

Besonderheiten bei der Ozonolyse substituierter Cyclopentene

Kurt Schank, Susanne Pistorius, Matthias Weiter und Frank Werner

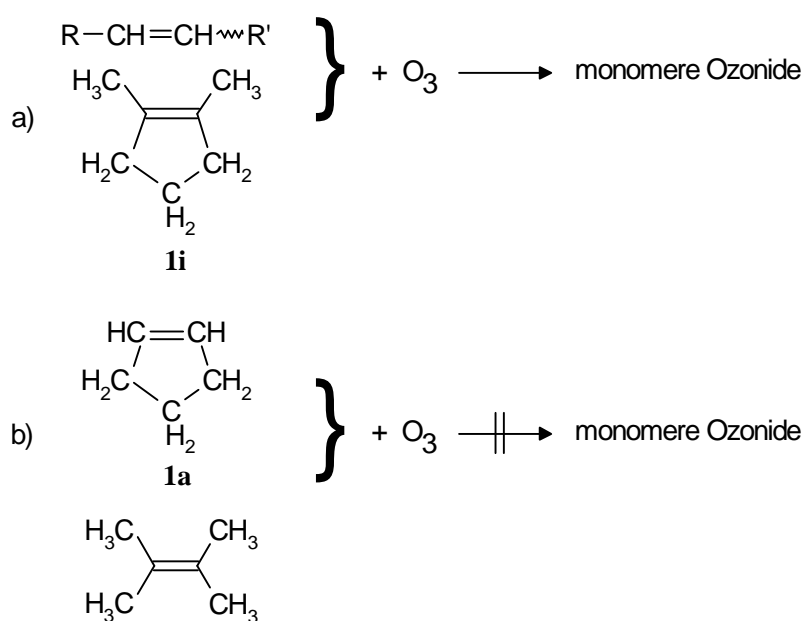
Saarbrücken, Fachrichtung 11.2 Organische Chemie der Universität des Saarlandes

Eingegangen am 17. Januar 1995

Details on Ozonolyses of Substituted Cyclopentenenes

In ihrer Studie über "Intramolekulare Konkurrenzreaktionen bei der Ozonolyse substituierter Cyclopentene" gingen Criegee und Mitarbeiter [1] aufgrund früherer Erfahrungen [2] davon aus, daß Cyclopentene **1** ($R^1, R^2 = H$) mit 2 H-Atomen an der Doppelbindung unter den üblichen Alkenozonolysebedingungen in Lösung nicht mehr zur Bildung monomerer Ozonide neigen [3]. Demgegenüber wurden aber aus offenkettigen Alkenen immer dann hohe Ozonidausbeuten erhalten, wenn beide C-Atome der Doppelbindung (wie in Cyclopenten **1a** selbst) noch mindestens 1 H-Atom gebunden hatten [4]. Dagegen lieferte in der offenkettigen Reihe Tetramethylethylen (2,3-Dimethyl-but-2-en) kein Ozonid mehr [5]. Völlig überraschend jedoch lieferte das dazu analoge 1,2-Dimethylcyclopenten (**1i**) das monomere Ozonid **2i** in 80-proz. Ausbeute [6] (Schema 1).

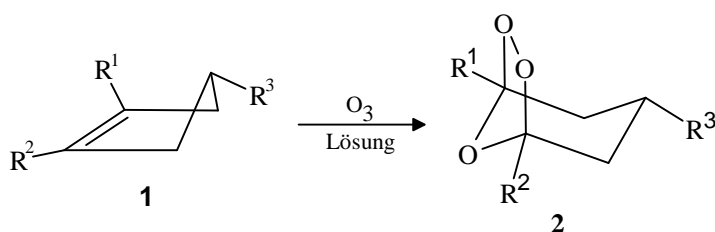
Schema 1 Bislang vorausgesetzte Forderungen für die Bildung isolierbarer monomerer Alkenozonide bei der Ozonolyse in Lösung



Unter den Gesichtspunkten des Criegee-Mechanismus [7] sind diese unterschiedlichen Ergebnisse kaum erklärbar, denn danach sollten Aldehydcarbonylgruppen und Aldehydcarbonyloxide aufgrund höherer Reaktivität immer leichter erfolgende Cycloadditionen zu Ozoniden zeigen als Ketoncarbonylgruppen und Ketoncarbonyloxide. Gleichermäßen überraschend lieferte das an der Doppelbindung monosubstituierte 1-Phenylcyclopent-1-en (**1b**) sogar bei Raumtemp. in CCl₄ ein stabiles monomeres Ozonid **2b** in fast quantitativer Ausbeute [8]. Der ebenfalls an der Doppelbindung monosubstituierte Cyclopent-1-en-1-carbonsäuremethylester **1c** [9] lieferte das entsprechende Ozonid **2c** in Frigen 11 bei -70°C zwar ebenfalls gemäß titrimetrischer Peroxidbestimmung und spektroskopischer Analyse [10] in quantitativer Ausbeute, eine Isolierung bei Raumtemperatur wie bei **2b** war jedoch infolge Instabilität nicht mehr möglich.

Wir fanden nun bei vergeblichen Versuchen zur Darstellung von 2,7-Dioxadekalin-1,8-dion (quasi eine cis-Meldrumsäure [11]) ein unerwartetes Ergebnis. Aus Cyclopent-3-en-1-ol [12] wurden dessen Derivate **1d-h** hergestellt und bei -78°C in Frigen 11 oder Methylenchlorid mit einem Ozon/Sauerstoffgemisch umgesetzt (1:1-Stöchiometrie) (Schema 2).

Schema 2 Ozonolyse 4-substituierter Cyclopentene **1d-h** und Vergleich mit Literaturbeispielen **1a-c, i**



1, 2	R¹	R²	R³
a	H	H	H
b	H	C ₆ H ₅	H
c	H	CO ₂ CH ₃	H
d	H	H	OCOC ₆ H ₅
e	H	H	OCOC ₆ H ₄ -4-NO ₂
f	H	H	OSO ₂ C ₆ H ₄ -4-Cl
g	H	H	CH(CO ₂ CH ₃) ₂
h	H	H	CH(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂
i	CH ₃	CH ₃	H

Ebenso wie bei **2c** wies die ¹H-NMR-spektroskopische Tieftemperaturuntersuchung auch für **1d** und **1e** die Bildung der Ozonide **2d** und **2e** aus, beim Versuch der Isolierung gingen diese jedoch schon bei 0°C in zähe polymere Peroxide über, die bei Versuchen der chromatographischen Trennung (stationäre Phase neutrales Aluminiumoxid, mobile Phase Methylenchlorid) auf der Säule Verpuffung zeigten. Demgegenüber konnte das Ozonid **2f** des 4-Chlorbenzolsulfonsäureesters **1f** zumindest kristallin erhalten werden, wenngleich es sich > 40°C zersetzte. Die aus den Cyclopent-3-en-1-yl-malonestern **1g, h** in quantitativer Ausbeute erhaltenen Ozonide **2g, h** folgten auch nicht dem allgemeinen Trend (vgl. Schema 1), daß Cyclopentene ohne Substituenten an der Doppelbindung unter den Bedingungen der Ozonolyse in Lösung bei tiefer Temperatur (hier bei -78°C in Frigen) nicht zur Bildung isolierbarer Ozonide neigen. Die Ozonide **2g, h** zeigten eine ungewöhnliche Stabilität: Beim qualitativen Peroxidtest, dem Einbringen einer kleinen Substanzprobe auf einem Metallspatel in eine Bunsenbrennerflamme, erfolgte nicht die sonst übliche Verpuffung, sondern die Ozonide brannten nach dem Schmelzvorgang mit ruhiger Flamme ab. Allgemein werden zwei Syntheseprinzipien für Ozonide beschrieben:

- 1) [3+2] Cycloaddition eines C,O,O-Fragments (Carbonyloxid) an ein C,O-Fragment (Carbonylgruppe) (Criegee-Schema);
- 2) [3+2] Cycloaddition eines C,O,C-Fragments an ein O,O-Fragment (O₂(¹Δ_g)) (allgemeine Abfang- und Nachweisreaktion für Singulettdisauerstoff mit Hilfe von Furanen, insbesondere mit Diphenylisobenzofuran (DPBF) [13]).

Cyclopentenozonolysen scheinen intermediär dem 1. Prinzip nicht zu folgen, worauf auch der Befund von Bailey [14] hinweist, daß die Ozonolyse von 1,2-Diphenylinden bei 15°C in Cyclohexan nur 64% Ozonid liefert, während das gleiche Ozonid bei 15°C in Eisessig, einem bekannten Abfangreagenz für Carbonyloxide, sogar mit 80% Ausbeute entsteht. Die dort zugunsten von Prinzip 1 angeführten "besonders günstigen räumlichen Verhältnisse für den intramolekularen Ringschluß zum Ozonid" finden sich in erhöhtem Maß auch bei Norbonen, einem 3,5-verbrückten Cyclopenten, trotzdem bildet dieses unter den Bedingungen der Ozonolyse in Lösung [15] kein isolierbares [16] Ozonid mehr. Dagegen liefert Hexa-trifluormethyl-benzvalen als ebenfalls 3,5-verbrücktes Cyclopenten trotz höherer Ringspannung ein bei Raumtemp. isolierbares Ozonid [17]. Die von Criegee im Epilog seines letzten Beitrags 1975 angesprochenen "vielen offenen Fragen" [7a] konnten bis heute nicht zufriedenstellend beantwortet werden, dazu bedarf es noch weiterer Untersuchungen und deren

ergebnisorientierter Interpretationen [18], wobei der Substitution in Cyclopentenonen bei deren Ozonolyse offenbar eine wichtige Bedeutung zukommt.

Wir danken den Kollegen M. Regitz und G. Maas vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern für die freundliche Unterstützung bei der Anfertigung von Elementaranalysen sowie Herrn Dr. R. Graf für seine engagierten Bemühungen bei Aufnahme und Interpretation von Ozonid-DCI- Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte wurden mittels einer geeichten Koflerbank und im Kupferblock bestimmt. Reaktionskontrollen wurden mittels DC-Fertigfolien Alugram® SIL G/UV₂₅₄ und Polygram® Alox N/UV₂₅₄ von Macherey und Nagel durchgeführt, Mikroanalysen mittels eines Carlo-Erba-Geräts (Universität Kaiserslautern) oder nach Walisch [19], IR-Spektren wurden mittels eines Beckman IR 33, ¹H-NMR-Spektren mit den Geräten Varian EM 360, Bruker WH-90 und AM-400, ¹³C-NMR-Spektren am Bruker AM-400 (bei 100 MHz und Breitbandentkopplung) sowie EI-MS-Spektren am Finnigan MAT-311 (70 eV) und DCI-MS-Spektren am Finnigan MAT-90 (120 eV, Isobutan) gemessen. Ozon-Sauerstoffgemische lieferten die Generatoren 503 von Fischer bzw. 301.7 von Sander, Ozongehalt jeweils 1,9 mmol/min bei einer Gasströmungsgeschwindigkeit von 50 l/min. Durch iodometrische Titration wurde sowohl der Ozongehalt bestimmt als auch die exakte Alken-Ozon 1:1-Stöchiometrie bei der Ozonidbildung abgesichert.

Derivatisierung des Cyclopent-3-en-1-ols [12] nach der Einhornvariante [20] der Schotten-Baumann Reaktion: *Cyclopent-3-en-1-ylbenzoat (1d)*, farbloses Öl, Ausb. 62%, Kp. 59-61°C /0,003 Torr, IR (Film): $\nu = 1720$ (C=O) cm⁻¹;

Cyclopent-3-en-1-yl-(4-nitrobenzoat) (1e), farblose Kristalle aus zuerst Ethanol, dann aus Benzin A, Ausb. 80%, Fp. 93°C, IR (KBr): $\nu = 1720$ (C=O) cm⁻¹;

Cyclopent-3-en-1-yl-(4-chlorbenzolsulfonat) (1f), blaßgelbe Kristalle aus Ether/Benzin A, Ausb. 76%, Fp. 37,5 °C, IR (KBr): $\nu = 1580$ (C=C), 1350, 1180 (SO₂) cm⁻¹; C₁₁H₁₁ClO₃S (258.7) Ber. C 51.07, H 4.25 Gef. C 50.80, H 4.26.

Malonesteralkylierung mittels 1f:

Cyclopent-3-en-1-yl-malonsäuredimethylester (1g): Zu einem Gemisch von 11.5g (0.5 mol) metallischem Natrium in 200 ml absol. Methanol wurden 97.7 g (0.74 mol) Malonsäuredimethylester gegeben und unter Rühren und Rückfluß 3 h erhitzt, wobei reichlich Natrium-4-chlorbenzolsulfonat ausfiel. Der überwiegende Teil des Methanols wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Nach viermaliger

Extraktion der wäßrigen Phase mit je 50 ml Ether wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und fraktioniert destilliert. **1g** wurde als farblose Flüssigkeit erhalten, Ausb. 57.5g (59%), Kp. 69-70°C/0.23 Torr; $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (198.2) Ber. C 60.59, H 7.12 Gef. C 60.40 H 7.10.

Cyclopent-3-en-1-yl-malonsäurediethylester (**1h**): **1h** wurde analog **1g** hergestellt, als Lösungsmittel diente hier absol. Methanol; farblose Flüssigkeit, Ausb. 51%, Kp. 83-86°C/0,45 Torr, vgl. [21].

Ozonisierung der Cyclopentene **1c-h**

Zur Ozonisierung der Cyclopentene **1c-h** wurde folgende Versuchsanordnung benutzt: Der aus dem Ozongenerator tretende Ozon/Sauerstoffstrom wurde durch eine Reaktionsapparatur bestehend aus einer Trockensäule mit gekörntem Calciumchlorid (Länge 75 cm, Querschnitt 3 cm), einer Sicherheitswaschflasche, dem Reaktionsgefäß, einer zweiten Sicherheitswaschflasche und einer Waschflasche mit gesättigter wäßriger Natriumiodidlösung geleitet. Der Nettoozonverbrauch wurde nach jeder Ozonolyse durch Titration der ausgeschiedenen Iodmenge mittels 0,1 N Thiosulfatlösung ermittelt. Die Bestimmung des Peroxidgehaltes in der Reaktionslösung erfolgte durch Reduktion mittels essigsaurer wäßrig methanolischer Kaliumiodidlösung und Titration des ausgeschiedenen Iods wie zuvor. Alle hier eingesetzten Cyclopentene nahmen in Frigen 11 oder Methylenchlorid bei -78 °C die äquivalente Menge Ozon auf, **1c-e** bildeten jedoch keine in Substanz isolierbaren monomeren Ozonide. Im wesentlichen wurden die gleichen Beobachtungen wie bei der Ozonolyse des Norbornens [20], eines 3.5-über- brückten Cyclopentens, gemacht, die auf die Bildung polymerer Peroxide beim Versuch der Isolierung schließen ließen. Während jedoch aus **1c** gemäß ^1H -NMR-Messungen **2c** bei tiefer Temperatur als alleiniges Produkt erschien, waren die aus **1d,e** gebildeten Ozonide **2d,e** schon partiell zu den entsprechenden Aldehydcarbonsäuren isomerisiert (Aldehydprotonensignale bei $\delta = 9.7\text{-}9.8$ ppm, unspezifisch breite OH-Absorption bei ca. 12.3 ppm). Eingesetzte Mengenverhältnisse: 1.8 g (14.3 mmol) **1c** in 75 ml Frigen 11; 1.9 g (10 mmol) **1d** in 70 ml Frigen 11 bzw. 3.8 g (20 mmol) **1d** in 150 ml Methylenchlorid; 2.3 g (10 mmol) **1e** in 100 ml Frigen 11 bzw. 4.7 g (20 mmol) **1e** in 150 ml Methylenchlorid; während der Ozonolysen bildeten sich in letzteren Fällen neben der gelösten Substanz farblose Trübbungen, bei denen es sich um polymere Peroxide handelte, die wegen Explosionsneigung in Substanz nicht näher untersucht wurden.

6,7,8-Trioxa-bicyclo[3.2.1]oct-3-yl-(4-chlorbenzolsulfonat) (**2f**): 5.2 g (20 mmol) **1f** in 70 ml Frigen 11 (bzw. 10.4 g (40 mmol) in 100 ml Methylenchlorid) wurden bei -78 °C bis zur ersten Blaufärbung mit Ozon versetzt. Der nicht umgesetzte Ozonanteil wurde im Sauerstoffstrom nach Abschalten der Stromquelle in die Kaliumiodidlösung übergetrieben und die ausgeschiedene Iodmenge titriert. Das Lösungsmittel wurde aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und der Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert; farblose Kristalle, Ausbeute 3.3 g (54%) (bzw. 6.2 g (50%)), Zersetzung oberhalb 40°C; IR (KBr): $\nu = 1370, 1190$ (SO₂) cm⁻¹; C₁₁H₁₁ClO₆S (306.7, DCI-MS einer Lösung in Ethylacetat, Reaktandgas i-Butan: ^{m/e} 306 (29.5%), 308 (5.8%)) Ber. C 43.08, H 3.62 Gef. C 43.20 H 3.70; NMR-Daten siehe Tab. 1.

6,7,8-Trioxabicyclo[3.2.1]oct-3-yl-malonsäuredimethylester (**2g**): 4.0 g (20 mmol) **1g** in je 70 ml Frigen 11, Methylenchlorid oder Chloroform wurden wie zuvor umgesetzt; farblose Kristalle, Ausb. 4.9 g (quant.), Fp. 65 °C; IR (KBr): $\nu = 1740$ (C=O) cm⁻¹; C₁₀H₁₄O₇ (246.2, DCI-MS wie zuvor: ^{m/e} 247 (16%) (M+1), EI-MS: M-34 höchster Massenpeak) Ber. C 48.78, H 5.73 Gef. C 48.70, H 5.75.

6,7,8-Trioxabicyclo[3.2.1]oct-3-yl-malonsäurediethylester (**2h**): 4.5 g (20 mmol) **1h** wurde wie zuvor **1g** behandelt; farblose Kristalle, Ausb. 5.5 g (quant.), Fp. 37°C; IR (KBr): $\nu = 1740$ (C=O) cm⁻¹; C₁₂H₁₈O₇ (274.3) Ber. C 52.55, H 6.62 Gef. C 52.50, H 6.61.

Tabelle 1 Charakteristische NMR-Methinvergleichsdaten der Cyclopentenozone **2d-h** [22]

2	¹ H-NMR ^{a)}		¹³ C-NMR ^{a)}
	CH-Ozonid	CH-R ³	CH-Ozonid
d	5.89-5.82 (m, 3H)		99.5
e	5.95-5.30 (m, 3H)		100.7
f	5.80 (m, 2H)	4.95 (m, 1H)	98.5
g	5.79 (s, 2H) ^{b)}	c)	100.0
h	5.80 (s, 2H) ^{b)}	c)	d)

a) Lösungen in CDCl₃/CFCl₃/TMS, δ [ppm]; Gerät Bruker AM400, Meßfrequenz 400 MHz (¹H) bzw. 100 MHz (¹³C)

b) Nur in **2g**, **h** wirkt der Substituent R³ so konformationsstabilisierend, daß die Ozonidbrückenkopf-Wasserstoffe als scharfes Singulett erscheinen; Messungen in CDCl₃/TMS

c) starke Signalüberlappung

d) nicht gemessen

Literatur

- [1] R. Criegee, A. Banciu, H. Keul, Chem. Ber. **108** (1975) 1642
- [2] R. Criegee, G. Blust, G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. **583** (1953) 1
- [3] 7% Cyclopentenoazonid bei Tieftemperaturazonolyse von Cyclopenten (**1a**) in Pentan nach [2], dagegen 80%, wenn **1a** zuvor an hochtemperamentwässertes Kieselgel adsorbiert worden war: I.E. Den Besten, T.H. Kinstle, J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) 5969
- [4] R. Criegee, Chimia **22** (1968) 392
- [5] R.W. Murray, W. Kong, S.N. Rajadhyaksha, J. Org. Chem. **58** (1993) 315
- [6] R. Criegee, G. Lohaus, Chem. Ber. **86** (1953) 1
- [7] a) R. Criegee, Angew. Chem. **87** (1975) 765; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14** (1975) 745;
b) P.S. Bailey, in Ozonation in Organic Chemistry, Vol. I (1978), Vol. II, Chapt. XII (1982), Academic Press, New York, London
- [8] a) J. Castonguay, M. Bertrand, J. Carles, S. Fliszár, Y. Rousseau, Can. J. Chem. **47** (1969) 919;
b) Y.-S. Hon, S.-W. Lin, Y.-J. Chen, Synth. Commun **23** (1993) 1543
- [9] a) S.J. Rhoads, J. Chattapadhyay, E.E. Waali, J. Org. Chem. **35** (1979) 3352;
b) Ozonolyse: M. Kawaguchi, O. Hayashi, N. Sakai, M. Hamada, Y. Yamamoto, J. Oda, Agric. Biol. Chem. **50** (1986) 3107; Chem. Abstr. **108** (1988) 167736e
- [10] S. Pistorius, Dissertation, S. 79, 156, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1992
- [11] K. Schank, F. Werner, unveröffentlichte Ergebnisse aus der Diplomarbeit F. Werner, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1976
- [12] H.M. Hess, H.C. Brown, J. Org. Chem. **32** (1967) 4138
- [13] A.A. Gorman, M.A.J. Rodgers, Chem. Soc. Rev. **10** (1981) 205 auf S. 212
- [14] P.S. Bailey, Chem. Ber. **87** (1954) 993
- [15] R.H. Perry, Jr., J. Org. Chem. **24** (1959) 829
- [16] Ozonide substituierter Norbornene: K. Griesbaum, P. Krieger-Beck, J. Beck, J. Org. Chem. **56** (1991) 4005
- [17] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, M. Honda, Y. Iitaka, Tetrahedron Lett. **1975**, 3001

- [18] Alternativvorschlag, der sich am Syntheseprinzip 2 orientiert, vgl. K. Schank, S. Moschel, Phosphorus, Sulfur, and Silicon **74** (1993) 419
- [19] W. Walisch, Chem. Ber. **94** (1961) 2314
- [20] H.T. Openshaw in A Laboratory Manual of Qualitative Organic Analysis, 3rd Edit., p. 36, Cambridge at the University Press 1965
- [21] C.C. Lee, E.W.C. Wong, Tetrahedron **21** (1965) 539
- [22] NMR-Vergleichsdaten: **2b**, $\delta = 5.93$ (s, 1H); 103.5 [8b] und **2c**: 5.82 (d, 1H, $J = 1.1$ Hz); 104.1 ppm [10]

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. K. Schank, Fachrichtung 11.2 Organische Chemie, Universität des Saarlandes,
66041 Saarbrücken, Germany