

Übertragung von drei Sauerstoffen auf die olefinische Doppelbindung von 1,2-Diphenylacenaphthen und 1,2-Diphenyl-3,3,4,4-tetramethylcyclobuten

Kurt Schank und Michael Buschlinger

Saarbrücken, Fachrichtung 11.2 Organische Chemie der Universität des Saarlandes

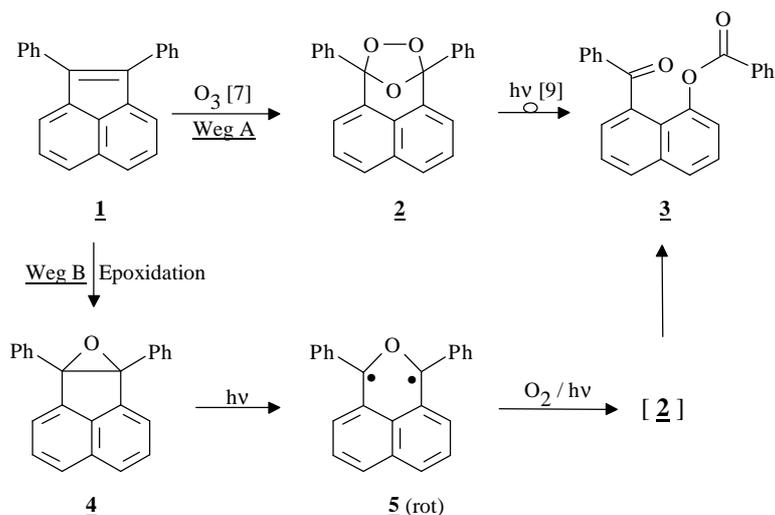
Eingegangen am 24. August 1994

Three-Oxygen-Transfer to the olefinic double bond of 1,2-diphenylacenaphthylene and of 1,2-diphenyl-3,3,4,4-tetramethylcyclobutene

Abstract. The olefinic double bond of 1,2-diphenylacenaphthylene (**1**) is cleaved into its ozonide **2** (respectively into its Baeyer-Villiger rearrangement product **3**) via two independent pathways: Pathway A represents the classical ozonolysis (simultaneous three-oxygen transfer) followed by a Baeyer-Villiger rearrangement, pathway B utilizes a two-step three-oxygen transfer; usual epoxidation (mono-oxygen transfer) is followed by C,C homolysis yielding a deep red diradical which shows fast two-oxygen addition (two-oxygen transfer) of molecular oxygen. The labile intermediate ozonide **2** suffers quantitative Baeyer-Villiger rearrangement under reaction conditions necessary to achieve oxirane C,C-cleavage. Therefore, the particularly stable ozonide **11** from 1,2-diphenyl-3,3,4,4-tetramethylcyclobutene (**10**) is prepared according to pathway B starting from Arnold's oxirane **12**. Both oxidation methods are compared with regard to ozonide formations from olefins.

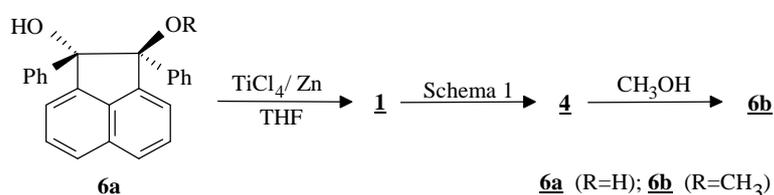
K.R. Kopecky [1] bestätigte vor einigen Jahren frühere Ergebnisse von R.W. Hoffmann [2] über eine atypische Ozonisierung von Tetramethoxyethylen im Hinblick auf die klassische Alkenozonolyse-Theorie [3]. Insbesondere wurde nur ein geringer Teil C,C-Spaltung der Doppelbindung sowie die Bildung von Singulett-sauerstoff gefunden. Jedoch muß auch eine Ozonidbildung nicht immer den klassischen Vorstellungen folgen, wie wir früher bei der Ozonolyse von Methoxymethylenmalonaten schon beobachtet hatten (keine Bildung eines gekreuzten Ozonids mit Benzaldehyd; keine Zwitteriondesoxygenierung mittels TCNE) [4]. Da die Oxiranbildung aus Alkenen mittels Ozon eine bekannte Reaktion ist [5] und auch

Ozonidbildung durch sensibilisierte Photooxidation von Oxirane bekannt ist [6], erscheint es gerechtfertigt, beide Wege einander gegenüberzustellen.



Schema 1 Drei-Sauerstoff-Transfer auf 1,2-Diphenylacetylen (**1**) auf zwei verschiedenen Wegen

Reaktionsweg A ist schon von R. Criegee beschrieben worden [7], wir konnten absichern, daß er entgegen unseren Befunden bei der Ozonolyse des strukturell verwandten Tetraphenylethylens [8] die gleichen Ergebnisse auch unter den Bedingungen der inversen Ozonolyse liefert. Ebenso verläuft die von P.R. Story [9] an **2** beschriebene Photo-Baeyer-Villiger Umlagerung zu **3** auch unter thermischen Bedingungen, die von Story postulierte Spaltungsrichtung wurde durch Molekülabbau von **3** und Nachweis der Bruchstücke bewiesen. Weg A repräsentiert demzufolge einen simultanen Drei-Sauerstoff-Transfer mittels Ozon auf Alken **1**. Da sich die Synthese von **1** nach bekannten Vorschriften [10] als nicht sehr zuverlässig erwies, wurde **1** mittels einer aktuellen McMurry-Reduktion des leicht zugänglichen Glykols **6a** [10a,b] hergestellt.



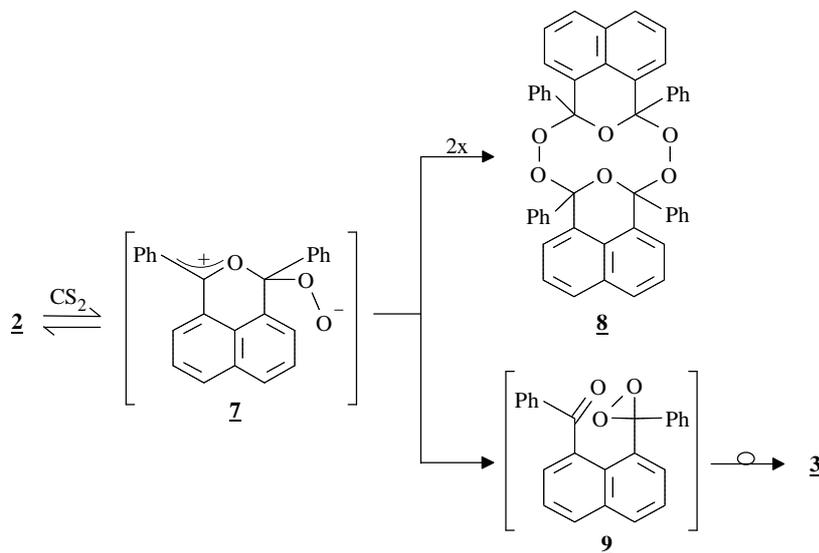
Schema 2 Verbesserte Herstellung von **1**, Epoxidation zu **4** und Methanolyse zu **6b**

Frühere Syntheseveruche für Oxiran **4** als Vorbedingung für Weg B waren als ergebnislos beschrieben worden [11]. Durch Verwendung von m-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan (Ausb. 68%) oder von Caroat bzw. Oxone® in wäßrigem Aceton (Ausb. 70%) konnte **4**

jedoch problemlos erhalten werden, sofern nicht aus Methanol umkristallisiert wurde, weil dabei eine spontane heterolytische Spaltung zum Glykolether **6b** erfolgte. **6b** entstand jedoch bei der Ozonolyse von **1** in Methanol bei -78°C nicht, einziges Reaktionsprodukt war hier wie in Dichlormethan Ozonid **2**, d.h. **4** dürfte kein Zwischenprodukt bei der Ozonolyse gemäß Weg A gewesen sein. Bei der verwandten Ozonolyse von 1-Phenylacenaphthen [12] und von 1,2-Diphenylinden [13] beobachteten Nojima et al. neben Ozonidbildung auch Bildung formaler Ozonid-Methanol-Addukte.

Zur Durchführung von Weg B (Schema 1) wurde die besonders aktivierte C,C-Bindung im symmetrischen Oxiran **4** (Ringspannung im Bicyclo[3.1.0]hexansystem, zusätzlich zweifache Aktivierung durch doppelte Arylsubstitution) photochemisch homolysiert und das gebildete 2-Oxa-1,3-diyli **5** mittels Luftsauerstoff zum labilen Ozonid **2** abgefangen.

Das durch Photolyse in Toluol erzeugte Diradikal **5** ($\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$) rekombinierte in Abwesenheit von Sauerstoff wieder vollständig im Verlauf von ca. 36 h bei Raumtemperatur zu **4**, während Einleiten von Sauerstoff spontane Entfärbung bewirkte. Bei gleichzeitigem Belichten und Einleiten von Sauerstoff reagierte das photolabile Ozonidintermediat **2** spontan zum Ester **3** weiter. Die gleiche Umlagerung erfolgte auch thermisch. Ozonid **2** in Schwefelkohlenstoff gelöst und 7 Tage unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt setzte sich quantitativ zu einem Gemisch seines Dimeren **8** und wenig Ester **3** um.

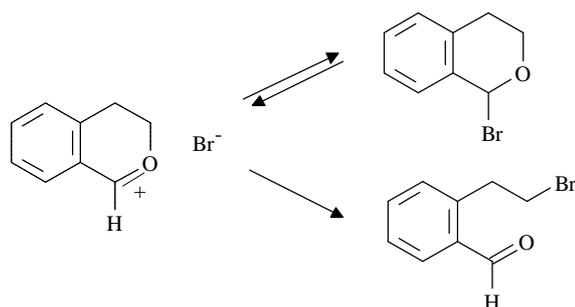


Schema 3 Dimerisierung von Ozonid **2** in Schwefelkohlenstoff

Da **8** noch die intakten Peroxidbrücken besitzt, ist eine O,O-Spaltung auszuschließen. Ähnliche Ozoniddimerisierungen wurden auch bei anderen Systemen gefunden [14]. Als reaktive

Zwischenstufe wird dabei das Carboxoniumperoxid **7** vermutet, das unter intermolekularem Ladungsausgleich zum Dimeren **8** oder durch intramolekulare nucleophile Substitution (S_{Ni}) zur Dioxiran-Zwischenstufe **9** reagieren sollte. Die Umlagerung von **9** zu **3** wäre analog der von Sander [15] beschriebenen 3,3-Diphenyldioxiran-Phenylbenzoat-Isomerisierung zu sehen, die bereits in Argonmatrix unter dem Einfluß von sichtbarem Licht ($\lambda = 436 \text{ nm}$) abläuft.

Die Reaktionsweise ambidenter Carboxoniumionen mit Nucleophilen wurde von Gross und Höft im Zusammenhang mit Untersuchungen an α -Halogenethern anschaulich dargelegt [16].

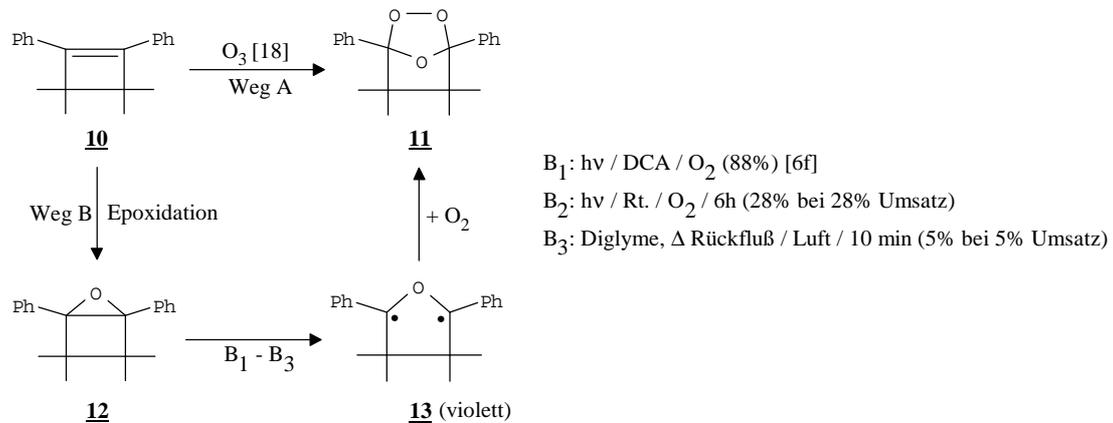


Schema 4 Vergleichsreaktion ambidenter Carboxoniumionen mit Nucleophilen nach Gross und Höft [16]

Die von Sander in Argonmatrix durch Belichtung des isomeren 1,3-Diyls beschriebene Dioxiranbildung [15] ist für Ozonisierungen von Alken in Lösung nicht als Carbonyloxid-Dioxiran-Isomerisierung zu werten, da sorgfältige Untersuchungen ergeben haben, "daß Carbonyloxide in Lösung nicht zu Dioxirane isomerisieren" [17].

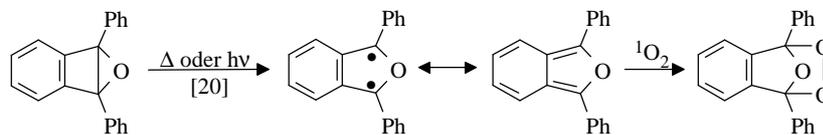
Da das Ozonid **11** des 1,2-Diphenyl-3,3,4,4-tetra-methylcyclobutens (**10**) aufgrund seiner begünstigten Bicyclo[2.2.1]heptanstruktur wesentlich stabiler ist als Ozonid **2**, wurde der entsprechende Reaktionsvergleich gemäß Weg A und B analog durchgeführt. Auch hier ist der Weg A der direkten Ozonisierung schon lange bekannt [18], Weg B ausgehend von Arnold's Oxiran **12** [19] ließ sich unter verschiedenen Bedingungen realisieren. Präparativ am interessantesten ist dabei die ebenfalls schon beschriebene direkte DCA (9,10-Dicyananthracen)-katalysierte Photooxidation von **12** [6c,f], jedoch gelang diese Umsetzung auch unkatalysiert über das violette 1,3-Diradikal **13** ($\lambda = 550 \text{ nm}$ in Benzol). Unter Belichten von **12** und Einleiten von Sauerstoff wurden dabei bei Raumtemperatur nach 6 h 28% Ozonid **11** (bei 28% Umsatz) erhalten, unter thermischen Bedingungen in siedendem Diglyme mit Luft nach 10 min 5% Ozonid **11** (bei 5-prozentigem Umsatz) (d.h. jeweils quantitative Ausbeuten). Verlängerte

Reaktionszeiten führten aufgrund gleichzeitiger Zersetzung des gebildeten Ozonids **11** nicht zu höherer Ausbeute.



Schema 5 Drei-Sauerstoff-Transfer auf 1,2-Diphenyl-3,3,4,4-tetramethylcyclobuten (**10**) auf zwei verschiedenen Wegen

Die unter Weg B gefundenen Ergebnisse stehen im Einklang mit der thermischen oder photochemischen C,C-Spaltung in 1,2-Diphenylbenzocyclobutenoxid zu Diphenylisobenzofuran (DBF) [20] sowie dessen bekannter Quenchereigenschaft für Singulett-Sauerstoff unter Ozonidbildung.



Schema 6 1,2-Diphenylbenzocyclobutenoxid-Isomerisierung zu DBF [20] mit nachfolgendem 1O_2 -Quenching

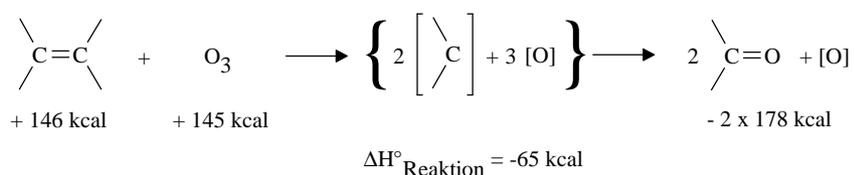
Diskussion der Ergebnisse

Setzt man den klassischen Alkenozonolyse-Mechanismus für Weg A voraus, so ergeben sich keine Parallelen zu Weg B. Zieht man jedoch andere nachgewiesene Eigenschaften des Ozons in Betracht, dann würde Weg B auch für Ozonumsetzungen diskutabel:

- a) Dem Lehrbuch der Anorganischen Chemie von Hollemann-Wiberg [21] kann man entnehmen: "Die charakteristischste Eigenschaft des Ozons ist sein starkes Oxidationsvermögen: $O_3 \rightleftharpoons O_2 + O$. Es wirkt dabei nur mit einem der drei O-Atome oxidierend und ist damit

gewissermaßen ein Träger von atomarem O. Wenn allerdings eine Oxidation auch mit molekularem O₂ erfolgt, reagiert O₃ naturgemäß mit allen drei O-Atomen."

- b) Oxiranbildung aus Alkenen und Ozon ist zwar bekannt, wird aber meist auf einseitig sterisch gehinderte Olefine als sog. "partial cleavages" [5a] begrenzt. Auch intermediär gebildetes Dimethyldioxiran wird als Oxiranbildner angeführt [22]. Ein wichtiger Gesichtspunkt ist jedoch die Stereospezifität der Oxiranbildung [5b], die über *s,s*-1,3-Diyle mit Disauerstoff entsprechende Ozonide erklären könnte.
- c) Bildung von Singulett-Sauerstoff bei Alkenozonolysen ist in vielen Fällen erwähnt worden [3b].
- d) Reaktionen von Ozon mit Alkenen verlaufen in der Regel äußerst stark exergonisch, deshalb muß in verdünnten Lösungen mit ozonisiertem Sauerstoff (Ozongehalt durchweg <10%, meist bei 3%) gearbeitet werden. Aus energetischen Gründen sollten deshalb die Monosauerstoff-Transfer-Primärprodukte keine Oxirane im Grundzustand sein, sondern es ist mit angeregten Zuständen zu rechnen, wie sie aus Oxiranen selbst durch Energiezufuhr nach Weg B erzeugt und wie sie in Abwesenheit von Sauerstoff zur Erzeugung von Carbenen aus Oxiranen benutzt werden [23]. Ozon ist eine metastabile Verbindung und zerfällt in reinem Zustand relativ langsam (Halbwertszeit 10⁴ h bei -20°C, 10² h bei 0°C und 10 min bei 37°C [24]). Infolge Elektronentransfers anzunehmende O₃^{•-}-Spezies (z.B. in Charge-Transfer-Komplexen aus Alkenen und Ozon [25] oder in mit elektronenreichen Olefinen zu erwartenden Radikationenpaaren [26]) zerfallen jedoch wesentlich rascher (im wässrigem System: $k = 5.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ [27]; Halbwertszeit in Toluol bei -30°C: 38 min [28]) nach $\text{O}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^{\bullet-}$. Durch Elektronenrücktransfer gebildeter atomarer Sauerstoff ist ein wesentlich stärkeres Oxidationsmittel als Ozon selbst. Jedoch läßt sich die Bildung von atomarem Sauerstoff beim Zusammentreffen von Alken und Ozon auch durch eine einfache Gegenüberstellung von Bindungsenergien ableiten [29]:

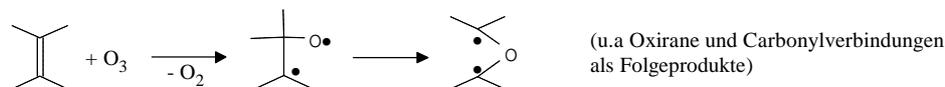


Schema 7 Alken/Ozon-1:1-Reaktionsenthalpie aus Bindungsdissoziationsenergiewerten [29] im Hinblick auf eine mögliche Bildung von atomarem Sauerstoff

Neben atomarem Sauerstoff würde hierbei noch eine beträchtliche Energiemenge frei.

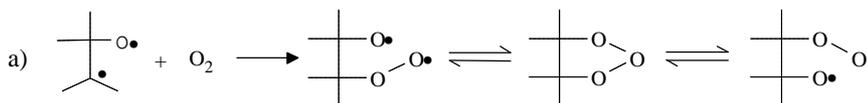
Aus vorgenannten Aspekten resultiert folgender Reaktionsvorschlag:

I Monosauerstoff-Transfer-Schritt

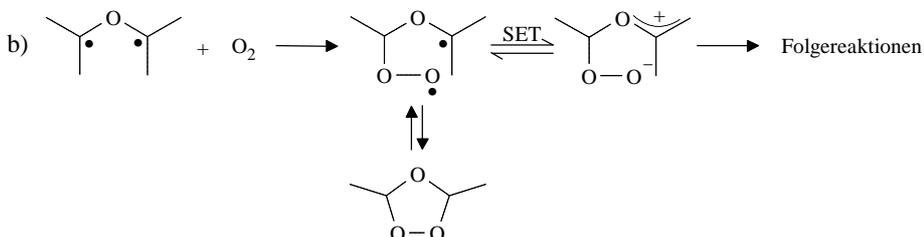


Hinweis: Das C,C-Diradikal ist thermodynamisch stabiler als das C,O-Diradikal [30]

II Disauerstoff-Transfer-Schritt



Hinweis: Alle Oxyradikale erleiden leichte β -Spaltungen [31]



Hinweis: C-Radikale sind nucleophil, O-Radikale elektrophil. Wann ein Elektronentransfer (SET) [32] stattfindet, ergibt sich aus dem Substrat und den Reaktionsbedingungen

Schema 8 Alternativvorschlag zur Alkenozonisierung

In seinem Beitrag "Free Radical Aspects of Photooxidation" kam P.D. Bartlett [33] zu folgendem Schluß: "The distinction between concerted and stepwise epoxidations is not a matter of neutral vs. ionic reactants, nor even of spin-paired vs. triplet systems, but rather has to do with the availability of the incoming oxygen atom to both carbon atoms of the double bond."

Es wurde berechnet, daß das C,O-ringgeöffnete Radikalkation des Oxirans energiereicher ist als das der ringgeschlossenen Form (54.7 kJ/mol d.h. 13.1 kcal/mol), während das C,C-ringgeöffnete energieärmer (58 kJ/mol d.h. 13.9 kcal/mol) ist [34]. Zusätzlich wurden unterschiedliche C,O-Abstände errechnet, die eine Mesomerie über 3 Atome ausschließen und damit der Pyramidalisierung gemäß ESR-Befunden bei O-substituierten C-Radikalen [35] gerecht werden. Diesen nichtplanaren Spezies werden planare, die sich von Carbonylyliden ableiten sollen, entgegengestellt [36]. Für das Carbonylylid des Oxirans wird das ungewöhnlich niedrige Ionisationspotential von 6.5 eV berechnet, womit es zwischen die Erdalkalimetalle Calcium (6.111 eV) und Magnesium (7.644 eV) eingeordnet werden und somit entsprechende Eigenschaften gegenüber Disauerstoff besitzen könnte.

Wir danken Herrn Thomas Heisel für Unterstützung bei den Experimenten und der Textgestaltung.

Beschreibung der Versuche

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker WH 90 oder Bruker AM 400 (Meßfrequenz 400 MHz bei ¹H-, 100 MHz bei ¹³C-NMR-Spektren) in Deuteriochloroform gemessen. Angegeben ist jeweils die chemische Verschiebung δ [ppm] relativ zu TMS als internem Standard. Die IR-Spektren wurden an einem Beckman IR-33 aufgenommen. Die UV/VIS-Spektren wurden an einem UV-Spektrometer Uvikon 860 (Fa. Kontron) gemessen. Die CI-Massenspektren lieferte ein Finnigan Mat-90. Zur Reaktionskontrolle dienten DC-Fertigfolien Alugram® SILG/UV₂₅₄ sowie Polygram® Alox N/UV₂₅₄ der Firma Macherey und Nagel. Säulen- chromatographische Trennversuche wurden unter Verwendung von Glassäulen unterschiedlicher Länge und Durchmesser durchgeführt, wobei entweder Kieselgel der Fa. Macherey und Nagel (0.002-0.05 m = 70-325 mesh ASTM) oder Aluminiumoxid (Macherey und Nagel, Aluminiumoxid, neutral, für die Säulen- chromatographie) als stationäre Phase verwendet wurde. Die Belichtungen der Epoxide wurden mit einer 500 W Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanau TQ 718) mit Quarzinnenrohr durchgeführt (λ_{max} = ca. 254 nm). Die Schmelzpunkte wurden auf einer geeichten Kofler-Bank oder mit einem Fus-O-Mat der Firma Heraeus bestimmt.

1,2-Diphenylacenaphthen (1): Zu einer Aufschlämmung von 3 g (15.8 mmol) Titan(IV)-chlorid in 40 ml absol. Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoff 2.1g (32.1 mmol) Zinkstaub unter Rühren in kleinen Portionen gegeben. Das Gemisch wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die anfänglich gelbe Farbe nach schwarz umschlug. Zu dieser auf Raumtemperatur gekühlten Mischung wurden 1.68 g (5 mmol) 1,2-Diphenyl-1[H],2[H]-acenaphthen-1,2-diol (**6a**) [10a,b] in 20 ml absol. Tetrahydrofuran getropft und danach 14 h unter Rückfluß erhitzt (DC-Kontrolle). Nach Abkühlen wurde das Gemisch in 200 ml Dichlormethan gegeben und vorsichtig mit 100 ml Wasser versetzt. Die organische Schicht wurde abgetrennt, die wäßrige dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert (bis der Extrakt farblos war). Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit wenig Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Dabei fiel rohes **1** in orange Kristallen an, die aus n-Hexan umkristallisiert wurden. Ausbeute 1.52 g (62.6%), orange-rote Kristalle vom Schmp. 163°C (161.3°C [10b,c]; 159.5-161°C [10a]). Aus der Mutterlauge ließen sich weitere 0.45 g (18.5%) gewinnen, entsprechend einer Gesamtausbeute von ca. 81%.

IR (KBr): 1600, 1475, 1430 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 7.31\text{-}7.88$ (m, 16H) ppm.
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 140.1, 138.2, 135.3, 130.1, 128.4, 127.6, 127.3, 127.1, 124.0$ ppm.

Inverse Ozonolyse von **1** gemäß Reaktionsweg A: Ein Ozon/Sauerstoffstrom (60 l/h, ca. 2 mmol Ozon/min) wurde während 5 min durch 100 ml absol. Dichlormethan bei -78°C geleitet. Die blaue Lösung zeigte gegenüber Titration mit 0.1 molarer Triphenylphosphinlösung in absol. Dichlormethan einen Ozongehalt von ca. 3 mmol. Zu einer entsprechend bereiteten Ozonlösung wurden unter langsamem Rühren vorsichtig eine Lösung von 0.46 g (1.5 mmol) **1** in 30 ml absol. Dichlormethan getropft und 30 min bei -75 bis -78°C weitergerührt. Im Verlauf von 1 h wurde die Lösung unter Stickstoff und fortgesetztem Rühren auf 5°C gebracht. Der Iodid-Peroxid-Test war in der Kälte negativ, deshalb wurde das Lösungsmittel im Bad von 15°C i. Vak. entfernt. Zugabe von 3 ml absol. Ether zum öligen Rückstand löste spontane Kristallisation aus. Es wurden 0.42 g (80%) blaßgelbe Kristalle des Ozonids **2** erhalten. Alle Eigenschaften stimmten mit den Literaturangaben [7] überein.

1,2-Diphenylacenaphthenoxid (**4**)

a) Epoxidation von **1** mittels m-Chlorperbenzoesäure: Eine Mischung von 0.5 g (1.64 mmol) **1**, 100 ml Dichlormethan, 100 ml gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und 0.56 g käuflicher m-Chlorperbenzoesäure (Peroxidgehalt 55% entsprechend 0.31 g (1.8 mmol) Persäure) wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die gleiche Menge Persäure nochmals zugegeben und weitere 48 h gerührt (DC-Kontrolle mit Dichlormethan-Petrolether (1:1) zeigte danach quantitative Umsetzung von **1**). Die anfangs orange Lösung war am Ende blaßgelb geworden. Nun wurden 20 ml 0.1 molare Natriumthiosulfatlösung zugegeben und 5 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, nacheinander mit je 10 ml 5-proz. Natriumthiosulfatlösung, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das beim Kühlen auf -15°C und Anreiben kristallisierte. Umkristallisation aus Petrolether /Chloroform lieferte 0.36 g (68.6%) Oxiran **4**, Schmp. $102\text{-}104^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 3060 (CH_{ar}); 1600, 1490, 1450 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$); 1330, 1185, 1075, 1040, 1025, 800, 745, 695 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 7.87$ (d, 2H, $J = 8.5$ Hz); 7.54 (m, 8H); 7.28 (m, 6H)

ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = 140.6, 132.5, 128.0, 127.4, 126.3, 123.2$ (C_{ar}); 76.4 (C-O-C) ppm. UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 293 \text{ nm}$ ($\epsilon = 8455$) in Dichlormethan.

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}$ (320.4) Ber. C 89.97 H 5.03; Gef. C 90.26 H 5.15.

b) Epoxydation von **1** mittels Caroat/Aceton-Gemisch: Vorgelegt wurde ein Gemisch von 350 ml destilliertem Wasser, 60 ml Na_2EDTA (2×10^{-3} mol), 35.7 g (0.425 mol) Natriumhydrogencarbonat, 300 ml Dichlormethan, 40 ml Aceton, 4.2 g (13.8 mmol) **1** und 0.6 g (0.2 mmol) 18-Krone-6. Dazu wurden innerhalb 1 h 30 g Caroat (entsprechend 85 mmol KHSO_5) gelöst in 200 ml dest. Wasser und 40 ml 0.003-molarer Na_2EDTA -Lösung getropft und 8 h bei $5\text{-}10^\circ\text{C}$, danach 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter a) resultierten 3.7 g (70%) Oxiran **4**.

1,2-Diphenyl-1-hydroxy-2-methoxy-1[H], 2[H]-acenaphthen (**6b**): Bei einem zweiten Versuch, das Rohprodukt aus Versuch a) aus Methanol umzukristallisieren, fielen 0.44 g (76%) Glykol- ether **6b** vom Schmp. $194\text{-}195^\circ\text{C}$ an.

IR (KBr): 3520 (OH); 3050 (CH_{ar}); 2925, 2815 (OCH_3); 1600, 1480, 1440 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$); 1340, 1170, 1070; 775; 690 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = 7.93\text{-}6.45$ (m, 16H, CH_{ar}); 4.98 (s, 1H, OH austauschbar mit D_2O); 3.12 (s, 3H, OCH_3) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = 146.8, 143.4, 139.1, 138.2, 136.1, 131.1, 129.1, 127.4; 127.2, 127.0, 126.8, 126.3, 125.8, 124.6, 123.7, 121.4$ (C_{ar}); 52.3 (OCH_3) ppm. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (352.5) Ber. C 85.20 H 5.72; Gef. C 85.32 H 5.86.

8-Benzoyl-1-naphthylbenzoat (**3**) durch Photooxidation von Oxiran **4** mit Sauerstoff: 0.3 g (0.94 mmol) Oxiran **4** in 100 ml absol. Toluol wurde 10 min mit trockenem Stickstoff gespült und danach 10 min belichtet, wobei eine intensiv rote Farbe ($\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$) auftrat. Durch die Lösung wurde nun trockener Sauerstoff geleitet (spontane Entfärbung) und 7 h bis zur vollständigen Umsetzung des Edukts (DC-Kontrolle an Aluminiumoxid, Entwicklung mittels Toluol/Ethylacetat 10:1) weiterbelichtet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das verbleibende gelbbraune Öl durch Zugabe von wenig absol. Ether zur Kristallisation veranlaßt; Ausb. 0.15 g (48%) **3**, Schmp. 126°C (Ether) (Lit. [9] $125\text{-}126^\circ\text{C}$).

3 entstand auch beim 48-std. Erhitzen von Ozonid **2** auf 80°C in absol. Tetrachlorkohlenstoff in 48%; in absol. Dimethylformamid bei 80°C entstand es in 50% neben Spuren von 1,8-Dibenzoylnaphthalin [10b]. Letzteres war einziges Reaktionsprodukt (90%) nach 24 h Rückflußkochen in Methanol (Schmp. 187°C (Ethanol/Aceton), Lit. [10b]: 186.5°C).

Strukturbeweis für **3** durch alkalische Hydrolyse: 0.6 g (1.7 mmol) **3** wurde mit 30 ml 2N Natronlauge solange erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war (ca. 5 h). Unter Eiskühlung wurde mit 1 M Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit je 300 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein gelbbraunes Öl erhalten, das bei Anreiben unter Zugabe von wenig Ether kristallisierte. Säulenchromatographische Trennung (an Kieselgel mit Ethylacetat als Eluens) lieferte als 1. Fraktion 0.35 g (82%) 8-Benzoyl-1-naphthol vom Schmp. 187°C (Methanol) (Lit. [37] 184-187°C), als zweite Fraktion 0.08 g (28%) Benzoesäure, identisch mit einer Referenzprobe.

Dimerisierung von Ozonid **2** zu 3,5, 8,10-Bis(1',8'-naphthylen)-3,5,8,10-tetraphenyl-1,2,4,6,7, 9-hexaoxacyclodecan (**8**): Eine Lösung von 0.7 g (2 mmol) Ozonid **2** in 30 ml Kohlenstoffdisulfid wurde unter Stickstoff 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach war alles Edukt umgesetzt (DC-Kontrolle, Dichlormethan/Petrolether (1:1) als Fließmittel). Man ließ das Lösungsmittel über Nacht abdampfen und trennte danach das erhaltene Kristallgemisch aus **8** (0.25 g (71%) grobe gelbliche Kristalle) und Ketoester **3** mechanisch. Gegenüber dem monomeren Ozonid (Lit [7] Schmp. 156°C (Methanol), hier gefunden 156-157°C) war der Schmelzpunkt etwas höher: Schmp. 162-163°C (unter Verpuffung).

IR (KBr): 3080 (C-H_{ar}); 1610, 1590 ($\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$); 1500, 1460, 1315, 1290, 1275, 1190, 1165, 1080, 1060, 1030, 990, 835, 760, 730, 700 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 7.85 (d, 4H, J = 8.3 Hz); 7.73 (s, breit, 8H); 7.49 (s, breit, 12H); 7.38 (t, 4H, J = 7.54 Hz); 6.96 (d, 4H, J = 7 Hz) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 135.5, 133.3, 132.9, 129.5, 128.6, 128.3, 127.1, 126.8, 125.7, 123.5 (C_{ar}); 109.9 (O-C-O) ppm. MS (CI, 120 eV, 207°C): m/z = 705.3 (M+1) (48.5%); 583.2 (46.9%); 457.3 (87.82%); 441.1 (59.50%); 352.0 (M/2) (85.03%); 231.0 (100%); 104.9 (36.36%). $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (704.8).

Anmerkung: Die IR- und NMR-Daten sind denen des Monomeren **2** äußerst ähnlich.

1,2-Diphenyl-3,3,4,4-tetramethyl-1,2-cyclobutenoxid (**12**) [38] wurde gemäß Lit. [19] hergestellt und aus Petrolether umkristallisiert: Ausb. 74%, Schmp. 121°C (Lit. [19] 118-120°C). Im Gegensatz zur Literatur mußte die Verbindung im Exsikkator über Blaugel bei -15°C aufbewahrt werden, bei Raumtemperatur erfolgte Zersetzung. Ebenso konnte die in der Literatur [19,6f] erwähnte chromatographische Reinigung über Kieselgel nicht durchgeführt werden, weil dabei statt reinem **12** in 67% Ausbeute das isomere Umlagerungsprodukt 1-Benzoyl-1-phenyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan mit gleichem Schmelzpunkt erhalten wurde.

1,2-Diphenyl-3,3,4,4-tetramethylcyclobutenozonid (11) aus Oxiran 12. a) photochemisch: Eine Lösung von 200 mg (0.72 mmol) Oxiran 12 in 100 ml absol. Toluol wurde 10 min mit trockenem Stickstoff gespült und dann 10 min belichtet (intensiv violette Lösung). Anschließend wurde trockener Sauerstoff eingeleitet (spontane Entfärbung) und danach weitere 6 h unter Durchleiten von Sauerstoff belichtet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der zurückbleibende gelbliche, kristalline Rückstand in CDCl₃ aufgenommen und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Das Gemisch bestand aus zwei Substanzen: 72% Edukt 12 (charakteristische Signale bei 1.14 und 1.17 ppm) sowie 28% Ozonid 11 (charakteristische Signale bei 0.75 und 1.29 ppm). Säulenchromatographische Trennung der beiden Komponenten an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:2) als Eluens lieferte nach Umkristallisieren aus Ethanol 40 mg (18%) Ozonid 11 vom Schmp. 152°C (Lit. [18] 150-151°C), das mit einer nach Lit. [18] hergestellten Probe identisch war. b) thermisch: Eine Lösung von 200 mg (0.72 mmol) Oxiran 12 in 50 ml absol. Diglyme wurde 10 min unter Rückfluß erhitzt (violette Lösung). Anschließend wurde trockene Luft eingeleitet (spontane Entfärbung) und weitere 10 min bei Durchleiten von Luft unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde auf 200 ml Eiswasser gegossen und das ausgefallene Kristallgemisch abgesaugt. Auflösen des trockenen Rückstands in CDCl₃ und ¹H-NMR-Analyse wie bei a) zeigte 95% Edukt und 5% Ozonid 11.

Literatur

- [1] K.R. Kopecky, J. Molina, R. Rico, *Can. J. Chem.* **66** (1988) 2234
- [2] R.W. Hoffmann, J. Schneider, *Chem. Ber.* **100** (1967) 3698
- [3] a) R. Criegee, *Angew. Chem.* **87** (1975) 765;
b) P.S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry*, Band I (1978), Band II, Kap. 12 (1982), Academic Press, New York, London;
c) M.J.S. Dewar, J.C. Hwang, D.R. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 735;
d) R.L. Kuczkowski, *Chem. Soc. Rev.* **21** (1992) 79
- [4] K. Schank, C. Schuhknecht, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2000
- [5] a) Vgl. Lit. [3b], Band I, Kap. 11;
b) P.S. Bailey, H.H. Wang, C.-Y. Chiang, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 231;
c) S. Campestrini, A. Robert, B. Meunier, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 3725

- [6] a) A.P. Schaap, L. Lopez, S.D. Gagnon, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 663;
b) A.P. Schaap, S. Siddiqui, P. Balakrishnan, L. Lopez, S.D. Gagnon, *Isr. J. Chem.* **23** (1983) 415;
c) G.P. Kirschenheuter, G.W. Griffin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 596;
d) S. Futamura, S. Kusunose, H. Ohta, Y. Kamiya, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1984**, 15;
e) A.P. Schaap, S. Siddiqui, G. Prasad, A.F.M.M. Rahman, J.P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6087;
f) G.W. Griffin, G.P. Kirschenheuter, C. Vaz, P.P. Umriger, D.C. Lankin, S. Christensen, *Tetrahedron* **41** (1985) 2069;
g) A.P. Schaap, S. Siddiqui, G. Prasad, E. Palomino, M. Sandison, *Tetrahedron* **41** (1985) 2229;
h) T. Miyashi, M. Kamata, T. Mukai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1577;
i) P. Clawson, P.M. Lunn, D.A. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I* **1990**, 153;
j) L. Lopez, *Top. Curr. Chem.* **156** (1990) 117 auf S. 144ff
- [7] R. Criegee, A. Kerkow, H. Zinke, *Chem. Ber.* **88** (1955) 1878
- [8] K. Schank, M. Buschlinger, in Vorbereitung
- [9] P.R. Story, H.W. Morrison, J.M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2398
- [10] a) G. Wittig, M. Leo, W. Wiemer, *Chem. Ber.* **64** (1931) 2405;
b) W.E. Bachmann, E. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1118;
c) R.T. Letsinger, R.T. Lansbury, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 935
- [11] a) G. Wittig, K. Henkel, *Liebigs Ann. Chem.* **542** (1939) 130;
b) W.A. Mosher, F.W. Steffgen, R.T. Lansbury, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 670
- [12] T. Sugimoto, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 3816
- [13] T. Sugimoto, K. Teshima, N. Nakamura, M. Nojima, S. Kusabayashi, K.J. McCullough, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 135
- [14] a) G. Rio, M.-J. Rio-Scholl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 72;
b) K. Gollnick, A. Griesbeck, *Angew. Chem.* **95** (1983) 751
- [15] W. Sander, *Angew. Chem.* **102** (1990) 362
- [16] H. Gross, E. Höft, *Z. Chem.* **4** (1964) 417; s.a. S. Hünig, *Angew. Chem.* **76** (1964) 400
- [17] K. Ishiguro, Y. Hirano, Y. Sawaki, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 5397
- [18] W.M. Williams, W.R. Dolbier, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3955

- [19] D.R. Arnold, L.A. Karnischky, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1404
- [20] E. Palomino, A.P. Schaap, M.J. Heeg, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 6797
- [21] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100 Aufl. (Hrsg. N. Wiberg), S. 461, de Gruyter, Berlin 1985
- [22] R.W. Murray, W. Kong, S.N. Rajadhyaksha, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 315
- [23] G.W. Griffin, N. Bertoniere in *Carbenes*, Bd. I (Hrsg. M. Jones, Jr., R.A. Moss), S. 318-328, Wiley-Interscience 1973
- [24] W.A. Pryor in *Organic Free Radicals* (Hrsg. W.A. Pryor), S. 48, ACS Symposium Series 69, Washington DC 1978
- [25] a) L.A. Hull, I.C. Hisatsune, J. Heicklen, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4856;
b) P.S. Bailey, J.W. Ward, T.P. Carter, Jr, E. Nieh, C.M. Fisher, A.-I.Y. Khashab, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6136;
c) J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *J. Catalysis* **51** (1977) 126;
d) B. Nelander, L. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3769;
e) M.L. McKee, C.M. Rohlfing, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2497;
f) J.Z. Gillies, C.W. Gillies, R.R. Suenram, F.J. Lovas, W. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3073;
g) W. Sander, M. Träubel, *Eurotrac Ann. Rep.* 1992, **8** (1993) 183
- [26] a) E.G. Janzen, I.G. Lopp, J.W. Happ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1140;
b) J. Nikakovouras, A. Vavayannis, G. Vassilopoulos, *J. Prakt. Chem.* **320** (1978) 43;
c) J. Nikakovouras, G. Vassilopoulos, *Monatsh. Chem.* **109** (1978) 831; s.a. Lit. [1]
- [27] L.E. Bennett, P. Warlop, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1975
- [28] A.R. Forrester, V. Purushotham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **83** (1987) 211
- [29] Ermittlung von Reaktionenthalpien aus Bindungsenergien: N.E. Schore in *Arbeitsbuch zu Vollhardt-Organische Chemie*, S. 28, VCH, Weinheim 1989
- [30] C. Wesdemiotis, B. Leyh, A. Fura, F.W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8655
- [31] J.E. Leffler in: *An Introduction to Free Radicals*, S. 153, Wiley-Interscience 1993
- [32] L. Ebersson in *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo 1987
- [33] P.D. Bartlett in *Organic Free Radicals* (Hrsg. W.A. Pryor), Kap. 2, S. 15 auf S. 19-20, ACS Symposium Series 69, Washington DC 1978

- [34] W.J. Bouma, J.K. MacLeod, L. Radom, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 5540
- [35] P. Rademacher in Strukturen organischer Moleküle, Physikalische Organische Chemie Bd. 2 (Hrsg. M. Klessinger), S. 203, VCH, Weinheim 1987
- [36] K.N. Houk, N.G. Rondan, C. Santiago, C.J. Gallo, R.W. Gandour, G.W. Griffin, J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) 1504
- [37] R.J. Packer, D.C.C. Smith, J. Chem. Soc. C **1967**, 2194
- [38] Herstellung von 1,2-Diphenyl-3,3,4,4-tetramethylcyclobuten (**10**) nach: O.L. Chapman, W.R. Adams, J. Am. Chem. Soc. **90** (1968) 2333

Korrespondenzanschrift: Prof. Dr. K. Schank, Fachrichtung 11.2 Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-66041 Saarbrücken