

# Mechanismus der Ozonolyse

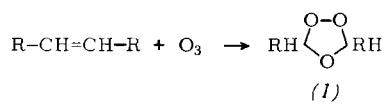
Von Rudolf Criegee<sup>[\*]</sup>

Die Bildung von Ozoniden (1,2,4-Trioxolanen) aus Alkenen und Ozon kann als Auseinandersetzung von drei [2 + 3]-Cycloadditionen oder Cycloreversionen beschrieben werden. Entscheidende Zwischenprodukte sind die Primärozonide (1,2,3-Trioxolane) sowie Aldehyd- oder Ketonoxide, die alle eine endliche Lebensdauer besitzen. Für die Annahme eines Alternativmechanismus gibt es keine gesicherte experimentelle Grundlage.

## 1. Einleitung

Die von Harries<sup>[1]</sup> zu Anfang dieses Jahrhunderts gefundene und näher untersuchte oxidative Aufspaltung ungesättigter Verbindungen in Lösung mit Ozon ist eine in vieler Hinsicht ungewöhnliche Reaktion. Unter äußerst milden Bedingungen – meist bei  $-78^{\circ}\text{C}$  oder darunter, in verdünnter Lösung ohne Anwesenheit von Säuren oder Basen – wird eine Doppelbindung von wenigen Ausnahmen abgesehen quantitativ gespalten. Die Produkte dieser Aufspaltung sind Aldehyde und/oder Ketone oder deren peroxidische Derivate oder – bei Aldehyden – deren Oxidationsprodukte, die Carbonsäuren. Was man im einzelnen erhält, hängt von der Konstitution der Ausgangsverbindungen, aber auch von den Reaktionsbedingungen, vor allem vom Lösungsmittel ab, weiterhin von der Aufarbeitung, die rein hydrolytisch, reduktiv oder oxidativ vorgenommen werden kann.

Eine Gruppe von möglichen Reaktionsprodukten sind die „Ozonide“, deren Konstitution als 1,2,4-Trioxolane (1) Rieche<sup>[2]</sup> schon vor Jahrzehnten bewies. Es handelt sich um cyclische Peroxide, die heute in großer Zahl als destillierbare Flüssigkeiten oder kristallisierte Verbindungen bekannt sind. Die „exotische“ Natur der Ozonspaltung oder „Ozonolyse“ erkennt man besonders, wenn man die Entstehung dieser Ozonide ins Auge faßt. Nicht nur die Doppelbindung wird völlig gespalten, sondern auch das Ozonmolekül, das sich in zwei Teilstücken – einer Äther- und einer Peroxidbrücke – zwischen den beiden C-Atomen wiederfindet.



Wie bei wenigen anderen Reaktionen wird man hier zwangsläufig zur Frage nach dem Mechanismus geführt. Wir haben diese Frage seit 1949 bearbeitet; wesentliche Erkenntnisse sind auch von anderen Arbeitskreisen beigebracht worden<sup>[3]</sup>.

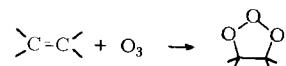
## 2. Dreistufenmechanismus der Ozonolyse

Es ist von vornherein klar, daß die Ozonolyse nicht als Einstufenreaktion verlaufen kann. Wie wir heute zu wissen glauben (aber schon 1951 auf dem IUPAC-Kongreß in New York vortrugen), verläuft die Reaktion in drei diskreten Schritten, die in der Bezeichnungsweise von Huisgen<sup>[4]</sup> alle 1,3-dipolare Reaktionen ([2 + 3]-Additionen oder -Reversionen) sind.

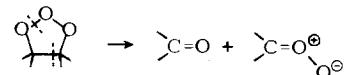
[\*] Prof. Dr. R. Criegee  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

Diese Stufen werden hier zunächst postuliert. Anschließend sollen sie erläutert und begründet werden.

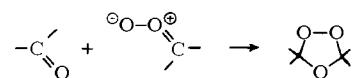
Reaktion A: Bildung eines „Primärozonids“



Reaktion B: Zerfall des Primärozonids in Carbonylverbindung + „Carbonyloxid“

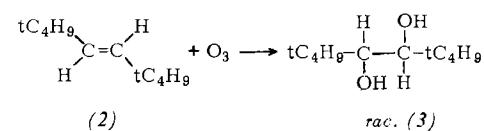


Reaktion C: Addition des Carbonyloxids an die Carbonylverbindung

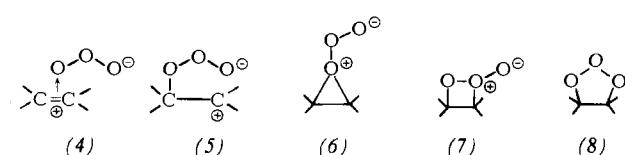


## 3. Primärozonide

Additionsverbindungen aus Ozon und Olefin wurden schon häufig als erste Zwischenprodukte der Ozonolyse angenommen, aber erst 1958 gelang es Schröder<sup>[5]</sup>, eine solche Verbindung zu beobachten. Bei der Ozonisierung von *trans*-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen (2) in Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  bildeten sich Kristalle, die sich beim Erwärmen auf etwa  $-40^{\circ}\text{C}$  in exothermer Reaktion zersetzen und beim erneuten Abkühlen nicht wieder erschienen. Die Konstitution mit noch intakter C=C-Einfachbindung konnte durch Tief temperatur-Reduktion mit Isopropyl-magnesiumchlorid aufgeklärt werden: Es entstand das racemische Diol (3).



Für ein Addukt aus Olefin und Ozon gibt es fünf mögliche Formeln [(4)–(8)].



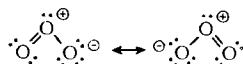
$\pi$ -Komplex    $\sigma$ -Komplex   Peroxy epoxid   Oxy-1,2-dioxetan   1,2,3-Tri oxolan

Von diesen können vernünftigerweise nur das Dioxetan-Derivat (7) und das 1,2,3-Trioxolan (8) bei der Reduktion ein 1,2-Diol ergeben. Formel (7) wurde schon von Staudinger<sup>[6]</sup> für die damals hypothetischen Primärozonide vorgeschlagen und wird neuerdings von Story<sup>[7]</sup> propagiert. Das NMR-Spektrum des Primärozonids von (2)<sup>[5]</sup> zeigt aber nach Bailey<sup>[8]</sup> die gleiche chemische Umgebung an den beiden C-Atomen an, was bei (7) nicht der Fall wäre. Storys scheinbarer Beweis für (7), nämlich die Reduktion eines Primärozonids mit Pinakolin zu einem 1,2-Dioxetan<sup>[9]</sup>, wurde später als experimenteller Irrtum erkannt<sup>[10]</sup>.

Auch in anderen Fällen wurden Primärozonide nachgewiesen. Allerdings sind solche, die sich von aliphatischen *trans*-Olefinen ableiten, nur unter  $-110^{\circ}\text{C}$ , solche aus entsprechenden *cis*-Olefinen nur unter  $-130^{\circ}\text{C}$  beständig<sup>[11]</sup>.

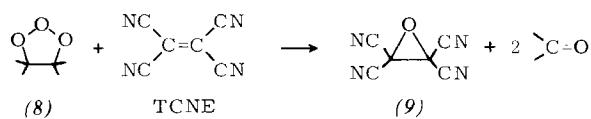
Wenn also die Primärozonide im allgemeinen 1,2,3-Trioxolane (8) sind, so gibt es doch auch Anzeichen für die Existenz von  $\pi$ -Komplexen der Formel (4). Bailey konnte bei der Ozoneinwirkung auf elektronenreiche Arene bei  $-150^{\circ}\text{C}$  solche Komplexe nachweisen<sup>[12]</sup>. Sie absorbieren sichtbares Licht, sehen aber im Gegensatz zum tiefblauen Ozon violett, rot oder gelb aus. Bei höherer Temperatur zerfallen sie in ihre Komponenten. Es ist möglich, daß sie auch aus Olefinen und Ozon gebildet werden, wenn man bei genügend tiefer Temperatur arbeitet, doch fragt es sich, ob sie mit dem weiteren Geschehen bei der Ozonisierung etwas zu tun haben.

$\sigma$ -Komplexe (5) oder Peroxy-epoxide (6) muß man bei den wenigen Ozonisierungen als Primärprodukte annehmen, bei denen es nicht zur völligen Spaltung der Doppelbindung kommt, sondern Epoxide oder deren Folgeprodukte entstehen. Dies ist der Fall bei sterisch sehr stark gehinderten Olefinen z. B. bei 1-Mesityl-1-phenyläthylen<sup>[13]</sup> oder bei Adamantylienen-adamantan<sup>[14]</sup>. Die Zwischenprodukte (5) oder (6) dürfen in diesen Fällen sofort ein Molekül Sauerstoff verlieren und dadurch die Epoxide geben. Die Addition des Ozons, das entsprechend den hauptsächlichen Grenzformeln



ein typischer Dipol ist<sup>[15]</sup>, an das Olefin verläuft stereospezifisch als reine *cis*-Addition, wie aus der Konfiguration der bei der Reduktion entstehenden Diole hervorgeht.

Da den Primärozoniden (8) die Mesomeriestabilisierung des Ozonmoleküls fehlt, sind sie nicht nur thermisch viel labiler, sondern gegenüber manchen Substraten stärkere Oxidationsmittel als Ozon. So ist Tetracyanäthylen (TCNE) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gegen Ozon beständig, während es von Primärozoniden nach den Befunden von Günther<sup>[16]</sup> zum (vorher unbekannten) TCNE-Epoxid (9) oxidiert wird. Das Primärozonid geht dabei glatt in die Carbonylverbindung über.

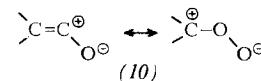


Man braucht das Primärozonid nicht zu isolieren, sondern es genügt, das Olefin bei Gegenwart eines mols TCNE zu ozonisieren. Die Reaktion hat doppelte Bedeutung: zum einen kann man mit ihrer Hilfe Primärozonide erkennen und ihre Stabilität abschätzen, zum anderen kann man durch diese

„reduktive Ozonisierung“ auch in solchen Fällen die Carbonylverbindungen gewinnen, in denen sonst Umlagerungen zu anomalen Ozonisierungsprodukten eintreten (siehe Abschnitt 4.3).

## 4. Carbonyloxide

Primärozonide sind nur in Ausnahmefällen bei oder über  $-78^{\circ}\text{C}$  beständig. Um die sehr verschiedenartigen Zersetzungsprodukte einheitlich erklären zu können, wurde schon frühzeitig<sup>[17]</sup> ein Zerfall in eine Carbonylverbindung (Aldehyd oder Keton) und ein Carbonyloxid (Aldehyd-oxid oder Keton-oxid) (10) entsprechend Reaktion B in Abschnitt 2 angenommen. Bei diesem Zerfall werden eine O—O- und eine C—C-Bindung gespalten, während die (stärkeren) C—O-Bindungen intakt bleiben. Die entstehenden Aldehyde und Ketone sind stabile Verbindungen, die in Substanz bisher unbekannten Carbonyloxide (10) sicher energiereiche Gebilde, die aber die Möglichkeit zur Mesomeriestabilisierung besitzen. Die Carbonyloxide sind analog den Aminoxiden, Nitroxiden oder Sulfoxiden gebaut, wobei allerdings nur die Nitroxide eine vergleichbare Mesomeriemöglichkeit haben.



Welche Art von Reaktionen können nun die Carbonyloxide (früher auch peroxidische Zwitterionen genannt) zu ihrer endgültigen Stabilisierung eingehen? Diese Reaktionen sollen im folgenden besprochen werden.

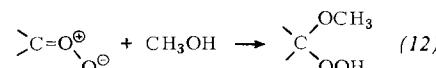
### 4.1. Dimerisierung

Vor allem bei Olefinen mit vier Substituenten an der Doppelbindung, aber auch in anderen Fällen, erhält man als Ozonisierungsprodukte die „dimeren Keto- (oder Aldehyd-)peroxyde“ (11) (1,2,4,5-Tetroxane)<sup>[18]</sup>. Sie sind am einfachsten als Dimere der Carbonyloxide aufzufassen.



### 4.2. Reaktion mit protonenaktiven Substanzen

Ozonisiert man Olefine in Gegenwart von Alkoholen<sup>[17, 18]</sup>, Ammoniak<sup>[19]</sup>, Blausäure<sup>[20]</sup>, Wasserstoffperoxid<sup>[21]</sup> usw., so erhält man Produkte, die sich formal – und wie wir meinen, auch in Wirklichkeit – aus dem Carbonyloxid durch Addition der zugesetzten Reagentien gebildet haben. Typisch dafür ist die Ozonisierung in Methanol als Lösungsmittel, bei der geminale Methoxy-hydroperoxide (12) entstehen.

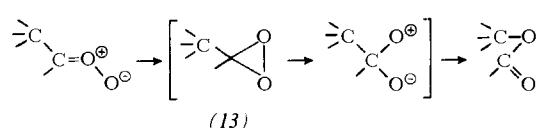


Die Ozonolyse in Gegenwart von Methanol ist auch von präparativer Bedeutung, weil hierbei nicht nur die Bildung der dimeren Peroxide, sondern auch das Entstehen von oligomeren Ozoniden vermieden wird, das die Ozonisierung in inertnen Lösungsmitteln mitunter erheblich stören kann.

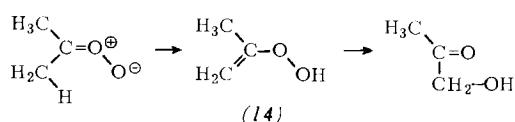
Wären die Carbynyloxide keine Zwitterionen, sondern Singulett-Diradikale, wie es Goddard<sup>[23]</sup> berechnete, so sollte sich Methanol nicht als H—OCH<sub>3</sub>, sondern als H—CH<sub>2</sub>OH addieren, was aber nie beobachtet wurde.

### 4.3. Umlagerungen

Es gibt eine Reihe von Fällen, in denen bei der Ozonisierung nicht nur die Doppelbindung, sondern zugleich auch eine benachbarte C—C-Einfachbindung oxidativ gesprengt wird. Diese „anomalen Ozonisierungen“<sup>[22]</sup> können durch eine Peroxidumlagerung des Carbynyloxids erklärt werden. Ob dabei ein Dioxiran (13) als Zwischenstufe durchlaufen wird<sup>[23]</sup>, sei dahingestellt. Produkte sind in diesen Fällen Ester, Lactone oder (bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen) auch Säureanhydride.



Als Nebenprodukt der Ozonolyse beobachtet man bei Olefinen mit einer Isopropylidengruppe manchmal  $\alpha$ -Hydroxy-aceton. Auch dieses lässt sich durch eine – allerdings andersartige – Umlagerung eines Carbynyloxids, hier des Acetonoxids, erklären. Bei der zweistufigen Umlagerung sollte ein sehr unbeständiges Vinylhydroperoxid (14) als Zwischenstufe auftreten<sup>[24, 25]</sup>.



### 4.4. Reaktion mit Aldehyden oder Ketonen

Die wichtigste und häufigste Reaktion der Carbynyloxide ist ihre Vereinigung mit einem Aldehyd oder einem Keton zu einem „Ozonid“. Es kann sich dabei um ein monomeres Ozonid mit 1,2,4-Trioxolanstruktur handeln, das nach Reaktion C in Abschnitt 2 durch Cycloaddition entsteht, oder auch um ein (in inerten Lösungsmitteln meist unlösliches) oligomeres Ozonid. Über deren Konstitution weiß man noch sehr wenig<sup>[26]</sup>, und sie sollen daher nicht näher betrachtet werden. In Abschnitt 5 soll eine Übersicht der Argumente gegeben werden, die für die Bildung der monomeren Ozonide nach Reaktion C sprechen.

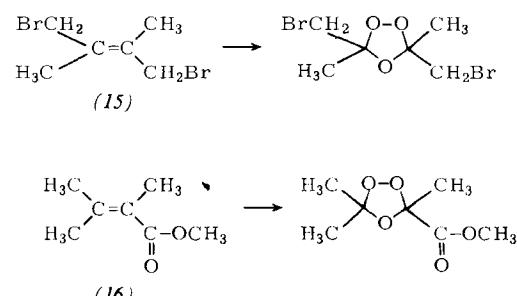
### 5. Bildung der monomeren Ozonide

#### 5.1. Bildungsbereich monomerer Ozonide

Aus Alkenen erhält man monomere Ozonide nur dann, wenn mindestens ein H-Atom an der Doppelbindung steht<sup>[27]</sup>, während tetraalkylsubstituierte Äthylene nur Oligomere, dimerie Peroxide oder/und Umlagerungsprodukte liefern<sup>[18]</sup>. Diese Tatsache kann man verstehen, weil in den letztgenannten Fällen neben den Carbynyloxiden Ketone entstehen müs-

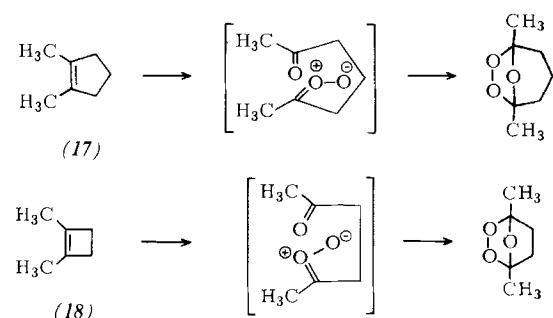
sen, deren Aktivität bei einer Cycloaddition sicher viel geringer ist als diejenige von Aldehyden. So hat das Zwitterion (Carbynyloxid) Zeit für Ausweichreaktionen.

Man kann allerdings auch Ketogruppen dazu „zwingen“ sich an Carbynyloxide zu addieren. Eine Möglichkeit ist die Erhöhung der Reaktivität einer Ketogruppe durch Nachbarsubstituenten. Solche sind elektronenanziehende Gruppen wie Halogenatome oder Estergruppen. So konnten sowohl aus 1,4-Dibrom-2,3-dimethyl-2-but en (15) als auch aus 2,3-Dimethyl-crotonsäureester (16) monomere Ozonide erhalten werden, obwohl beide Ausgangsverbindungen vier Substituenten an der Doppelbindung tragen<sup>[28]</sup>. Bromaceton bzw. Brenztraubensäureester müssen dabei als Zwischenprodukte angenommen werden.



Eine Ketogruppe kann aber auch dann reaktiv sein, wenn aus sterischen Gründen eine besonders große Tendenz zum Übergang ihres sp<sup>2</sup>- in ein sp<sup>3</sup>-hybridisiertes C-Atom besteht. Das ist z. B. bei Adamantanone der Fall, das sich gegenüber mehreren Carbynyloxiden als gutes Dipolarophil erwiesen hat<sup>[14]</sup>.

Die dritte Möglichkeit zur Addition einer Keto- an eine Carbynyloxidgruppe ist die, daß sich beide Gruppen in *einem* Molekül befinden, so daß die Cycloaddition eine intramolekulare und daher vor einer intermolekularen weit bevorzugte

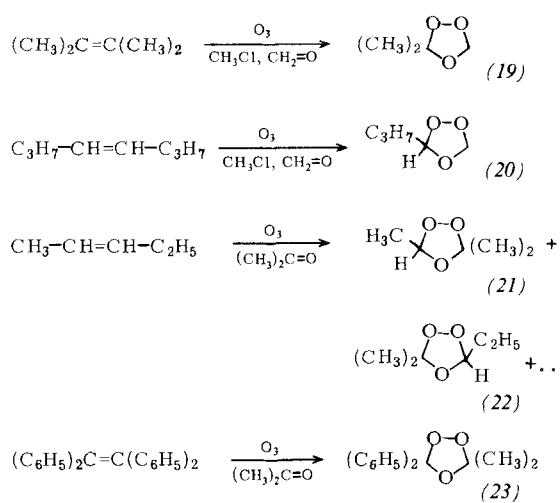


Reaktion wird. Dazu ist es nötig, von einem *cyclischen* Olefin mit tetrasubstituierter Doppelbindung auszugehen. In der Tat geben Cyclopentene wie (17)<sup>[29]</sup> und Cyclobutene wie (18)<sup>[30]</sup> mit vorzüglichen Ausbeuten monomere Ozonide.

Liegt dagegen die Doppelbindung in einem sechs- oder höhrgliedrigen Ring, dann erhält man keine monomeren, sondern nur oligomere Ozonide<sup>[18]</sup>. Offenbar wird in diesen Fällen die Cycloaddition ungünstig, weil das monomere Ozonid dann u. a. einen acht- oder höhrgliedrigen Ring enthalten würde und solche Ringe mittlerer Gliederzahl sich bekanntlich allgemein schwer bilden.

## 5.2. Ozonisierung in Gegenwart „fremder“ Aldehyde oder Ketone

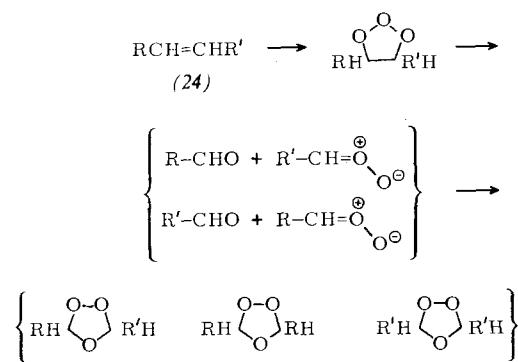
Wenn die Carbonyloxide eine endliche Lebensdauer besitzen, dann müßten sie sich auch an einen vor der Ozonisierung zugesetzten Aldehyd oder an ein reaktives Keton addieren können, denn diese sollten mit dem entstehenden Aldehyd (oder Keton) erfolgreich um das Carbonyloid konkurrieren können. Das gilt besonders dann, wenn ein Aldehyd zugesetzt wird und aus dem Olefin ein Keton entsteht. Außerdem kann der Zusatz in viel größerer Konzentration, im Grenzfall als Lösungsmittel, verwendet werden. Beispiele für solche intermolekularen Konkurrenzreaktionen sind die Umsetzungen, die zu den Ozoniden (19)–(23) führen<sup>[31, 32, 25]</sup>.



In diesen und anderen Fällen erhält man also Ozonide von Olefinen, die im Versuch gar nicht eingesetzt wurden.

## 5.3. Kreuzozonisierungen

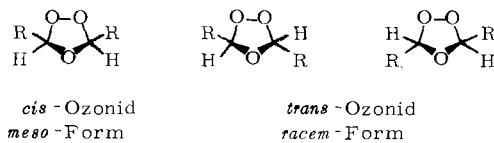
Primärozonide unsymmetrisch gebauter Olefine (24) können grundsätzlich in zweierlei Richtung zerfallen, so daß zwei Aldehyde oder Ketone und zwei Carbonyloxide entstehen. Diese können durch Cycloaddition drei Ozonide, nämlich das dem Ausgangsolefin entsprechende unsymmetrische Ozonid, und zusätzlich zwei symmetrische Ozonide liefern.



Nachdem es möglich geworden war, ähnliche Ozonide durch Dünnschichtchromatographie oder die niederen Glieder besser durch Gaschromatographie<sup>[33]</sup> zu trennen, wurden in vielen Fällen die zu erwartenden „Kreuzozonide“ neben den „normalen“ Ozoniden nachgewiesen und isoliert<sup>[34–36]</sup>.

## 5.4. cis,trans-isomere Ozonide

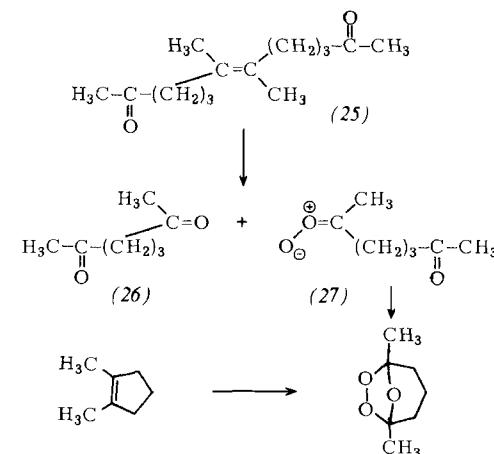
In einem 1,2,4-Trioxolanring können Substituenten zueinander in *cis*- oder in *trans*-Stellung stehen. Durch die genannten Trennungsmethoden war es möglich, zahlreiche Paare *cis*/*trans*-isomerer Ozonide zu isolieren<sup>[33, 36]</sup>. In einigen dieser Fälle ließ sich die Konfiguration sicher zuordnen. Symmetrisch disubstituierte Trioxolane sind in der *cis*-Form *meso*-Formen, in der *trans*-Form Racemate. Nur aus den letzteren lassen sich optisch aktive Ozonide gewinnen. Murray<sup>[37]</sup> gelang das durch partielle Zerstörung des einen Antipoden mit Brucin, Korber<sup>[38]</sup> durch Chromatographie der Racemate an optisch aktivem Cellulose-2 $\frac{1}{2}$ -acetat.



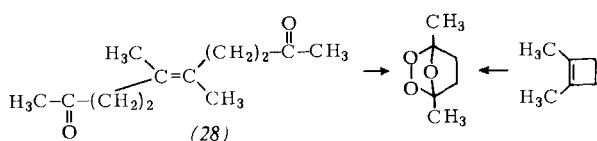
Die *cis*-Ozonide haben bei der Säulen- oder Gaschromatographie längere Retentionszeiten als die *trans*-Ozonide, so daß man auf diese Weise eine einfache, wenn auch nicht ganz so sicher begründete Konfigurationsbestimmung durchführen kann<sup>[38]</sup>.

## 5.5. Konkurrenz zwischen inter- und intramolekularer Ozonidbildung

Ozonisiert man Olefine mit Ketogruppen, so besteht die Möglichkeit, daß diese in die Ozonidbildung eingreifen. Schon in den fünfziger Jahren ozonierte Lohaus<sup>[39]</sup> das ungesättigte Diketon (25). Dabei sollte durch Zerfall des Primärozonids neben dem Diketon (26) das Keto-carbonyloid (27) entstehen. Dessen Carbonyloidgruppe kann nun zwischen einer Ketogruppe des Diketons (intermolekulare Reaktion) und der Ketogruppe des eigenen Moleküls (intramolekulare Reaktion) wählen. Dabei gewinnt die intramolekulare Konkurrenz, denn es entsteht in guter Ausbeute das gleiche Ozonid wie aus 1,2-Dimethylcyclopenten.

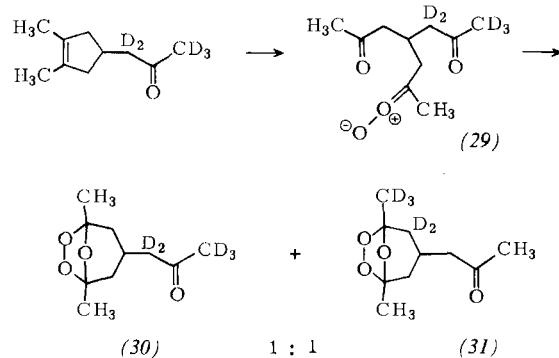


Später gelang es Griesbaum<sup>[40]</sup>, aus dem ungesättigten Diketon (28), das in beiden Ketten um eine Methylenegruppe ärmer ist, das Ozonid des 1,2-Dimethyl-cyclobutens zu gewinnen (siehe auch Abschnitt 5.1).



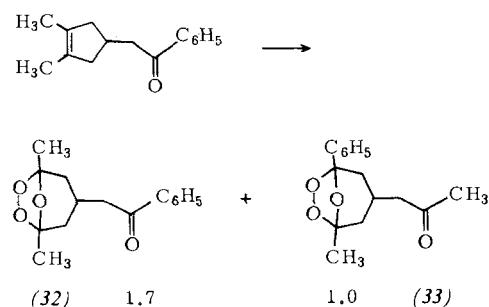
## 5.6. Intramolekulare Konkurrenzreaktionen

Ozonisiert man ein cyclisches Olefin mit einer ketogruppenhaltigen Seitenkette, so hat man als Zwischenprodukt ein Molekül mit einer Carboxyloxidgruppe und mit zwei Ketogruppen zu erwarten, die sich beide an die Carboxyloxidgruppe cycloaddieren können. Frau Banciu hat Versuche dieser Art durchgeführt<sup>[41]</sup>. Das erste Beispiel war (3,4-Dimethyl-3-cyclopentenyl)aceton. Das zu erwartende Zwischenprodukt bei der Ozonisierung ist in diesem Fall bezüglich der Zwitterionengruppe symmetrisch gebaut. Um die beiden Ketogruppen unterscheiden zu können, wurden in der Ausgangsverbindung die H-Atome neben der Ketogruppe deuteriert. Die beiden möglichen Reaktionsprodukte lassen sich nun NMR-spektroskopisch unterscheiden. Beide Ozonide – (30) und (31) werden in genau gleichen Mengen gebildet.



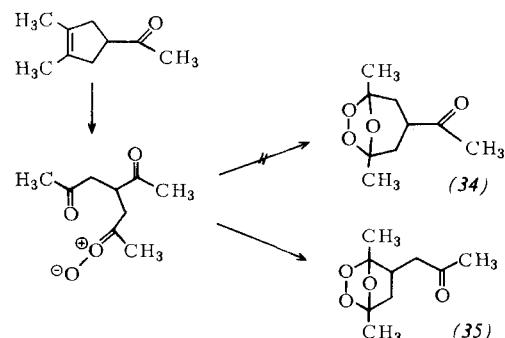
Beide Ketogruppen reagieren demnach gleich schnell mit dem Carboxyloxid. Die Ketogruppe, die bei der Spaltung des Primärozonids gemeinsam mit der Carboxyloxidgruppe entstanden ist, wird also nicht bevorzugt. Eine Reaktion dieser beiden Gruppen miteinander in einem partiellen Lösungsmittelkäfig ist danach ebenso ausgeschlossen wie eine stufenlose intramolekulare Umlagerung des Primärozonids in das Ozonid. Vielmehr muß das Zwischenprodukt (29) eine endliche Lebensdauer haben, so daß die Carboxyloxidgruppe Zeit hat, zwischen den beiden Möglichkeiten auszuwählen.

Man kann nun die Ausgangsverbindung in mannigfaltiger Weise abwandeln, um weitere Informationen zum Auswahlvermögen der Carboxyloxidgruppe zu erhalten. Es sollen nur zwei weitere Beispiele erwähnt werden. Das eine



betrifft die Ozonolyse des der Acetylverbindung entsprechenden Phenacyl-Derivats. Im Zwischenprodukt konkurrieren hier eine Acetyl- und eine Benzoylgruppe. Auch hier gibt es zwei – in diesem Fall trennbare – Reaktionsprodukte (32) und (33), die aber nicht in gleichen Mengen entstehen. Die Acetylgruppe erwies sich bezüglich der Cycloaddition 1.7 mal reaktiver als die Benzoylgruppe.

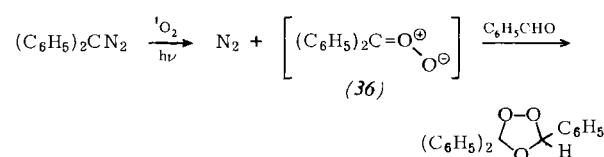
Im zweiten Beispiel wurde 4-Acetyl-1,2-dimethyl-cyclopenten ozonisiert. In diesem Fall konkurrieren im Zwischenprodukt zwei Acetylgruppen miteinander, die sich in verschiedener Stellung zur Carboxyloxidgruppe befinden. In einen Fall müßte ein Cyclopenten- (34), im anderen ein Cyclobuten-özonid (35) gebildet werden. Das Ergebnis war überraschend: es



war ausschließlich das Cyclobuten-Derivat entstanden, obwohl es wegen größerer Ringspannung thermodynamisch labiler sein sollte. Die Reaktion muß also kinetisch gesteuert sein.

## 5.7. Ozonide aus Diazoverbindungen

In allen bisher beschriebenen Versuchen entstand das Carboxyloxid durch spontanen Zerfall eines Primärozonids. Murray<sup>[42]</sup> gelang es, durch Photooxidation von Diphenyl-diazomethan ein kurzlebiges Produkt nachzuweisen, das in Gegenwart von Benzaldehyd das Ozonid des Triphenyläthylen er gibt. Dieses kurzlebige Zwischenprodukt kann nichts anderes als Benzophenon-oxid (36) sein.



Die Versuche von Murray sind ein vom Ergebnis aller Ozonolysen unabhängiger Beweis, daß Ozonide durch Addition einer Carbonylverbindung an ein Carboxyloxid entstehen können.

## 6. Einwände gegen den „Dreistufenmechanismus“

Nach der Behandlung der Argumente, die für die Gültigkeit des vorgeschlagenen Mechanismus der Ozonolyse sprechen, soll nicht verschwiegen werden, daß es auch mehrere ernste Einwände gegen den Mechanismus oder mindestens dagegen gibt, daß er der einzige Weg zur Bildung von Ozoniden aus Olefinen ist. Dazu gehören vor allem die Stereoselektivität der Ozonisierung sowie der Einbau von markiertem Sauerstoff in den Trioxolanring der Ozonide.

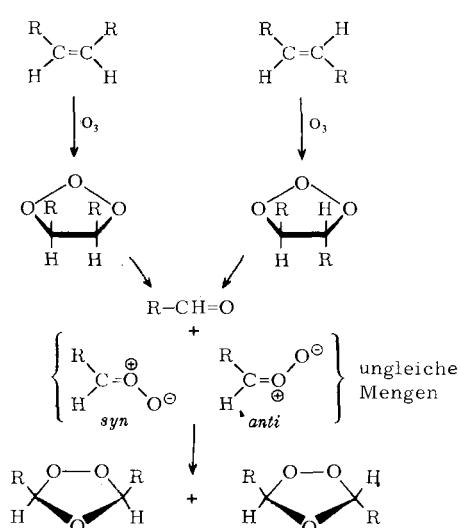
## 6.1. Stereoselektivität der Ozonolyse

Der in den Abschnitten 1 bis 5 entwickelte Mechanismus besagt unter anderem, daß das Primärozonid in der zweiten Stufe der Reaktion vollständig in zwei Bruchstücke zerfällt. Dabei sollte ein *cis*-Olefin dieselben Bruchstücke geben wie das isomere *trans*-Olefin. Diese Bruchstücke gehen durch Cycloaddition in die Ozonide über, die ebenfalls in *cis/trans*-isomeren Formen existieren können.

Der entwickelte Mechanismus gestattet keine Vorhersagen darüber, ob die Wiedervereinigung der Bruchstücke zu einem *cis*-, einem *trans*- oder einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Ozonid führt. Auf jeden Fall aber sollte die Ozonidzusammensetzung unabhängig davon sein, ob man vom *cis*- oder vom *trans*-Olefin ausgeht. Das ist nun aber, wie zuerst Schröder<sup>[33]</sup>, dann Story und Murray<sup>[43]</sup> sowie andere<sup>[44, 36]</sup> feststellten, nicht immer der Fall. Vor allem dann, wenn voluminöse Gruppen wie tert.-Butyl oder Isopropyl an der Doppelbindung des Olefins stehen, hat die Geometrie des Olefins einen erheblichen Einfluß auf die Zusammensetzung des Ozonidgemisches. Das gilt nicht nur für die Zusammensetzung der „normalen“ Ozonide, sondern in gleicher Weise für diejenige der „Kreuzozonide“.

Story und Murray<sup>[45]</sup> entwickelten zur Deutung dieser Befunde einen alternativen Mechanismus der Ozonolyse, der zwar die sterischen Befunde erklären kann, dafür allerdings eine Reihe unwahrscheinlicher ad-hoc-Annahmen enthält, u. a. die Insertion einer Aldehydgruppe in eine O—O-Bindung des Primärozonids. Eine nähere Besprechung erübrigt sich aber, weil es eine andere, von Bailey<sup>[46, 47]</sup> entwickelte Erklärungsmöglichkeit gibt, die grundsätzlich keinen neuen Mechanismus benötigt.

Nach Bailey sollten Carbonyloxide mit zwei ungleichen Substituenten (z. B. H und tert.-Butyl) ähnlich wie Oxime in *syn/anti*-isomeren Formen existieren können. Seine Hypothese besagt nun, daß *cis/trans*-isomere Primärozonide mit je einem großen Substituenten an den beiden C-Atomen ungleiche Mengen an *syn*- und *anti*-Carbonyloxid liefern und daß ferner diese stereoisomeren Carbonyloxide sich an einen Aldehyd zu ungleichen Mengen an *cis*- und *trans*-Ozonid addieren.

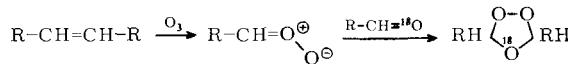


Voraussetzung für diese Hypothese ist allerdings, daß die Primärozonide vor dem Zerfall nicht eben sind und daß die bevorzugten Konformationen des fünfgliedrigen Ringes von

der Stellung und der Größe der Substituenten abhängen. Ebenso müssen sich die Ozonide in bevorzugten, nichtebenen Konformationen bilden.

## 6.2. Einbau von markiertem Sauerstoff in den Ozonidring

Ozonisiert man ein Olefin in Anwesenheit eines [<sup>18</sup>O]-Aldehyds, so muß ein Ozonid mit einem markierten Sauerstoffatom entstehen. Nach dem Dreistufenmechanismus müßte nun entsprechend Reaktion C (Abschnitt 2) – und zwar auch in der Variante von Bailey – das markierte O-Atom stets und ausschließlich als Ätherbrücke des Ozonids eingebaut werden.



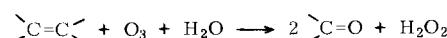
Es ist grundsätzlich möglich, aus den Bruchstücken in den Massenspektren von Ozoniden auf den Ort des schweren Sauerstoffatoms zurückzuschließen. Story und Murray<sup>[48]</sup> haben zuerst solche Versuche durchgeführt. Sie kamen zu der überraschenden Feststellung, daß ein erheblicher Teil der Markierung sich in der Peroxidbrücke und nicht in der Ätherbrücke befindet. Das würde bedeuten, daß ein Teil der O—O-Brücke aus dem Aldehyd-Sauerstoffatom unter Schaffung einer neuen O—O-Bindung entsteht. Der in Abschnitt 6.1 erwähnte Mechanismus von Story und Murray würde diesen Befunden gerecht werden.

Unabhängige Untersuchungen der letzten Jahre, zunächst von Fliszár<sup>[49]</sup>, dann von Kuczkowski<sup>[50]</sup>, haben aber gezeigt, daß die auf die genannte Weise hergestellten schweren Ozonide aus Äthylen, Propylen, 1-Buten, 2,5-Dimethyl-3-hexen und Stilben die <sup>18</sup>O-Markierung ausschließlich, oder wenigstens zu weit über 90 %, in der Ätherbrücke tragen. Es ist bisher ungeklärt, wie die andersartigen Ergebnisse von Story und Murray zustande kamen. Auf jeden Fall gibt es keine gesicherte experimentelle Grundlage, die einen Alternativmechanismus erforderte.

## 7. Abschließende Bemerkungen

Zum Schluß sei noch einmal zusammengefaßt, wie es bei der Einwirkung von Ozon auf Olefine zur völligen oxidativen Spaltung der Doppelbindung und außerdem zur Spaltung des Ozonmoleküls in ein Äther- und ein Peroxidstück kommt.

Schon die erste Stufe, die Addition des Ozons an die Doppelbindung, bedeutet eine Oxidation des Olefins bis zur Oxidationsstufe eines 1,2-Diols. Zugleich wird auf dieser Stufe das noch immer zur Oxidation befähigte —O—O—O-Stück am organischen Molekül verankert. Diese drei O-Atome sind aber im Primärozonid mangels Mesomeriemöglichkeit nur relativ locker aneinander gebunden. Daher spaltet eine der O—O-Bindungen leicht auf. Stabile oder stabilisierte Moleküle (und nicht energiereiche Radikale oder Ionen) können aber nur dann entstehen, wenn gleichzeitig die C—C-Bindung aufbricht. Durch diese Aufspaltung erreichen die beiden ursprünglich doppelt gebundenen C-Atome die Oxidationsstufe von Ketonen oder Aldehyden, während das Ozonmolekül zu einem Derivat des Wasserstoffperoxids reduziert worden ist. Das Ozonid wird schließlich durch Wasser zerlegt. In der Bilanz ergibt das die Gleichung



Im einzelnen bleiben noch viele Fragen offen, von denen einige erwähnt werden sollen.

Wie sind z.B. die oligomeren Ozonide gebaut und wie kommen sie zustande? Enthalten sie wirklich, wie Greenwood<sup>[26]</sup> vermutet, neben Äther- und Peroxidgruppen auch O—O—O-Gruppierungen?

Bei geeigneten substituierten Cyclobutenen wurden in zahlreichen Fällen *endo/exo*-isomere Ozonide gefunden<sup>[51, 41]</sup>. Wie kann man ihre Konfiguration bestimmen und wovon hängt ihr Mengenverhältnis ab?

Wird es möglich sein, ein Carbonyloxid mindestens spektroskopisch nachzuweisen oder gar zu isolieren?

Die Produkte der Ozonolyse sind stark vom Lösungsmittel abhängig. Kann man die Art dieser Abhängigkeit mit irgendwelchen Parametern der Lösungsmittel in Zusammenhang bringen?

Wie verläuft die Ozonisierung der Olefine in der Gasphase<sup>[2, 52, 53]</sup>? Entstehen auch hierbei zunächst Primärozonide? Wenn ja, zerfallen diese dann auch in Aldehyd und Carbonyloxid, oder tritt hier anstelle des Carbonyloxids ein Diradikal >C—O<sup>•</sup>O auf?

Läßt sich die neuerdings von Goddard<sup>[23]</sup> geäußerte Ansicht, daß auch in Lösung die sogenannten Carbonyloxide Singulett-Diradikale sind, bestätigen oder widerlegen? Die Lösung dieses Problems wird von entscheidender Bedeutung für das Verständnis der Vorgänge bei der Ozonolyse von Olefinen sein.

Vor 131 Jahren, also 1844, vier Jahre nach der Entdeckung des Ozons durch Schönbein, schrieb Otto in seinem „Lehrbuch der Chemie“ immerhin schon sechs Seiten über das Ozon<sup>[54]</sup>. Er schließt diesen Abschnitt mit dem Ausruf: Ein höchst ergiebiges Feld für weitere Forschungen! Ich meine, daß dieser Satz inzwischen noch nichts von seiner Aktualität eingebüßt hat.

Eingegangen am 28. Februar 1975 [A 76]

- [1] C. Harries, Liebigs Ann. Chem. 343, 311 (1905).
- [2] A. Rieche, R. Meister u. H. Sauthoff, Liebigs Ann. Chem. 553, 246 (1942).
- [3] Ältere Zusammenfassungen: a) P. S. Bailey, Chem. Rev. 58, 925 (1958); b) R. W. Murray, Accounts Chem. Res. 1, 313 (1968).
- [4] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).
- [5] R. Criegee u. G. Schröder, Chem. Ber. 93, 689 (1960).
- [6] H. Staudinger, Ber. Deut. Chem. Ges. 58, 1088 (1925).
- [7] P. R. Story, J. A. Alford, J. R. Burgess u. W. C. Ray, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3042, 3044 (1971).
- [8] P. S. Bailey, J. A. Thompson u. B. A. Shoulders, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4099 (1966).
- [9] P. R. Story, E. A. Whited u. J. A. Alford, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2143 (1972).
- [10] K. R. Kopecky, R. A. Lockwood, J. E. Filby u. R. W. Reid, Can. J. Chem. 51, 468 (1973); P. S. Bailey, T. P. Carter, C. M. Fischer u. J. A. Thompson, ibid. 51, 1278 (1973).
- [11] F. L. Greenwood, J. Org. Chem. 30, 3108 (1965); L. J. Durham u. F. L. Greenwood, ibid. 33, 1629 (1968); F. L. Greenwood u. L. J. Durham, ibid. 34, 3363 (1969).
- [12] P. S. Bailey, J. W. Ward, T. P. Carter, Jr., E. Nieh, C. M. Fischer u. A.-I. Y. Khashab, J. Amer. Chem. Soc. 96, 6136 (1974).
- [13] P. S. Bailey u. A. G. Lane, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4473 (1967).
- [14] H. Keul, Chem. Ber. 108, 1207 (1975).
- [15] Vgl. dazu aber: P. J. Hay, T. H. Dunning u. W. A. Goddard, Accounts Chem. Res. 6, 368 (1973).
- [16] R. Criegee u. P. Günther, Chem. Ber. 96, 1546 (1963).
- [17] R. Criegee u. G. Wenner, Liebigs Ann. Chem. 564, 9 (1949).
- [18] R. Criegee u. G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 583, 6 (1953).
- [19] M. J. Fremery u. E. K. Fields, J. Org. Chem. 29, 2240 (1964).
- [20] E. K. Fields, Advan. Chem. Ser. 51, 99 (1965).
- [21] J. C. Robertson u. W. J. Verzino, J. Org. Chem. 35, 545 (1970).
- [22] Siehe [3a], Seite 947ff.
- [23] W. R. Ward u. W. A. Goddard, J. Amer. Chem. Soc. 97, 2819 (1975).
- [24] P. R. Story u. J. R. Burgess, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5726 (1967); 90, 1094 (1968).
- [25] R. Criegee u. H. Korber, Chem. Ber. 104, 1812 (1971).
- [26] F. L. Greenwood u. H. Rubinstein, J. Org. Chem. 32, 3369 (1967).
- [27] R. Criegee, A. Kerckow u. H. Zinke, Chem. Ber. 104, 1812 (1955).
- [28] R. Criegee, S. S. Bath u. B. von Bornhaupt, Chem. Ber. 93, 2891 (1960).
- [29] Beispiel: R. Criegee u. G. Lohaus, Chem. Ber. 86, 1 (1952).
- [30] Beispiel: R. Criegee u. K. Noll, Liebigs Ann. Chem. 625, 1 (1959).
- [31] R. Criegee, G. Blust u. H. Zinke, Chem. Ber. 87, 766 (1954).
- [32] R. W. Murray, P. S. Story u. L. D. Loan, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3025 (1965).
- [33] G. Schröder, Chem. Ber. 95, 733 (1962).
- [34] G. Riezebos, J. C. Grimmelikhuyzen u. D. A. van Dorp, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 82, 1234 (1963).
- [35] L. D. Loan, R. W. Murray u. P. R. Story, J. Amer. Chem. Soc. 87, 737 (1965).
- [36] O. Lorenz u. C. R. Parks, J. Org. Chem. 30, 1976 (1965).
- [37] R. W. Murray, R. D. Youssefeyeh u. P. R. Story, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3655 (1966).
- [38] R. Criegee u. H. Korber, Chem. Ber. 104, 1807 (1971).
- [39] G. Lohaus, Chem. Ber. 87, 1708 (1954).
- [40] K. Griesbaum, Chem. Ber. 101, 463 (1968).
- [41] R. Criegee u. A. Banciu, Chem.-Ztg. 98, 161 (1974); R. Criegee, A. Banciu u. H. Keul, Chem. Ber. 108, 1642 (1975).
- [42] R. W. Murray u. A. Suzui, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3343 (1973); R. W. Murray u. D. P. Higley, ibid. 95, 7886 (1973).
- [43] R. W. Murray, R. D. Youssefeyeh u. P. R. Story, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3143 (1966).
- [44] F. L. Greenwood u. B. J. Haske, Tetrahedron Lett. 1965, 631.
- [45] P. R. Story, R. W. Murray u. R. D. Youssefeyeh, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3144 (1966); R. W. Murray, R. D. Youssefeyeh u. P. R. Story, ibid. 89, 4473 (1967).
- [46] N. L. Baud, J. A. Thompson, C. E. Hudson u. P. S. Bailey, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1822 (1968).
- [47] R. P. Lattimer, R. L. Kuczowski u. C. W. Gillies, J. Amer. Chem. Soc. 96, 348 (1974).
- [48] P. R. Story, C. E. Bishop, J. R. Burgess, R. W. Murray u. R. D. Youssefeyeh, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1907 (1968); P. R. Story, C. E. Bishop, J. R. Burgess u. J. B. Olson, Advan. Chem. Ser. 77, 46 (1968); R. W. Murray u. R. Hagen, J. Org. Chem. 36, 1103 (1971).
- [49] S. Fliszár, J. Carles u. J. Renard, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1364 (1968).
- [50] C. W. Gillies u. R. L. Kuczowski, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7609 (1972); C. W. Gillies, R. P. Lattimer u. R. L. Kuczowski, ibid. 96, 1536 (1974); R. P. Lattimer u. R. L. Kuczowski, ibid. 96, 6205 (1974).
- [51] R. Criegee u. R. Rucktäschel, Chem. Ber. 103, 50 (1970).
- [52] L. A. Hull, I. C. Hisatsune u. J. Heicklen, Can. J. Chem. 51, 1504 (1973).
- [53] R. Atkinson, B. J. Finlayson u. N. J. Pitts, J. Amer. Chem. Soc. 95, 7592 (1973); B. J. Finlayson, N. J. Pitts u. R. Atkinson, ibid. 96, 5356 (1974); N. J. Pitts u. B. J. Finlayson, Angew. Chem. 87, 18 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 1 (1975).
- [54] F. J. Otto: Lehrbuch der Chemie. 2. Aufl., 2. Band, 1. Hälfte. Vieweg, Braunschweig 1844, S. 653.