, Universität

Eingegangen am 12. September bzw. 27. Oktober 1995

Ozonides of Isomeric Octalins by Dry Ozonolysis on Polyethylene

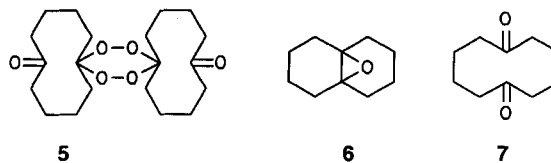
Über Ozonide von bi- und tricyclischen Olefinen wurde schon mehrfach berichtet [1]. In den meisten Substraten befand sich dabei die zum Ozonid führende Doppelbindung in einem Vier- oder Fünfring und nur ganz selten [2, 3] in einem Sechsring. In der vorliegenden Arbeit wollten wir ermitteln, inwieweit die Lage der Doppelbindung in den isomeren Octalinen 1–4 einen Einfluß auf die Tendenz zur Bildung von Ozoniden hat. Unseres Wissens wurden bisher bei solchen Ozonolysen, wie z.B. von 1 [4, 5] oder von 2 [5] in Lösung keine Ozonide erhalten. In der vorliegenden Arbeit sollte deshalb die Methode der trockenen Ozonolyse auf Polyethylen angewendet werden, da es damit schon öfters gelang, Ozonide aus Olefinen herzustellen, welche in Lösung keine Ozonide lieferten [6]. Die Herstellung von 1–4 erfolgte durch Dehydratisierung von 2-Decalol mit geschmolzenem Zinkchlorid [7], wobei nach destillativer Trennung reines 1 sowie ein Gemisch von 2 (31%), *cis*-3 (57%), *trans*-3 (6%), *cis*-4 (5%) und *trans*-4 (1%) erhalten wurde.



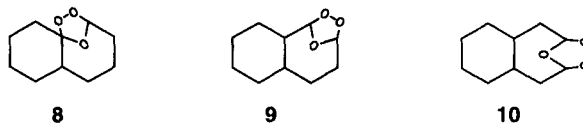
Substrate für die Ozonolysen

Die Ozonolyse von 1 auf Polyethylen lieferte weder ein Ozonid noch das früher bei der Ozonolyse in Lösung erhaltene dimere Peroxid 5 [4, 5], wie aus dem Fehlen von Signalen im Bereich von $\delta = 100$ –120 im ^{13}C -NMR-Spektrum des Rohproduktes hervorging. Stattdessen wurden das bei der Ozonolyse von 1 in Lösung nicht gefundene Epoxid 6 (45%) und das Diketon 7 (31%) erhalten.

Die Ozonolyse des Gemisches von 2, 3 und 4 auf Polyethylen lieferte ein Rohprodukt, aus dem die stabilen Ozonide 8, *cis*-9, *trans*-9, *cis*-10 und *trans*-10 isoliert werden konnten. Die Strukturbeweise für diese Ozonide basieren auf positiven Peroxidtests und auf dem Erscheinen von M+1-Ionen in den CI-Massenspektren, sowie von Signalen im Bereich von $\delta =$



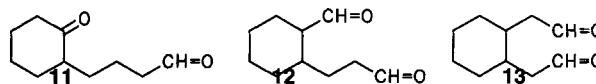
Ozonolyseprodukte von 1



Ozonolyseprodukte von 2–4

102–112 in den ^{13}C -Spektren für die C-Atome in den Ozonid-Ringen.

Umsetzungen der Ozonide 8, 9 und 10 mit Triphenylphosphan ergaben erwartungsgemäß die entsprechenden Reduktionsprodukte 11, 12 bzw. 13. Die stereochemischen Zuordnungen der Olefine 3 und 4 sowie der Ozonide 9 und 10 beruhen darauf, daß – in Analogie zu den Befunden bei *cis*- und *trans*-Decalin – dem Isomer mit der längeren GC-Retentionszeit jeweils die *cis*-Konfiguration zugesprochen wurde.



Reduktionsprodukte der Ozonide 8–10

Die vorstehenden Ergebnisse bestätigen erneut, daß die Ozonolyse von Olefinen auf Polyethylen geeignet ist für die Herstellung von Ozoniden aus Substraten wie 2, die bei der Ozonolyse in Lösung keine Ozonide liefern. Das Ausbleiben der Ozonidbildung bei der Ozonolyse von 1 ist vermutlich dadurch bedingt, daß die Ozonidbildung aus Olefinen mit te-

traalkylsubstituierten Doppelbindungen generell [10], und im Falle von **1** wegen der Spannung in dem erwarteten Ozonid zusätzlich erschwert ist. Die statt dessen eingetretene Epoxidierung von **1** zu **6** und oxidative Spaltung von **1** zu **7** wurde auch bei der Ozonolyse anderer Cycloolefine mit tetrasubstituierten Doppelbindungen beobachtet [11, 12] und ist offenbar typisch für Ozonolysen derartiger Olefine auf Polyethylen.

Beschreibung der Versuche

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AC 250 in CDCl₃/TMS. Zuordnung von Signalen in den ¹³C-NMR-Spektren aufgrund von DEPT-Analysen. – Gaschromatographie: Hewlett-Packard 5890A; 50 m Kapillarsäule, Phenyl-5%-Methylsilikon SE 54; 50–180°C bei 7°C/min; Injektortemperatur 180°C. – Massenspektren: Hewlett-Packard GC/MS-System 5985B. Die CI-Analysen wurden mit Methan ausgeführt. – HPLC-Trennungen: Merck, Hitachi 655A-11; Säule 0,4 × 20,8 cm Li Chrosorb Si 60; Pentan/Diethylether, 95:5 für 15 min, 90:10 für 10 min, 88:12 für 15 min. – Die Ozonolysen der Olefine **1–4** auf Polyethylen wurden nach einer früher ausführlich beschriebenen Methode durchgeführt [8].

*Ozonolyse von 1 unter Bildung von 11-Oxatricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecan (**6**) und von 1,6-Dioxocyclodecan (**7**):*

0,4 g (2,9 mmol) **1** auf 40 g Polyethylen wurden bei –75°C 6 h ozonisiert. Dann wurde mit Stickstoff ozonfrei gespült und auf Raumtemp. erwärmt. Die Produkte wurden mit Diethylether vom Polyethylen extrahiert, und der Extrakt wurde bei Raumtemp. i. Vak. eingeeengt. Das ¹³C-NMR-Spektrum des Rückstandes zeigte keine Signale im Bereich von δ = 62.19 bis δ = 128.00, d.h. das Signal für die C-Atome in dem heterocyclischen Ring von **5** bei δ = 111.4 [5] war nicht vorhanden. Durch Blitzchromatographie (Säule 2 × 60 cm, 70 g Kieselgel 60, *n*-Pentan/Diethylether, 40:1) wurden aus dem Rückstand 200 mg (45%) **6** (¹³C-NMR: δ = 20.55, 31.03, 62.17) und 150 mg (31%) **7** (¹³C-NMR: δ = 23.27, 42.02, 213.79) isoliert und aufgrund der Übereinstimmung der ¹³C-NMR-Daten mit denen von authentisch hergestelltem **6** [7] bzw. **7** [5] identifiziert.

Ozonolyse eines Gemisches von 2–4

1,0 g (0,74 mmol) eines Gemisches von 31% **2**, 57% *cis*-**3**, 6% *trans*-**3**, 5% *cis*-**4** und 1% *trans*-**4** auf 60 g Polyethylen wurden bei –50°C 5,5 h ozonisiert, und das Produkt wurde wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Die Blitzchromatographie lieferte 1,2 g eines Gemisches der Ozonide **8–10**, aus dem durch Anwendung der HPLC-Methode 40 mg **8**, 130 mg *cis*-**9**, 20 mg *trans*-**9**, 20 mg *cis*-**10** und 10 mg *trans*-**10** isoliert wurden.

*11,12,13-Trioxa-tricyclo[8.2.1.0^{1,6}]tridecan (**8**):*

¹H-NMR: δ = 1.18–2.18 (m, 15 H), 5.63 (t, J = 1.90 Hz, 1 H). – ¹³C-NMR: 19.99 (CH₂), 24.14 (CH₂), 25.21 (CH₂), 31.10 (CH₂), 31.80 (CH₂), 34.61 (CH₂), 35.31 (CH₂), 41.82 (CH), 104.02 (O–CH–O–O), 111.39 (O–C–O–O). – CI-MS, *m/e* (%): 185 (57) [M⁺+1]. – GC-t_R = 14.90 min.

*cis-11,12,13-Trioxa-tricyclo[8.2.1.0^{2,7}]tridecan (*cis*-**9**):*

¹H-NMR: δ = 1.18–2.23 (m, 14 H), 5.24 (s, 1 H), 5.60 (d, J = 4.70 Hz, 1 H). – ¹³C-NMR: δ = 21.19 (CH₂), 24.18 (CH₂), 24.28 (CH₂), 26.03 (CH₂), 32.42 (CH₂), 33.32 (CH), 33.52 (CH₂), 43.25 (CH), 103.03 (O–CH–O–O), 107.01 (O–CH–O–O). – CI-MS, *m/e* (%): 185 (26) [M⁺+1]. – GC-t_R = 16.54 min.

*trans-11,12,13-Trioxa-tricyclo[8.2.1.0^{2,7}]tridecan (*trans*-**9**):*

¹H-NMR: δ = 1.13–2.20 (m, 14 H), 5.42 (d, J = 4.10 Hz, 1 H), 5.64 (s, 1 H). – ¹³C-NMR: δ = 21.67 (CH₂), 22.02 (CH₂), 25.46 (CH₂), 26.14 (CH₂), 33.85 (CH), 34.00 (CH₂), 34.04 (CH₂), 43.12 (CH), 103.12 (O–CH–O–O), 104.96 (O–CH–O–O). – EI-MS, *m/e* (%): 184 (6) M⁺. GC-t_R = 15.90 min.

*cis-11,12,13-Trioxa-tricyclo[8.2.1.0^{3,8}]tridecan (*cis*-**10**):*

¹H-NMR: δ = 1.28–2.13 (m, 14 H), 5.59 (t, J = 2.70 Hz, 2 H). – ¹³C-NMR: δ = 24.30 (CH₂), 31.15 (CH₂), 36.06 (CH), 36.60 (CH₂), 103.31 (O–CH–O–O). – CI-MS, *m/e* (%): 185 (18) [M⁺+1]. – GC-t_R = 16.40 min.

*trans-11,12,13-Trioxa-tricyclo[8.2.1.0^{3,8}]tridecan (*trans*-**10**):*

¹H-NMR: δ = 0.84–2.23 (m, 14 H), 5.53–5.84, m, 2 H). – ¹³C-NMR: δ = 25.79 (CH₂), 25.91 (CH₂), 34.49 (CH₂), 35.13 (CH₂), 36.47 (CH), 37.76 (CH), 41.43 (CH₂), 42.92 (CH₂), 102.22 (O–CH–O–O), 102.65 (O–CH–O–O). – CI-MS, *m/e* (%): 185 (4) [M⁺+1]. – GC-t_R = 14.44 min.

*Reduktionen der Ozonide 8–10 zu 1-Oxo-2-(4-oxobutyl)-cyclohexan (**11**), 1-Formyl-2-(3-oxopropyl)-cyclohexan (**12**) bzw. 1,2-Bis-(2-oxoethyl)-cyclohexan (**13**):*

Je eines der Ozonide wurde in CDCl₃ mit einem Überschuß von Triphenylphosphan versetzt und das Gemisch einen Tag stehengelassen. GC-Analysen zeigten, daß jeweils nur ein Reduktionsprodukt entstanden war, und zwar aus **8** das Aldehydketon **11** [¹H-NMR: δ = 1.19–2.48 (m, 15 H), 9.77 (t, J = 1.6 Hz, 1 H). – ¹³C-NMR: δ = 19.90, 24.99, 27.98, 29.07, 33.97, 42.04, 44.02 (jeweils CH₂), 50.58 (CH), 202.28 (CH=O), 212.64 (C=O). – EI-MS, *m/e* (%): 168 (6) M⁺. – GC-t_R = 22.94 min], aus *cis*-**9** der Dialdehyd *cis*-**12** [¹H-NMR: δ = 1.49–1.91 (m, 11 H), 2.51 (m, 3 H), 9.78 (t, J = 1.70 Hz, 1 H), 9.81 (d, J = 1.00 Hz, 1 H). – ¹³C-NMR: δ = 23.53, 23.59, 23.80, 24.42, 28.81 (jeweils CH₂), 36.71 (CH), 41.98 (CH₂), 51.79 (CH), 201.89, 204.98 (jeweils CH=O). – EI-MS, *m/e* (%): 168 (12) M⁺. – GC-t_R = 22.51 min], aus *trans*-**9** der Dialdehyd *trans*-**12** [CI-MS, *m/e* (%): 169 (4) (M⁺+1). – GC-t_R = 21.97 min] [9], aus *cis*-**10** der Dialdehyd *cis*-**13** [¹H-NMR: δ = 1.17–2.12 (m, 10 H), 2.34 (s, breit, 4 H), 9.74 (t, J = 1.40 Hz, 2 H). – ¹³C-NMR: δ = 23.05, 29.25 (jeweils CH₂), 33.25 (CH), 45.02 (CH₂), 201.77 (CH=O). – CI-MS, *m/e* (%): 169 (2) (M⁺+1). – GC-t_R = 22.40 min] und aus *trans*-**10** der Dialdehyd *trans*-**13** [¹H-NMR: δ = 1.15–1.90 (m, 10 H), 2.22–2.58 (m, 4 H), 9.78 (dd, J = 1.50 Hz, 2 H). – ¹³C-NMR: δ = 25.60, 32.72 (jeweils CH₂), 36.66 (CH), 48.45 (CH₂), 201.70 (CH=O). – CI-MS, *m/e* (%): 169 (3) (M⁺+1). – GC-t_R = 21.42 min].

Literatur

- [1] Zusammenfassung siehe: K. Griesbaum in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Bd. E 13, S. 684–696 (1988)

- [2] W. J. Wechter, G. Slomp, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 2449
- [3] M. Yoshida, A. Kadokuro, M. Minabe, K. Suzuki, *Tetrahedron* **35** (1979) 2237
- [4] R. Criegee, G. Wenner, *Liebigs Ann. Chem.* **564** (1949) 9
- [5] H. O. House, J. H. C. Lee, D. Van Derveer, J. E. Wis-singer, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 5285
- [6] K. Griesbaum, P. Krieger-Beck, J. Beck, *Chem. Ber.* **124** (1991) 391
- [7] W. Hüchel, R. Danneel, A. Schwartz, A. Gercke, *Lie-bigs Ann. Chem.* **474** (1929) 121
- [8] K. Griesbaum, W. Volpp, T. S. Huh, I. C. Jung, *Chem. Ber.* **122** (1989) 941
- [9] ^1H - und ^{13}C -Daten konnten wegen der geringen Sub-stanzmenge nicht erhalten werden
- [10] P. S. Bailey in: *Ozonation in Organic Chemistry*, Aca-demic Press, New York, Bd. I, S. 25 (1978)
- [11] K. Griesbaum, P. Krieger-Beck, J. Beck, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 4005
- [12] K. Griesbaum, V. Ball, J. Beck, K. McCullough, *Lie-bigs Ann.* **1995** 1993

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. K. Griesbaum
Engler-Bunte-Institut
Bereich Petrochemie
Universität Karlsruhe
D-76128 Karlsruhe, Germany