

Über Ozonisierung und Ozonolyse von Aromaten und Heterozyklen im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit des Ringsystems*

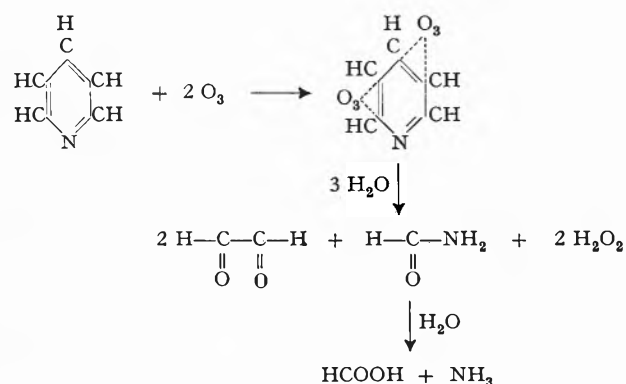
Von J. P. WIBAUT

Laboratorium für organische Chemie der städtischen Universität Amsterdam

(Schluß)

Ozonolyse heterozyklischer Ringsysteme

Die Einwirkung von Ozon auf Pyridin ist in unserem Laboratorium von KOOYMAN^{39,40} und gleichzeitig und unabhängig davon von BAILEY⁴¹ und Mitarbeitern sowie von LOCHTE⁴², CROUCH und THOMAS untersucht worden. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:



* Siehe *Chimia 11* (1957) 298-304.

³⁹ E. C. KOOYMAN und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 66 (1947) 705.

⁴⁰ J. P. WIBAUT und E. C. KOOYMAN, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 65 (1946) 141.

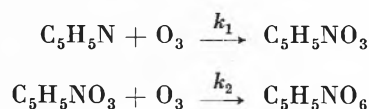
⁴¹ B. SHIVE, S. M. ROBERTS, R. I. MAHAN und J. R. BAILEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 909.

⁴² H. L. LOCHTE, W. W. CROUCH und E. D. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 2753.

Eine Pyridinmolekel (bzw. die eines Pyridinhomologen) reagiert mit zwei Molekeln Ozon, wobei jede C=C-Bindung eine Ozonmolekel aufnimmt. Es ist nicht gelungen, das hypothetische Diozonid zu isolieren; dieses scheint sehr instabil zu sein. Bei der hydrolytischen Spaltung des entstandenen Ozonids trägt jedes direkt gebundene Kohlenstoffpaar des Pyridinringes zur Bildung von Glyoxal bzw. dessen Derivaten bei. Die C=N-Bindung wird hydrolytisch gespalten, so daß der Stickstoff in Form eines Säureamids aufgefunden wird. Dieses Reaktionsschema, das von uns und den genannten amerikanischen Forschern auf Grund der gefundenen Ozonolyseprodukte aufgestellt wurde, ist durch genaue quantitative Messungen von SIXMA bestätigt worden.

Er bestimmte die Ozonmenge, die von einem Pyridinhomologen in Chloroformlösung bei -31,2°C aufgenommen wird (Tab. 3).

SIXMA⁴³ hat auch die Ozonisierungsgeschwindigkeiten für verschiedene Pyridinderivate gemessen. In Analogie zur Benzolozonisierung wird angenommen, daß die Bildung des Pyridin-Diozonids in zwei Stufen verläuft:



⁴³ F. L. J. SIXMA, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 71 (1952) 1124.

Tab. 3. Quantitative Bestimmung des bei der Ozonolyse einiger Pyridinderivate in Chloroform bei 31,2°C aufgenommenen Ozons sowie des gebildeten Ammoniaks

Ozonisierte Verbindung	mMol	mMol Chloroform	Reaktionsdauer Min.	mMol aufgenommenen Ozon	mMol gebildeter Ammoniak	$\frac{\text{mMol O}_3}{\text{mMol NH}_3}$
3-Methylpyridin	14,4	64	95	3,73	1,76	2,12
3-Methylpyridin	10,1	64	100	3,60	1,64	2,20
2,6-Dimethylpyridin	10,0	64	45	4,47	2,16	2,07
2,6-Dimethylpyridin	8,8	64	35	5,22	2,58	2,02
2,4,6-Trimethylpyridin	9,8	64	45	5,01	2,56	1,96
2,4,6-Trimethylpyridin	10,0	64	30	5,48	2,80	1,96
2,4,6-Trimethylpyridin	8,4	64	30	5,22	2,58	2,02
2,4,6-Trimethylpyridin	8,5	64	30	6,01	3,19	1,90

Tab. 4. Reaktionsgeschwindigkeiten einiger Pyridin- und Benzolderivate in Chloroform bei $-31,2^{\circ}\text{C}$

Verbindung	$k \cdot 10^5$ [mMol $^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$]	Verbindung	$k \cdot 10^5$ [mMol $^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$]
Pyridin	1,3	Benzol	4,9
2-Methylpyridin	11	Toluol	39
3-Methylpyridin	12,5		
4-Methylpyridin	7,1	Äthylbenzol	54
4-Äthylpyridin	7,8	<i>m</i> -Xylol	(69*)
2,6-Dimethylpyridin	20		
2,4,6-Trimethylpyridin	60		

* Reaktionstemperatur: $-40,0^{\circ}\text{C}$

Es ist zu erwarten, daß k_1 kleiner ist als k_2 . Die Gesamtgeschwindigkeit sollte also durch die Geschwindigkeit des ersten Schrittes bestimmt werden.

Man sieht, daß Pyridin langsamer als Benzol mit Ozon reagiert und daß eine Substitution durch Methylgruppen im Pyridinkern die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, ganz analog wie bei der Einführung von Methylgruppen im Benzolkern. Dies deutet darauf hin, daß die Ozonisierung von Pyridin nach einem elektrophilen Mechanismus verläuft.

Für Pyridin ist auch die Geschwindigkeitskonstante bei $-20,0^{\circ}\text{C}$ bestimmt worden: $k = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ mMol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$; hieraus und aus dem bei $-31,2^{\circ}\text{C}$ gemessenen Wert ergibt sich ein Temperaturkoeffizient von 3,8.

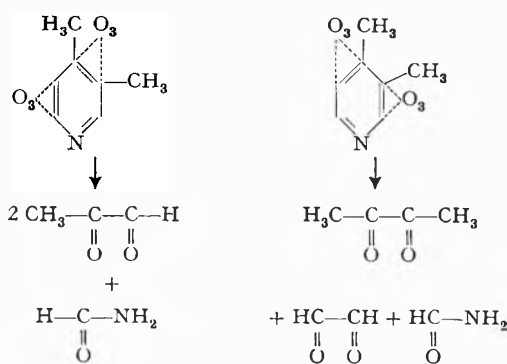
Vergleicht man diesen Wert mit dem des Temperaturkoeffizienten der Ozonisierung von Benzol (3,0), von Fluorbenzol (3,1) und von Toluol (2,7), so darf man annehmen, daß der Unterschied in der Reaktionsfreudigkeit zwischen Benzol und Pyridin mit einer größeren Aktivierungsenergie für Pyridin gepaart geht. Hieraus wird geschlossen, daß das Stickstoffatom im Pyridin einen desaktivierenden Einfluß auf die Ozonisierungsreaktion ausübt.

Mesomerie bei Pyridin homologen^{40,44}

Die Untersuchung der Spaltprodukte, die bei der Ozonolyse geeigneter Methylhomologen des Pyridins entstehen, liefert einen chemischen Beweis für die Mesomerie in der Pyridin-Gruppe.

Als Spaltprodukte bei der Ozonolyse von 3,4-Dimethylpyridin bei -35°C fand KOOYMAN^{39,40} Glyoxal, Methylglyoxal und Dimethylglyoxal, die in Form der entsprechenden *p*-Nitrophenylosazone isoliert wurden. Da diese drei Stoffe nicht aus derselben Grenzstruktur des 3,4-Dimethylpyridins entstehen können, ist es offensichtlich, daß Pyridin nach zwei KÖRNER-DEWAR-Strukturen reagiert (siehe Formel auf nächster Spalte).

Analoge Resultate erhielten wir bei der Ozonolyse von 2,3-Dimethylpyridin und von 2,3,4-Trimethylpyridin.



Ozonolyse von Chinolin und einigen Methylhomologen

Die Ozonwirkung auf Chinolin, 2- und 8-Methylchinolin sowie 2,3-, 3,4- und 6,7-Dimethylchinolin wurde in Zusammenarbeit mit BOER und SIXMA⁴⁵ untersucht.

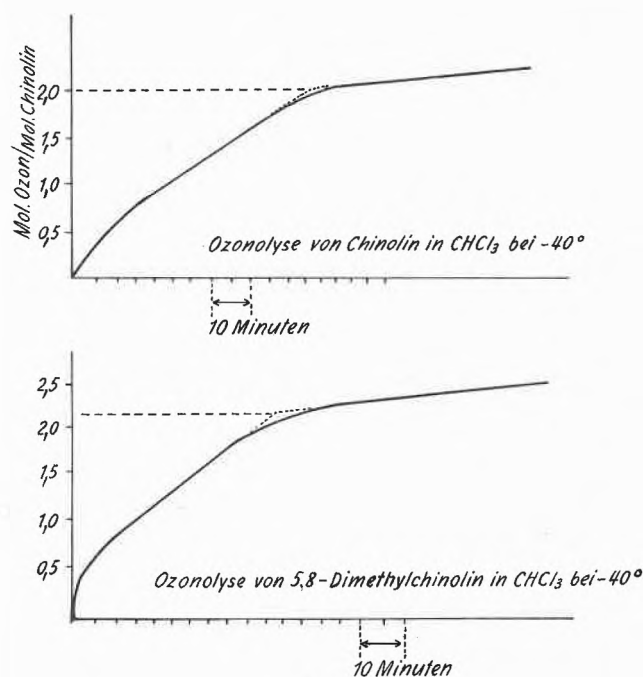


Abb. 3

⁴⁴ E. C. KOOYMAN und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 66 (1947) 705.

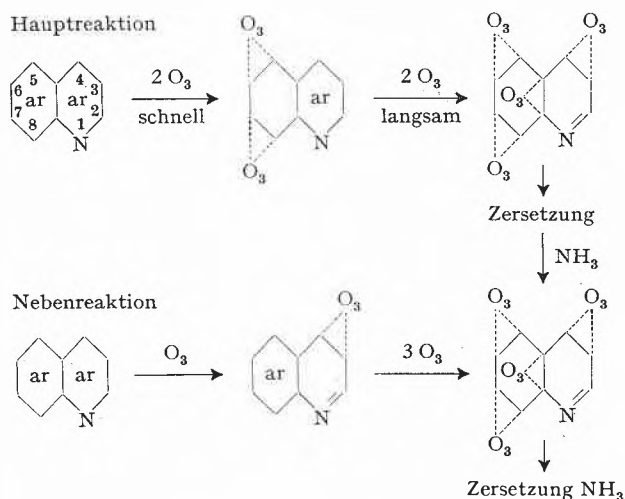
⁴⁵ H. BOER, F. L. J. SIXMA und J. P. WIBAUT, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 70 (1951) 509.

Wir benutzten Chloroform und Pentan als Lösungsmittel und arbeiteten bei einer Temperatur von -40°C . Am Anfang wurde das Ozon mit konstanter Geschwindigkeit aufgenommen, bis etwa zwei Ozonmolekeln je Molekel Chinolinbase reagiert hatten. In diesem Punkt zeigt die Kurve in Abb. 3 einen Knick; die weitere Reaktion mit Ozon verläuft sehr langsam (siehe Seite 322). Es wird ein Diozonid gebildet, das nur sehr langsam mit Ozon weiterreagiert. In diesem Diozonid sind zwei O_3 -Gruppen am Benzolkern gebunden, wie aus einer Untersuchung der Abbauprodukte hervorging⁴⁶. Wir nehmen an, daß der erste Schritt in der Bildung eines Chinolinmonoozonids besteht, das schnell in ein Chinolindiozonid übergeht.

In einer anderen Versuchsreihe wurde nach Aufnahme einer genau gemessenen Ozonmenge das Reaktionsprodukt mit Wasserstoffperoxydlösung und Natriumhydroxydlösung behandelt. Hierbei wird Ammoniak gebildet, das quantitativ bestimmt wurde. Gleichzeitig wurde die Menge der noch vorhandenen, unveränderten Chinolinbase analysiert. Ammoniak muß durch Abbau eines Ozonids gebildet worden sein, das durch Reaktion des Pyridinringes mit Ozon entstanden ist.

Aus den erhaltenen quantitativen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß Ammoniak durch Abbau eines Tetra-Ozonids entstanden ist. Offenbar reagiert die $\text{C}=\text{N}$ -Bindung im Chinolin nicht mit Ozon; zu dem gleichen Ergebnis waren wir bei der Ozonisierung von Pyridinbasen gelangt. Schon vor der vollständigen Aufnahme von 2 Molekeln Ozon ist zum Teil ein Tetra-Ozonid gebildet, das beim Abbau Ammoniak liefert.

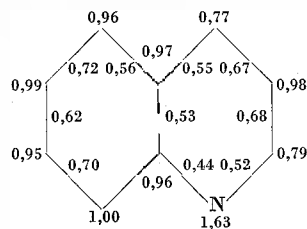
Offensichtlich ist nachstehendes Reaktionsschema im Einklang mit den Versuchsergebnissen⁴⁵:



Nach Berechnungen von LONGUET-HIGGINS und COULSON⁴⁷ werden die Ladungsverteilungen und Bondorders im Chinolin durch folgendes Schema dargestellt:

⁴⁶ J. P. WIBAUT und H. BOER, *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetensch.* 53 (1950) 19.

⁴⁷ H. C. LONGUET-HIGGINS und C. A. COULSON, *Trans. Faraday Soc.* 43 (1947) 87.



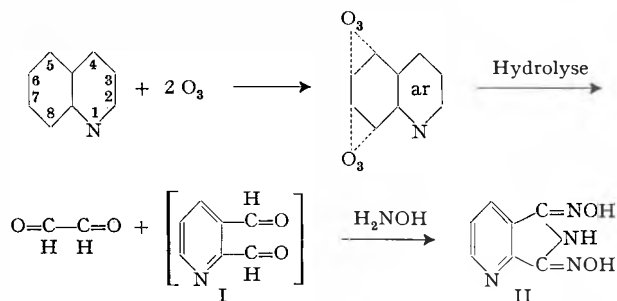
Die Ladungsdichte am Kohlenstoffatom 3 des Pyridinrings ist von der gleichen Größenordnung wie die Ladungsdichte an den Kohlenstoffatomen des Benzolrings. In Übereinstimmung mit der für die Ozonisierung von Naphtalin entwickelten Theorie ist eine primäre Addition an der 2,3- oder 6,7-Bindung unwahrscheinlich.

In der Hauptreaktion wird daher durch Anlagerung an die 5,6-Bindung und nachfolgende Addition an 7,8 primär ein Diozonid entstehen. In der Nebenreaktion bildet sich primär ein Monoozonid durch Addition an 3,4. Dieses Monoozonid besitzt eine anilartige Struktur und wird daher schnell mit Ozon weiterreagieren⁴⁸. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Benzol-Anilin sehr rasch Ozon addiert; beim Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Alkali wird dann Ammoniak abgespalten.

Mit diesem Schema stimmen die Abbauprodukte überein, die bei der Ozonolyse von Chinolin und einigen Dimethylhomologen entstehen⁴⁹.

Bei der Ozonolyse des Chinolins selbst waren die primären, charakteristischen Abbauprodukte Glyoxal (mit einer Ausbeute von 12%) und ein Dialdehyd des Pyridins (mit einer Ausbeute von 2,5%). Der Pyridindialdehyd (I), eine unbekannte Verbindung, wurde nicht abgetrennt. Wir haben jedoch mehrere Derivate isoliert, so ein *p*-Nitrophenylosazon und ein Derivat II, das durch Behandeln mit Hydroxylamin entsteht.

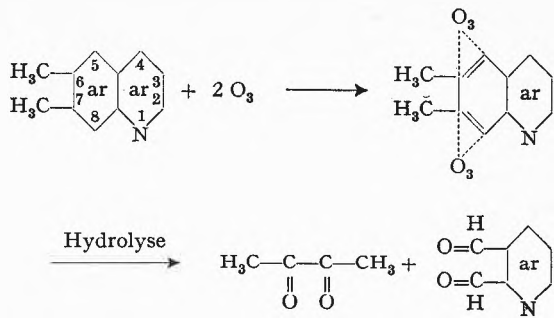
Bei der Oxydation des Gemisches der Abbauprodukte mit Wasserstoffperoxyd haben wir Chinolinsäure erhalten. Damit steht einwandfrei fest, daß Pyridindialdehyd ein primäres Abbauprodukt des Chinolins ist.



Bei der Ozonolyse des 6,7-Dimethylchinolins wird Dimethylglyoxal mit einer Ausbeute von 13% sowie Pyridindialdehyd in Form eines Derivats mit einer Ausbeute von 2% gebildet.

⁴⁸ J. W. P. BOON, Dissertation (Amsterdam 1952).

⁴⁹ J. P. WIBAUT und H. BOER, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 74 (1955) 251.

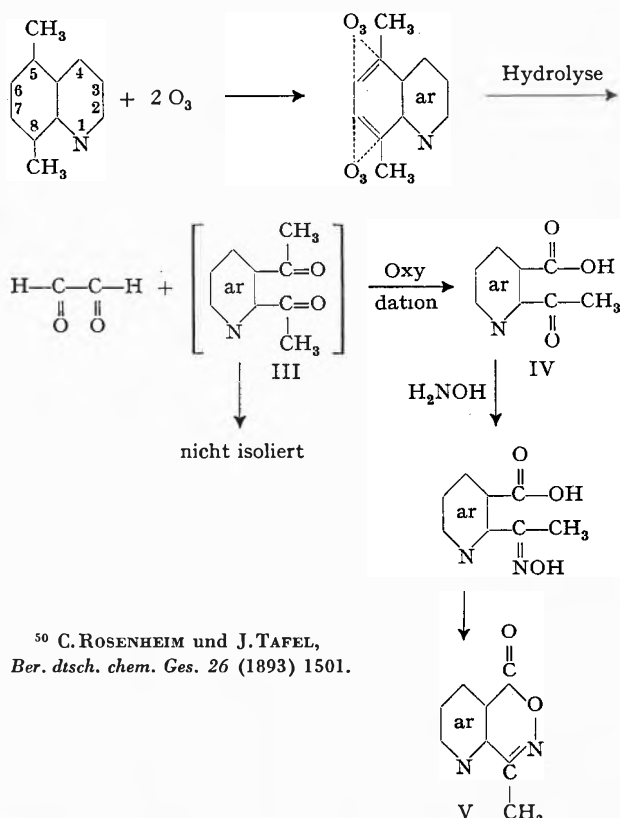


Im Gemisch der Spaltprodukte wurde *kein* Methylglyoxim gefunden, das nach dem oben angegebenen Reaktionsschema auch *nicht* zu erwarten war.

Analoge Ergebnisse wurden bei der Ozonolyse von 5,8-Dimethylchinolin erhalten. In diesem Falle sind Glyoxal mit einer Ausbeute von 12% und Diacetylpyridin (III) (rund 1%) die charakteristischen primären Abbauprodukte. Methylglyoxal wurde in Übereinstimmung mit dem angegebenen Reaktionsschema nicht gefunden.

Es ist uns nicht gelungen, die bisher unbekannt Verbindung 2,3-Diacetylpyridin zu isolieren. Daß diese Verbindung als primäres Abbauprodukt bei der Ozonolyse des 5,8-Dimethylchinolins gebildet wird, beweist folgende Reaktion. Behandelt man das Reaktionsprodukt der Ozonolyse mit Hydroxylamin, so konnten wir neben Glyoxim eine Verbindung der Struktur V isolieren. Diese ist vor langer Zeit von ROSENHEIM und TAFEL erhalten worden, als sie 2-Acetylpyridin-3-carbonsäure (IV) mit Hydroxylamin umsetzten.

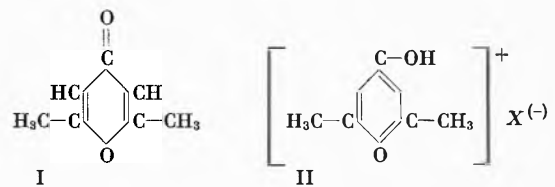
Wir nehmen an, daß unter unseren Versuchsbedingungen das primär gebildete 2,3-Diacetylpyridin oxidiert wird, wobei die Säure IV entsteht, die dann durch Hydroxylamin in das zyklische Oxim-Anhydrid V umgewandelt wird⁵⁰.



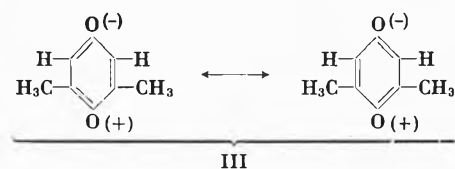
⁵⁰ C. ROSENHEIM und J. TAFEL, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 26 (1893) 1501.

Ozonolyse von γ -Pyronen

Schon vor längerer Zeit war festgestellt worden, daß die klassische Strukturformel des γ -Pyrons (vgl. I), die aus der Bildungsweise und den Abbauprodukten abgeleitet ist, nicht ausreicht, um allen Eigenschaften der γ -Pyrone Rechnung zu tragen. 2,6-Dimethyl- γ -pyron reagiert nicht mit Phenylhydrazin und wird durch Zink und Essigsäure nicht reduziert. Ungefähr vor 50 Jahren haben COLLIE und TICKLE gefunden, daß 2,6-Dimethyl- γ -pyron mit Säuren gut kristallisierte Salze bildet. Die Struktur dieser Salze wird gegenwärtig durch Formel II wiedergegeben.



2,6-Dimethyl- γ -pyron besitzt ein Dipolmoment von 4,6 D. Dieser Wert hängt nicht von der Temperatur ab. Auf Grund von Struktur I ergäbe sich durch Vektoraddition ein Dipolmoment von 2,2 D; aus dem experimentell gefundenen Wert von 4,6 D folgt, daß Dimethyl- γ -pyron als eine mesomere Form aufzufassen ist, bei der polare Strukturen einen Beitrag liefern, z. B. die Grenzstrukturen III.



In Zusammenarbeit mit HERZBERG^{51, 52, 53} haben wir die Ozonisierung und Ozonolyse des γ -Pyrons und seiner Methylhomologen untersucht.

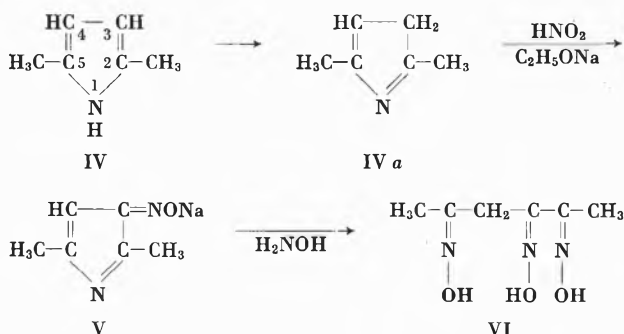
Obwohl exakte Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht möglich waren, folgt aus unseren Versuchen, daß die γ -Pyrone schneller mit Ozon reagieren als Benzol oder Toluol. Andererseits ist die Ozonisierungsgeschwindigkeit der γ -Pyrone viel kleiner, als für einen Stoff mit zwei isolierten Doppelbindungen zu erwarten wäre.

Bei einer Temperatur von -20°C nehmen die γ -Pyrone zwei Molekeln Ozon auf (in Chloroform als Lösungsmittel). Dies bedeutet, daß nur die C=C-Bindungen mit Ozon reagieren, ebenso wie bei der Ozoneinwirkung auf andere heterozyklische Ringsysteme, wie z. B. Pyridin, Pyrrol und Furan. Die Ozonide wurden durch Reduktion mit Jodwasserstoff abgebaut. Hierbei entstehen Carbonylverbindungen, Essigsäure und in manchen Fällen Ameisensäure. Die Carbonylverbindungen wurden

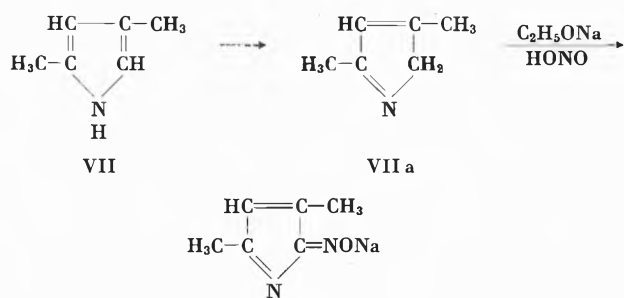
⁵¹ J. P. WIBAUT und S. HERZBERG, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch., Series (B)* 56 (1953) 332.

⁵² J. P. WIBAUT, *Kon. Ned. Akad. Wetensch., Verslagen der Afd. Natuurkunde* 64 (1955) Nr. 4.

⁵³ S. HERZBERG, Dissertation (Amsterdam 1955).



Sie nehmen daher an, daß 2,5-Dimethylpyrrol in dieser Reaktion nach der tautomeren Struktur IV a reagiert. Auch aus 2,4-Dimethylpyrrol (VII) wurde das Natriumsalz einer Isonitrosoverbindung erhalten, wobei ein analoger Reaktionsverlauf angenommen wurde:



Später hat man versucht, durch physikalische Messungen eine Antwort auf die Frage zu erhalten, ob Pyrrol in tautomeren Formen vorkommt. BONINO, MANZONI-ANSIDEI und PRATESI⁵⁷ schlossen aus der Untersuchung des Ramanspektrums von Pyrrol und seinen Homologen, daß keine tautomeren Formen vorkommen. LORD und MILLER⁵⁸ führten eine genaue Analyse des Raman- und Ultrarotspektrums von Pyrrol und einigen Deuteropyrrolen durch, und auch sie fanden keinen Hinweis für eine Tautomerie.

In Zusammenarbeit mit A. R. GULJÉ^{59, 60} haben wir gefunden, daß die Ozonwirkung auf Pyrrol und seine Homologen befriedigend verläuft, wenn man die Reaktion bei -60°C in trockenem, reinem Chloroform durchführt. Selbst bei dieser niedrigen Temperatur findet in mehr oder weniger großem Maße Verharzung statt. Trotzdem haben wir in allen von uns untersuchten Fällen die charakteristischen Abbauprodukte der Ozonolyse isolieren können.

Pyrrol verharzt bei der Ozonisierung; der Abbau des Ozonolyseproduktes liefert neben Ameisensäure und Ammoniak Glyoxal in einer Ausbeute von 15% (isoliert als bei 308° schmelzendes *p*-Nitrophenylosazon). Diese Abbauprodukte können aus der Imin-Formel des Pyrrols gebildet werden, wenn man annimmt, daß auf jede C=C-

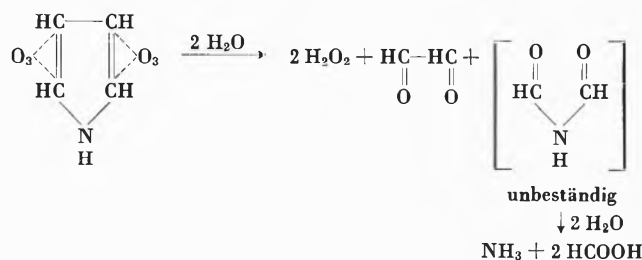
⁵⁷ G. B. BONINO, R. MANZONI-ANSIDEI und P. PRATESI, *Z. phys. Chem. (B)* 22 (1933) 21.

⁵⁸ R. C. LORD jr. und F. A. MILLER, *J. Chem. Physics* 10 (1942) 328.

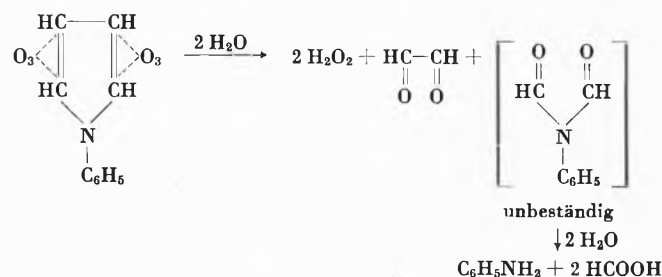
⁵⁹ A. R. GULJÉ, Dissertation (Amsterdam 1950).

⁶⁰ J. P. WIBAUT und A. R. GULJÉ, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. (B)* 1951, 330.

Bindung eine Ozonmolekel einwirkt und daß dann das gebildete Diozonid entsprechend nachstehendem Schema zerfällt:

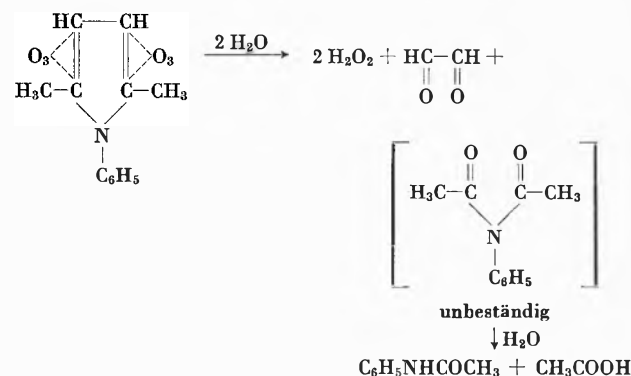


Bei der Ozonolyse von *N*-Phenylpyrrol erhielten wir außer Glyoxal (38%, als *p*-Nitrophenylosazon isoliert) Anilin in einer Ausbeute von 58% (in Form von Tribromanilin isoliert); Ameisensäure wurde qualitativ nachgewiesen. Dieses Ergebnis ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Imin-Formel des Pyrrolringes:



Da die Ozonwirkung bei -60°C stattfindet, wird die im *N*-Phenylpyrrol vorhandene Phenylgruppe durch Ozon fast nicht angegriffen.

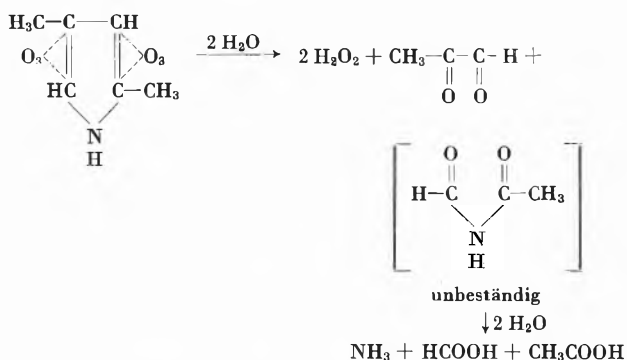
1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol reagiert ebenfalls nach der Iminstruktur. In diesem Falle konnten wir nach Zuefügung von Bromwasser zum Reaktionsprodukt 2,4-Dibromacetanilid in einer Ausbeute von 4,4% isolieren. Hieraus geht hervor, daß als Spaltprodukt bei der Ozonolyse Acetanilid gebildet wird; offenbar wird unter den Versuchsbedingungen aus dem primär gebildeten Diacetylanilin eine Acetylgruppe abgespalten:



Bei der Ozonolyse von 2,4-Dimethylpyrrol (VII) entstehen Methylglyoxal, das als *p*-Nitrophenylosazon (Ausbeute 41%) und als Methylglyoxim (Ausbeute 36,5%) abgetrennt wurde, ferner Ameisensäure, Essigsäure, Am-

moniak und Salpetersäure (0,8%), die als Nitron-nitrat ($C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$) isoliert wurde*.

Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit der Iminstruktur überein:

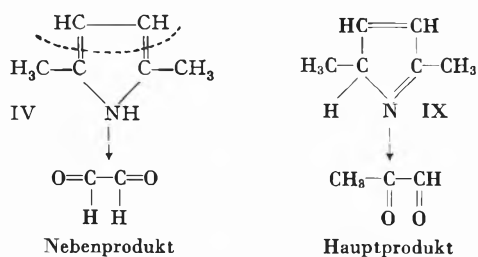


Wenn 2,4-Dimethylpyrrol teilweise entsprechend einer β -Pyrrolenin-Form (VIIb) reagieren würde, müßte Acetylaceton als Abbauprodukt entstehen, das dann durch seine charakteristische blaue Kupferverbindung nachgewiesen werden könnte; wir konnten jedoch kein Acetylaceton nachweisen.



Bei der Ozonolyse von 2,5-Dimethylpyrrol entstehen Glyoxal und Methylglyoxal in einer Ausbeute von zusammen etwa 33%, wenn man sie als *p*-Nitrophenyl-osazone bestimmt. Isolierte man sie als Dioxime, dann betrug die Ausbeute an Glyoxal 3% und an Methylglyoxal 21%. Außerdem fanden wir Essigsäure, während 84% des Stickstoffes als Ammoniak gefunden wurden. Glyoxal kann aus der Iminstruktur IV gebildet werden. Dagegen muß Methylglyoxal aus einer Struktur entstanden sein, in der die Kohlenstoffatome 2 und 3 (bzw. 4 und 5) durch eine Einfachbindung verknüpft sind.

Man könnte zunächst vermuten, daß Methylglyoxal aus einer α -Pyrroleninstruktur IX entstanden ist, die aus der Iminstruktur durch Verschiebung eines Protons hervorgegangen sein könnte.



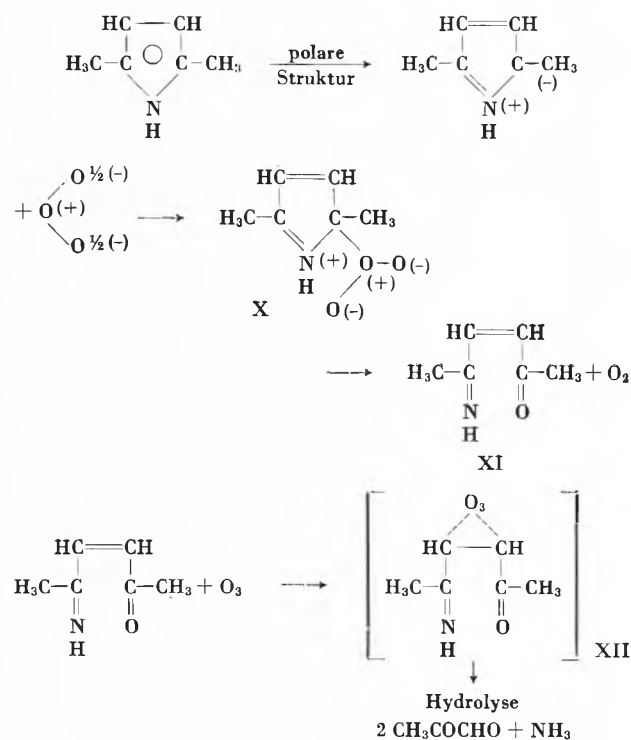
Es ist dann jedoch nicht einzusehen, wie der Stickstoff aus dieser Pyrroleninstruktur in Form von Ammoniak abgespalten werden sollte. Durch oxydative

* Die Bildung einer kleinen Menge Salpetersäure zeigt, daß in geringem Maße eine Oxydation des Stickstoffs stattgefunden hat.

Spaltung der C=C-Bindung unter gleichzeitiger hydrolytischer Spaltung der C=N-Bindung würde aus der Pyrroleninstruktur α -Aminopropionsäure entstehen bzw. der entsprechende Aldehyd, aber kein Ammoniak.

Außerdem finden wir Methylglyoxal auch als Spaltprodukt von am Stickstoff substituierten 2,5-Dimethylpyrrolen; hier ist ein Übergang in eine Pyrrolenin-Form nicht möglich. Bei der Ozonisierung von 1,2,5-Dimethylpyrrol tritt selbst bei -60°C eine starke Verharzung ein; als Ozonolyseprodukte fanden wir geringe Mengen Glyoxal sowie Methylglyoxal; die gleichen Spaltprodukte entstehen in etwas besserer Ausbeute auch bei der Ozonolyse von 1-Äthyl-2,5-dimethylglyoxal. In beiden Fällen entsteht mehr Methylglyoxal als Glyoxal.

Nimmt man an, daß die Ozonwirkung auf Pyrrol nach einem elektrophilen Mechanismus verläuft, so läßt sich ein Reaktionsschema aufstellen, das mit den Versuchsergebnissen in Einklang steht. Wir nehmen an, daß die erste Ozonmolekel mit einem α -Kohlenstoffatom des Pyrrolringes reagiert; auch bei der Nitrierung von Pyrrol, die als elektrophile Reaktion betrachtet werden darf, tritt der Substituent in α -Stellung ein. Weiterhin nehmen wir an, daß eine Molekel Sauerstoff aus dem primären Additionsprodukt X abgespalten wird, während das dritte Sauerstoffatom unter Aufbrechung der C=N-Bindung an das α -Kohlenstoffatom gebunden wird. Das hypothetische Zwischenprodukt XI wird nun an der C=C-Bindung eine zweite Ozonmolekel anlagern. Hydrolyse des hypothetischen Zwischenproduktes XII führt zu Methylglyoxal und Ammoniak.



Nach diesem Schema entsteht aus am Stickstoff alkylierten Pyrrolen an Stelle von Ammoniak Alkylamin.

Diese Auffassung, die vorläufig als Arbeitshypothese zu betrachten ist, stimmt auch mit quantitativen Messungen überein. Die Ozonwirkung auf Pyrrol und seine Homologen verläuft selbst bei -60° sehr schnell; es ist nicht möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit zu messen. Wir haben aber für fünf Pyrrolhomologe bestimmt, wieviel Ozon aufgenommen wird und wieviel Ammoniak oder Methylamin entstehen. Es zeigt sich, daß je Mol Pyrrolderivat 1,6 bis 1,67 Mol Ozon aufgenommen werden, während 0,8 bis 0,84 Mol Ammoniak gebildet werden. Dieses stimmt mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus überein. Auch die Iminform des Pyrrols müßte 2 Molekeln Ozon aufnehmen und eine Molekel Ammoniak liefern. Das Verhältnis zwischen der aufgenommenen Ozon- und der entstandenen Ammoniakmenge stimmt demnach mit der Erwartung überein. Daß nicht genau 2 Molekeln Ozon aufgenommen und eine Molekel Ammoniak gebildet wird, dürfte wohl Nebenreaktionen zuzuschreiben sein.

Bei der Ozonolyse von 2,3-Dimethylpyrrol fanden wir Dimethylglyoxal (12%), Methylglyoxal (4,5%) und etwas Glyoxal. Dimethylglyoxal und Methylglyoxal entstehen auch bei der Ozonolyse von 1-Äthyl-2,3-dimethylpyrrol.

Ozonolyse von Furanen⁶¹

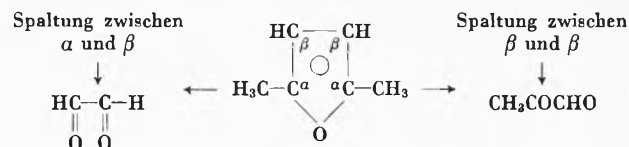
Mein Mitarbeiter JIBBEN⁶² hat der Ozonwirkung auf Furan und dessen Methylverbindungen sowie den Abbauprodukten der Ozonolyse eine ausführliche Untersuchung gewidmet. Furan und seine Methylhomologen reagieren in Chloroformlösung bei -60° sehr rasch mit Ozon, wobei sehr explosive Ozonide entstehen. Furan und seine Methylhomologen nehmen durchschnittlich 1,6 Mol Ozon je Mol Furan auf.

Wir haben die Ozonide durch Reduktion mit Jodwasserstoff abgebaut; die hierbei gebildeten Dicarbonylverbindungen wurden in die entsprechenden *p*-Nitrophenylosazone übergeführt. Diese wurden chromatographisch aufgetrennt und durch spektrographische Messungen quantitativ bestimmt. Neben Dicarbonylverbindungen entstehen bei der Ozonolyse auch Essigsäure und in einigen Fällen Ameisensäure. Die Ozonolyse des Furans selbst liefert Glyoxal (etwa 46%) und Ameisensäure. Aufschlußreiche Ergebnisse bietet die Ozonolyse der Methylfurane.

Als Spaltprodukte der Ozonolyse von 2,5-Dimethylfuran haben wir Glyoxal (0,2 Mol) sowie Methylglyoxal (0,28 Mol) gefunden, daneben Essigsäure und Ameisensäure. Die Bildung von Methylglyoxal deutet darauf hin, daß bei der Spaltung des Furanringes eine Bindung zwischen einem α - und einem β -Kohlenstoffatom erhalten geblieben ist.

⁶¹ J. P. WIBAUT, *Kon. Ned. Akad. Wetensch., Verslagen der Afd. Natuurkunde* 59 (1950) Nr. 7.

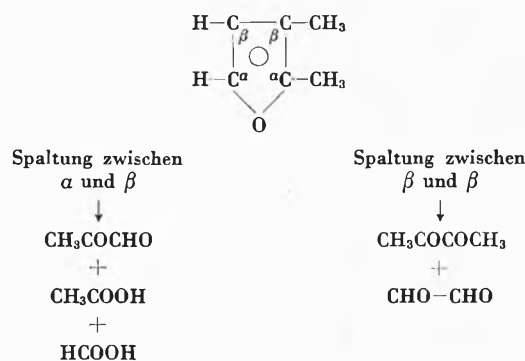
⁶² B. P. JIBBEN, Dissertation (Amsterdam 1954).



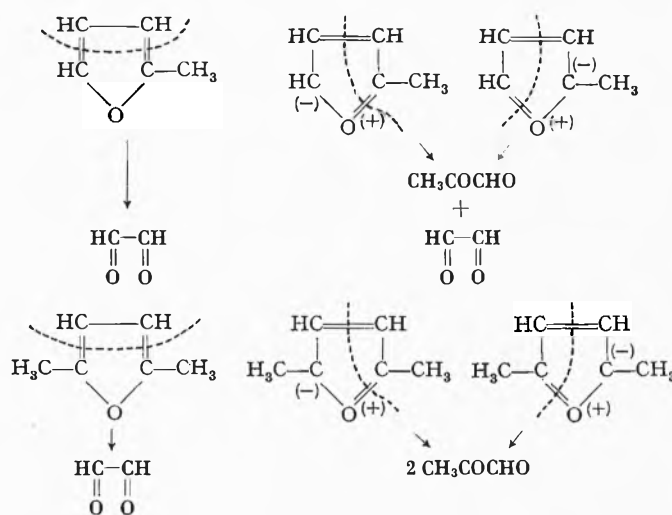
Analoge Ergebnisse haben wir bei der Ozonolyse des 2,3,5-Trimethylfurans gefunden, wobei Methylglyoxal und Dimethylglyoxal entstehen.

Bei der Ozonolyse von 2,3-Dimethylfuran entstehen drei Carbonylverbindungen, nämlich:

Glyoxal (0,1 Mol), Methylglyoxal (0,13 Mol) und Dimethylglyoxal (0,07 Mol).



Zur Erklärung dieser Versuchsergebnisse könnte man annehmen, daß der Furanring auch nach einer polaren Struktur reagieren kann:



Da in der polaren Form nur eine C=C-Bindung vorhanden ist, erklärt diese Formulierung auch den Verbrauch von nur $\sim 1,6$ Mol Ozon pro Mol Furan.

Zusammenfassung

Durch die Erforschung der Ozonolyse ist ein tieferer Einblick in den Bindungszustand aromatischer und heterozyklischer Ringsysteme gewonnen worden, wenn auch noch verschiedene Fragen der Lösung harren.