

# Supersäurekatalysierte Oxygenierungen von Alkanen<sup>[1]</sup>

Von George A. Olah, David G. Parker und Norihiko Yoneda<sup>[\*]</sup>

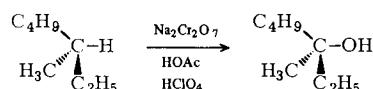
Neue synthetische  
Methoden (26)

Die Funktionalisierung gesättigter Kohlenwasserstoffe zur Synthese chemischer Zwischenstufen und Produkte bietet wegen des reichen Angebots an Alkanen ein attraktives Ziel. Besonders verlockend ist es, Alkane gezielt in Alkohole, Ketone usw. überzuführen, d. h. sie zu oxyfunktionalisieren. In diesem Aufsatz werden nach einer Zusammenstellung von älteren Methoden zur Oxidation von Alkanen vor allem die kürzlich entwickelten Umsetzungen von Alkanen mit Oxidationsmitteln in superaciden Medien besprochen.

## 1. Ältere Oxidationsmethoden

### 1.1. Chromsäure-Oxidationen

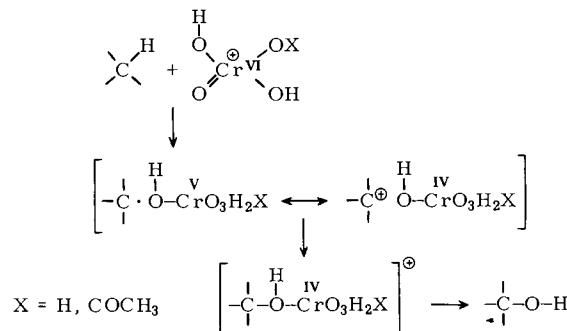
Chromsäure fand als Oxidationsmittel in der organischen Chemie breite Anwendung<sup>[2]</sup>. Ihre Reaktionen mit Alkanen wurden eingehend studiert, und ihr selektiver Angriff auf tertiäre C—H-Bindungen bildet die Grundlage der Bestimmung der Zahl von C-Methylgruppen eines Moleküls nach *Kuhn* und *Roth*<sup>[3]</sup>. Dabei wird das Substrat durch heiße Chromsäure zu Essigsäure und höheren Homologen oxidiert. Die Ausbeuten an diesen Säuren sind ein Maß für die Zahl von C-Methylgruppen. Die mehrfach modifizierte Methode<sup>[4, 5]</sup> ist zwar weitgehend durch instrumentelle Methoden wie die NMR-Spektroskopie verdrängt worden, wird jedoch noch herangezogen, wenn eine spektroskopische Analyse Schwierigkeiten bereitet<sup>[6]</sup>. Unter milder Bedingungen liefern tertiäre C—H-Bindungen tertiäre Alkohole, wobei eine hohe Stereospezifität beobachtet wurde. Beispielsweise verläuft die Oxidation von 3-Methylheptan<sup>[7]</sup> mit 70–85 % Konfigurationserhaltung.



Die Oxidationsgeschwindigkeit von Paraffinen ist weitgehend unabhängig von der Struktur. Sterische Hinderung beeinflusst die Geschwindigkeit nur bei stark abgeschirmten, verzweigten Kohlenwasserstoffen wie 2,2,4-Trimethylpentan<sup>[8]</sup>, während sterische Beschleunigung bei einer Reihe alkylsubstituierter Cyclohexane keine Rolle spielt<sup>[9]</sup>. Die relative Oxidationsgeschwindigkeit von primären : sekundären : tertiären Wasserstoffatomen in CH<sub>3</sub>:CH<sub>2</sub>:CH wurde zu 1:114:7000–18000 bestimmt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die Übertragung eines Hydridions vom Kohlenwasserstoff zum Chrom(vi)-Komplex vorgeschlagen<sup>[8]</sup>; alternativ kann man die Reaktion über ein Radikal und eine Chrom(v)-Spezies erklären.

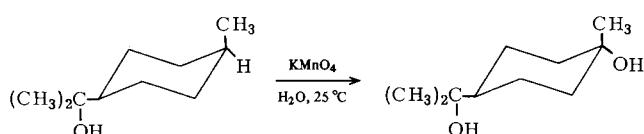
Vielleicht lässt sich der Reaktionsablauf am besten interpretieren, wenn man als Zwischenstufe ein Resonanzhybrid dieser beiden Komplexe annimmt<sup>[9]</sup> (Schema 1).

Schema 1



### 1.2. Permanganat-Oxidationen

Auch Permanganat-Lösungen werden vielfach als Oxidationsmittel benutzt<sup>[12]</sup>, doch reagieren sie nicht wie Chromsäure mit Alkanen. Für die Oxidation von (4-Methylcyclohexyl)-2-propanol in alkalischer Permanganat-Lösung scheint die tertiäre Hydroxygruppe notwendig zu sein<sup>[10]</sup>.



### 1.3. Blei(IV)-Oxidationen

Blei(IV)-Verbindungen wurden ebenfalls zur Oxidation von Alkanen verwendet. So ging Heptan bei der Behandlung mit Blei(IV)-trifluoracetat in 45±10% Ausbeute in Trifluoressigsäureester über<sup>[11]</sup>, während Blei(IV)-acetat in Trifluoressigsäure/Dichlormethan ohne Schwierigkeit Brückenkopf-Kohlenwasserstoffe oxidiert<sup>[12]</sup>. Mit diesem Reagens erhielt man aus Adamantan durch Hydrolyse des zuerst gebildeten Esters 94 % 1-Adamantanol.

### 1.4. Cobalt(III)-Oxidationen

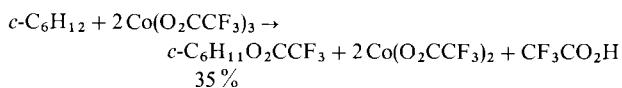
Cobalt(III)-Verbindungen können ebenfalls Alkane funktionalisieren. Heptan wird von Cobalt(III)-acetat in Essigsäure nur langsam oxidiert, doch lässt sich die Reaktion durch Zugabe einer stärkeren organischen oder anorganischen Säure beschleunigen. Dabei erhält man unterschiedliche Reaktionsprodukte, je nachdem ob Sauerstoff anwesend ist oder nicht. Unter Stickstoff bilden sich Essigsäureester der Heptanole, während in Gegenwart von Sauerstoff Ketone die Hauptprodukte sind<sup>[13]</sup>.

[\*] Prof. Dr. G. A. Olah  
Hydrocarbon Research Institute and Department of Chemistry, University of Southern California  
Los Angeles, California 90007 (USA)  
Dr. D. G. Parker  
Petrochemicals Division, Imperial Chemical Industries, Ltd.  
Middlesbrough Cleveland TS6 8JE (England)  
Dr. N. Yoneda  
Faculty of Engineering, Hokkaido University  
Sapporo 060 (Japan)

Tabelle 1. Oxidation von Heptan mit  $\text{Co(OAc)}_3/\text{HOAc}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Angriff an C-1, C-2, C-3 oder C-4.

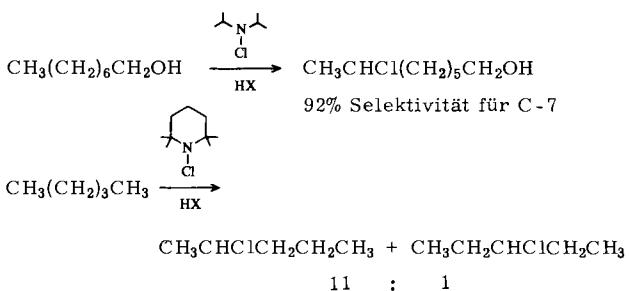
| Atmosphäre            | Ausb.        | Isomerenverteilung |     |     |     |
|-----------------------|--------------|--------------------|-----|-----|-----|
|                       |              | C-1                | C-2 | C-3 | C-4 |
| $\text{N}_2$          | 69 % Acetate | 0                  | 64  | 27  | 9   |
| $\text{O}_2$ anwesend | 69 % Ketone  | 0                  | 60  | 27  | 13  |

Es wird angenommen, daß Cobalt(III) am Alkan angreift, wobei reversibel Cobalt(II) und ein Alkyradikal entstehen. Bei  $30^\circ\text{C}$  wurde Cobalt(III) von Cyclohexan innerhalb von 23 Stunden zu Cobalt(II) reduziert. Es wurde jedoch nur  $\frac{1}{3}$  Äquivalent an oxidiertem Produkt gefunden<sup>[14]</sup>.



## 1.5. Chloramin-Reaktionen

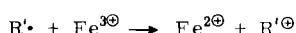
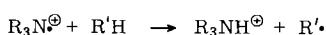
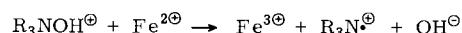
Mit *N*-Chlorammonium-Ionen konnten radikalische Chlorierungen mit hoher Selektivität durchgeführt werden. Das Ausmaß der Selektivität wird durch Polaritätseffekte und sterische Effekte modifiziert; Beispiele sind die Reaktion von 1-Octanol<sup>[15]</sup> bzw. von Pentan<sup>[16]</sup>.



## 1.6. Aminoxid-Reaktionen

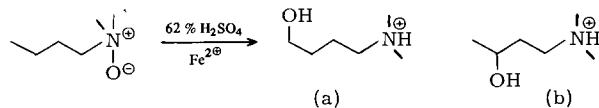
Analog hat *Deno* Alkane mit Aminoxiden oxygeniert<sup>[17]</sup>. Cyclohexan wurde durch äquimolare Mengen an  $\text{Et}_2\text{NOH}$  oder  $\text{Et}_3\text{NO}$  in Trifluoressigsäure in Gegenwart von Eisen(II)-Ionen ausschließlich in Cyclohexyltrifluoracetat überführt (25 % Ausbeute). Es wurden sowohl Polaritätseffekte als auch sterische Einflüsse auf die Selektivität beobachtet. So ergibt die Oxidation von Octyltrifluoracetat mit  $\text{Et}_2\text{NOH}$  10 % an Bisestern, von denen 72 % auf eine Oxidation an C-7 zurückzuführen sind, womit der Polaritätseinfluß illustriert wird. Die Selektivität für C-7 stieg bei Verwendung von  $\text{Et}_3\text{NO}$ , was den sterischen Effekt demonstriert. Schema 2 zeigt den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, nach dem ein Alkyradikal durch Eisen(III)-Oxidation in ein Carbeniumion übergeführt wird, das mit Trifluoressigsäure den beobachteten Ester bildet.

Schema 2

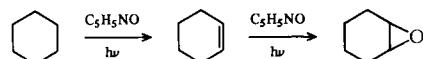


Vermutlich sind die intermediären Carbeniumionen nicht frei, sondern werden während ihrer Entstehung vom Lösungs-

mittel solvatisiert oder treten mit dem Eisen in Wechselwirkung ( $\text{Fe}-\text{R}^\oplus$ ). Ein derart umgebenes Carbeniumion könnte die Bildung des von *Norman* gefundenen primären Alkohols (a) erklären<sup>[18]</sup>; ein freies Carbeniumion würde dagegen unter vollständiger Umlagerung zum sekundären Alkohol (b) führen.



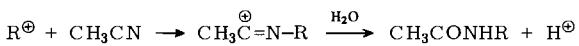
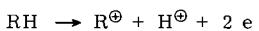
Ein weiteres Beispiel für eine Aminoxid-Oxidation ist die Photolyse von Pyridin-N-oxid in Gegenwart von Cyclohexan<sup>[19]</sup>. Interessanterweise wird Cyclohexan zuerst dehydriert und dann erst epoxidiert.



Es wurden Parallelen zwischen diesen Radikal/Carbokation-Oxidationen und enzymatischen Oxidationen gezogen; *Hamilton* veröffentlichte eine ausgezeichnete Übersicht zu diesem Thema<sup>[20]</sup>.

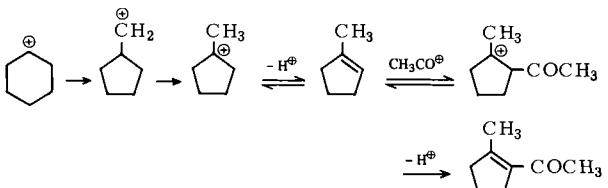
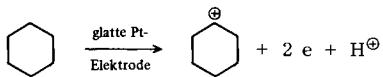
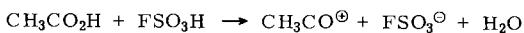
## 1.7. Elektrochemische Oxidationen

In den letzten Jahren ist eine neue Möglichkeit für die Untersuchung der Oxidation von Alkanen entwickelt worden – die elektrochemische Oxidation –, die sich rasch als potentiell brauchbare Synthesemethode erwiesen hat. *Fleischmann* und *Pletcher* fanden, daß sich durch Ersatz der üblichen Leitsalze durch Tetrafluoroborate oder Hexafluorophosphate der elektrochemische Potentialbereich in Acetonitril erweitern läßt; an der anodischen Grenze ermöglicht dies die Untersuchung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit schwachen (z. B. tertiären) C–H-Bindungen<sup>[21]</sup>. Sie schlugen folgenden Reaktionsverlauf vor:



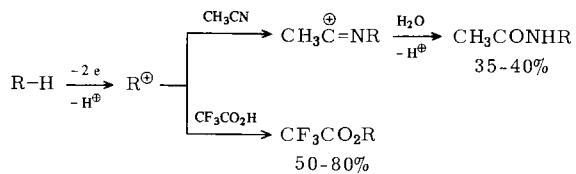
Die Verwendung von Fluoroschwefelsäure als Lösungsmittel erweiterte die Gruppe der C–H-Bindungen, die oxidiert werden konnten<sup>[22]</sup>. In einer 1 M Lösung von Fluoroschwefelsäure in Essigsäure ließen sich an einer glatten Platinanode Alkane mit mehr als vier Kohlenstoffatomen oxidieren. Bei dieser Reaktion entstanden  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone mit zwei zusätzlichen Kohlenstoffatomen (aus der Essigsäure). Aus Cyclohexan wurde Methyl(2-methyl-1-cyclopentenyl)keton in 30 % Ausbeute erhalten (Schema 3).

Schema 3

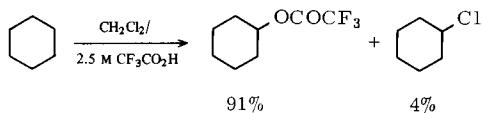


Später wurde gezeigt, daß bei Verwendung geringerer Mengen an Base (Essigsäure wird leicht protoniert und ist daher in  $\text{FSO}_3\text{H}$  eine starke Base) die anodische Oxidation von Butan, Propan und Ethan gelingt<sup>[23]</sup>. In stärker aciden Lösungen gehen die Alkane jedoch spontane Reaktionen ein und bilden die gleichen Produkte wie bei den Elektrodenreaktionen, sofern Acetylkatonen in der Lösung vorliegen. Es wurde vorgeschlagen, daß zunächst durch Protonolyse Carbeniumionen entstehen. Eine Alternative wäre natürlich eine elektrophile Insertion des Acetylkatons in eine C—H- $\sigma$ -Bindung.

Die elektrochemische Oxidation der *n*-Alkane Pentan bis Octan gelang an einer glatten Platinanode in Acetonitril oder Trifluoressigsäure mit einem Tetraalkylammonium-tetrafluoroborat als Leitsalz<sup>[24]</sup>. Die angegebenen Reaktionsfolgen wurden realisiert.



Interessanterweise ergab Cyclohexan in Trifluoressigsäure Cyclohexyltrifluoracetat, während in  $\text{FSO}_3\text{H}$  (Schema 3) ein Ringvergungungsprodukt entstand. *Fritz* und *Würminghausen*<sup>[25]</sup> erhielten ebenfalls einen Cyclohexylester.



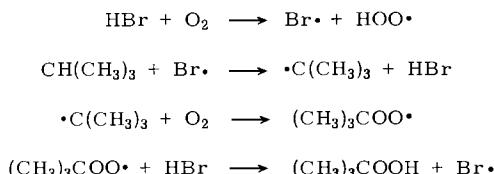
Weiterhin fanden diese Bearbeiter, daß die Isomerenverteilung bei der elektrochemischen Oxidation von *n*-Decan in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ -Lösung die berechneten Reaktivitätsunterschiede der Methylengruppen widerspiegeln, was auf die Beteiligung freier Carbokationen hinweist<sup>[25]</sup>.

Die bisher durchgeführten Studien scheinen anzudeuten, daß die elektrochemische Oxidation von Alkanen als präparative Methode eine interessante Zukunft hat.

## 1.8. Autoxidationen

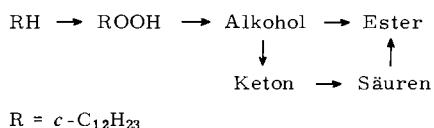
Die Reaktion von Alkanen mit molekularem Sauerstoff wurde eingehend studiert<sup>[26]</sup>. Eine repräsentative Reaktion dieses Typs ist die Autoxidation von Isobutan in Gegenwart von Bromwasserstoff bei 158°C, wobei Di-*tert*-butylperoxid als Hauptprodukt neben *tert*-Butylalkohol und Isobutyraldehyd entsteht. Hohe Ausbeuten an *tert*-Butylhydroperoxid (75%) konnten ebenfalls erhalten werden<sup>[27]</sup>. Es wurde der in Schema 4 gezeigte Mechanismus vorgeschlagen.

Schema 4



Für Cyclododecan wurde der in Schema 5 dargestellte Cyclus durch kinetische Studien nachgewiesen<sup>[28]</sup>.

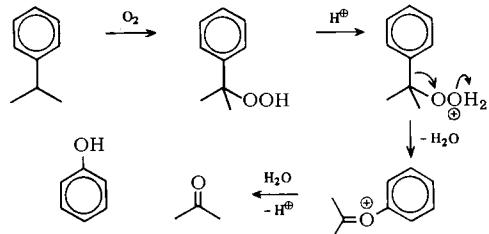
Schema 5



$\text{R} = c\text{-C}_{12}\text{H}_{23}$

Das wichtigste Beispiel dieses Reaktionstyps ist die Oxidation von Cumol zum Hydroperoxid. Diese von *Hock* und *Lang*<sup>[29]</sup> entdeckte Reaktion bildet die Grundlage der technischen Herstellung von Phenol und Aceton durch säurekatalysierte Zersetzung des Hydroperoxids (Schema 6). Wie erwartet hat die technische Bedeutung dieser Reaktion viele Untersuchungen stimuliert, um die Effektivität des Gesamtprozesses zu verbessern. Ein Großteil dieser Arbeiten ist in der Patentliteratur beschrieben; einige dieser Entwicklungen hat *Hock* in einer Übersicht diskutiert<sup>[30]</sup>.

Schema 6



Das intermediäre Dimethylphenyl-carboniumion konnte kürzlich NMR-spektroskopisch charakterisiert werden<sup>[31]</sup>. Es ließ sich durch Behandeln von Cumylperoxyacetat mit Magischer Säure in  $\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  darstellen.

Weitere wichtige Beispiele technisch durchgeföhrter Autoxidationen sind die Oxidation von *p*-Xylol zu Terephthsäure, einem Zwischenprodukt der Terylensynthese<sup>[32]</sup>, und die Oxidation von Cyclohexan<sup>[33]</sup> zu einem Gemisch von Cyclohexanol und Cyclohexanon. Dieses Gemisch wird mit Salpetersäure zu Adipinsäure oxidiert, die für die Nylonherstellung gebraucht wird.

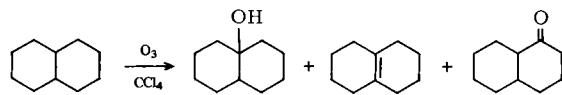
Ein Hauptproblem bei der Autoxidation (und allen anderen Oxidationen) der Alkane ist die Tatsache, daß die primären Oxidationsprodukte – Alkohole, Ketone usw. –, häufig leichter oxidiert werden als die Alkane selbst. Dieses Problem wurde durch Borsäurezusätze entschärft, die die Alkoholbildung begünstigen. *Illingworth* und *Lester*<sup>[34]</sup> entdeckten, daß *n*-Dodecan bei Zusatz von Borsäure bei 15 % Umsatz ein Alkohol/Keton-Verhältnis von 9:1 ergibt; ohne Borsäure beträgt es 1:1. Die Autoren nehmen an, daß die Hydroperoxide durch die Borsäure abgefangen und die Zwischenstufen in *sec*-Alkylborate umgewandelt werden.

Wie bei vielen wichtigen technischen Prozessen hinkt auch bei der Autoxidation das Verständnis der mechanistischen Aspekte hinter der wirtschaftlichen Nutzung her. Die Bemühungen, den Primärangriff von Sauerstoff auf langketige Kohlenwasserstoffe aufzuklären, illustrieren diesen Punkt. Die ersten Arbeiten legten nahe, daß die Oxidation am Kettenende erfolgt<sup>[35]</sup>, während später vermutet wurde, daß *n*-Heptan bevorzugt in 2-Position angegriffen wird<sup>[36]</sup>. Aus Experimenten zur Oxidation von *n*-Decan schlossen *Leibnitz* et al.<sup>[37]</sup>, daß der Angriff entweder in 1- oder 3-Position stattfindet. Dieser ziemlich unsichere Wissensstand erhielt in den fünfziger Jahren eine bessere Grundlage<sup>[38]</sup>: Es wurde gezeigt, daß die Oxidation von *n*-Decan die isomeren 2-, 3-, 4- und 5-Decanole

in ungefähr äquimolaren Mengen ergibt, aber nur Spuren des 1-Decanols; demnach werden primär alle Stellen innerhalb der Kette angegriffen, die Enden aber praktisch nicht.

### 1.9. Ozon-Oxidationen

Die Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist seit langem zur Funktionalisierung angewendet und häufig zusammenfassend beschrieben worden. Im Gegensatz dazu wurde der Reaktion von Ozon mit gesättigten Kohlenwasserstoffen nur wenig Beachtung geschenkt. Frühe Arbeiten zeigten, daß Ozon mit Alkanen reagiert, doch waren die Aussichten auf synthetische Nutzbarkeit nicht ermutigend. Es wurde beispielsweise gefunden, daß *cis*-Decalin rascher reagiert als *trans*-Decalin und daß das *cis*-Isomer unter kontrollierten Bedingungen als Hauptprodukte 4a-Decalol, 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydronaphthalin und etwas 1-Decalon lieferte, während das *trans*-Isomer nur 4a-Decalol und 1-Decalon ergab. Außerdem entstanden große Mengen an nicht charakterisierten Produkten, wahrscheinlich Carbonsäuren<sup>[39]</sup>.



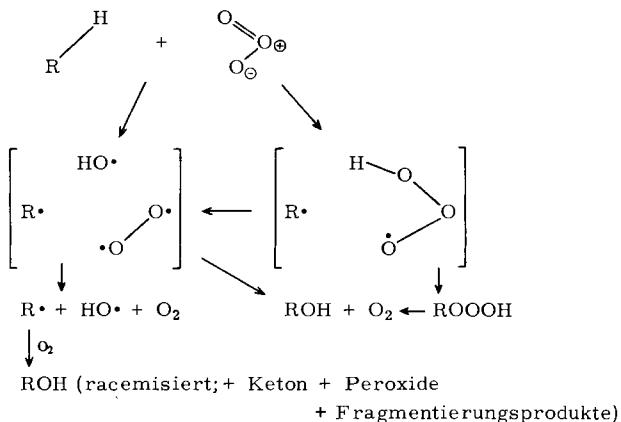
Seit dieser Arbeit von Durland und Adkins<sup>[39]</sup> wurden hauptsächlich die mechanistischen Aspekte der Ozonolyse von C—H-Bindungen untersucht. Schubert und Pease<sup>[40]</sup> studierten die Gasphasen-Ozonisierung von Methan, Propan, Butan und Isobutan und bestimmten die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung, die sich als abhängig von den Bindungsstärken der C—H-Bindungen erwiesen. Isobutan, mit einer tertiären C—H-Bindung, zeigte eine 14fache Geschwindigkeitszunahme und eine Abnahme der Aktivierungsenergie von 14.9 auf 10.3 kcal/mol gegenüber Methan, das ausschließlich primäre C—H-Bindungen besitzt. In späteren Arbeiten beobachtete jedoch die gleiche Arbeitsgruppe<sup>[41, 42]</sup>, daß zwischen den Aktivierungsenergien der Ozonisierung von Methan, Ethan und Propan keine Unterschiede bestehen und daß Ethan, das ausschließlich primäre C—H-Bindungen enthält, eine höhere Reaktivität zeigt als Propan mit zwei sekundären C—H-Bindungen.

Williamson und Cvetanovic<sup>[43]</sup> fanden, daß Alkane bei der Ozonolyse in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung eine ähnliche Reaktivität wie Benzol aufweisen; die Geschwindigkeitskonstanten sind mit denen der Gasphasenozonolyse vergleichbar.

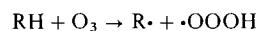
Hamilton et al.<sup>[44]</sup> leiteten aus der Ozonolyse von Isopentan in flüssiger Phase die relative Reaktivität von primären : sekundären : tertiären Wasserstoffatomen zu ungefähr 1 : 13 : 110 ab. Der Vergleich mit entsprechenden Werten für die Chromat-Oxidation (1 : 110 : 7000, siehe Abschnitt 1.1) legt nahe, daß der Übergangszustand der Alkan-Ozonisierung keinen starken Carbeniumionen-Charakter haben kann. Die Ozonisierung tertiärer C—H-Bindungen zu tertiären Alkoholen verlief allerdings unter 60–70 % Konfigurationserhaltung, was mit den üblichen Beobachtungen bei Radikal-Mechanismen nicht übereinstimmt. Deshalb wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, dessen einleitender Schritt eine Insertionsreaktion mit beträchtlichem Radikalcharakter im Übergangszustand ist. Die beobachtete Konfigurationsretention könnte

man über eine oder mehrere radikalische Zwischenstufen erklären, die sich im Solvenskäfig befinden (Schema 7).

Schema 7

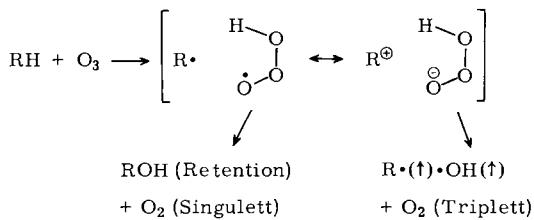


Aus den Bindungsenergien schätzte Benson<sup>[45]</sup> ab, daß die Reaktion

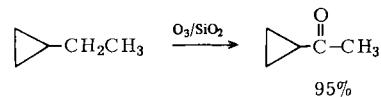


mit mindestens 20 kcal/mol endotherm ist, und folgerte, daß ein Ionenpaar-Mechanismus für die Alkan-Ozonolyse nicht ausgeschlossen werden kann. Hamilton<sup>[46]</sup> revidierte seinen mechanistischen Vorschlag und akzeptierte einen gewissen Grad an Ionencharakter im Übergangszustand (Schema 8).

Schema 8



Vor einiger Zeit berichteten Mazur et al.<sup>[47]</sup> über synthetisch brauchbare Ozonisierungen, die mit einer Trocken-Ozonisierungs-Methode gelangen. Dazu wurde das Alkan zunächst an Kieselgel adsorbiert und danach bei –78 °C ein Ozonstrom über das Bett geleitet, bis es mit Ozon gesättigt war<sup>[47]</sup>. Durch Aufwärmung auf Raumtemperatur und Elution des organischen Materials wurden fast quantitative Umsetzungen erreicht. Aus *cis*-Decalin sowie *cis*- und *trans*-1,4-Dimethylcyclohexan entstanden unter fast vollständiger Konfigurationserhaltung tertiäre Alkohole<sup>[48]</sup>. Die Trocken-Ozonisierungs-Technik ermöglicht die Oxidation von Alkylcyclopropanen in α-Stellung zur Cyclopropylgruppe<sup>[49]</sup>.



Die Selektivitäten, die bei Anwendung der Trocken-Ozonisierungs-Methode erreicht werden, machen sie zu einem vielversprechenden Werkzeug für weitere synthetische Arbeiten.

## 2. Supersäure-katalysierte Oxygenierungen

Die Entdeckung und Weiterentwicklung hochacider und schwach nucleophiler Lösungsmittel wie  $FSO_3H-SbF_5^-$

$\text{SO}_2^{[4]}$ ,  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ - $\text{SO}_2\text{ClF}^{[4]}$  und  $\text{HF-SbF}_5$ - $\text{SO}_2\text{ClF}$  ermöglichte die Synthese und Untersuchung einer großen Vielfalt von Carbokationen<sup>[50]</sup>. Außerdem wurde durch Verwendung obiger Lösungsmittelsysteme die Chemie der Alkane erheblich erweitert<sup>[50, 51]</sup>.

Im Zusammenhang mit diesen Studien fand man auch, daß die elektrophile Oxygenierung von Alkanen mit Ozon und Wasserstoffperoxid unter typisch elektrophilen Bedingungen in superaciden Medien leicht abläuft. Die Reaktionen, die oxyfunktionalisierte Produkte ergeben, lassen sich über einen elektrophilen Angriff durch protoniertes Ozon  $\text{HO}_3^+$  bzw. durch das Hydroperoxoniumion  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  erklären, die die  $\sigma$ -Bindungen der Alkane über pentakoordinierte Carboiniumionen angreifen. (Wir schlagen vor, zwischen konventionellen „Oxidationen“ und säurekatalysierten elektrophilen „Oxygenierungen“ zu unterscheiden.)

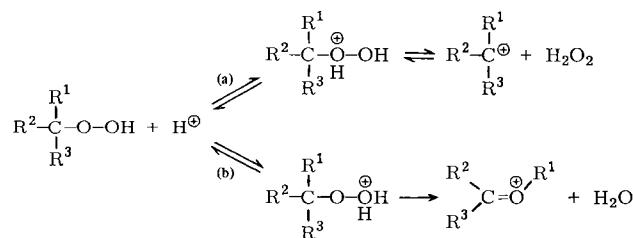
Die Erforschung der supersäurekatalysierten Oxygenierungsreaktionen wurde durch Untersuchungen der säureinduzierten Zersetzung einiger Peroxyverbindungen initiiert. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung des Reaktionsverlaufs und der Zwischenstufen ermöglichte die Aufklärung des Mechanismus der supersäureinduzierten elektrophilen Oxygenierung gesättigter Kohlenwasserstoffe und die Entwicklung direkter Oxygenierungsmethoden für Alkane.

## 2.1. Protonolytische Spaltung von Peroxyverbindungen

### 2.1.1. Hydroperoxide

In superaciden Medien sollten sich die Zwischenstufen direkt beobachten lassen, die bei der säureinduzierten Zersetzung von Hydroperoxiden auftreten. Daher wurden die Reaktionen einer Reihe von *tert*-Alkylhydroperoxiden mit Magischer Säure in  $\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung untersucht. Wie Schema 9 zeigt, kann die einleitende Protonierung an jedem der beiden Sauerstoffatome des Hydroperoxids stattfinden<sup>[52]</sup>.

Schema 9



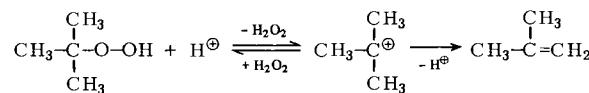
Eine Reaktion nach Weg (a) würde zu einem Gleichgewicht zwischen dem Hydroperoxid und dem Carbeniumion führen. Ein solches Gleichgewicht widerspricht jedoch den Ergebnissen kinetischer Studien der säureinduzierten Umlagerung einiger Aryl- und Alkylaryl-hydroperoxide<sup>[53]</sup>, die nach Weg (b) unter irreversibler Bildung der Carboxoniumionen verläuft. Die relative Wanderungsfähigkeit von R zeigt folgende Abstufung<sup>[54]</sup>:

Phenyl > Vinyl > Cyclopentyl > Propyl > Ethyl  $\gg$  Methyl Wasserstoff  $\approx$  Propyl

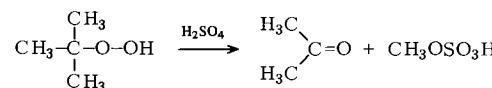
Die Untersuchungen an Hydroperoxiden konzentrierten sich auf *tert*-Butylhydroperoxid, da diese Verbindung im Han-

[\*]  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$  wird als „Magische Säure“ bezeichnet.

del erhältlich ist. Frühere Bearbeiter fanden, daß *tert*-Butylhydroperoxid bemerkenswert widerstandsfähig gegen Umlagerungen in Gegenwart von Säuren ist. Bei Behandlung mit Schwefel- oder Perchlorsäure in Essigsäure lagerte es sich nicht um, sondern zerfiel unter C—O-Spaltung (Weg (a) in Schema 9) in Isobuten und Wasserstoffperoxid<sup>[55]</sup>.

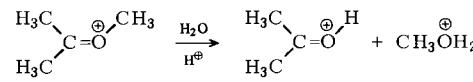


Andererseits verlief die Reaktion ausschließlich unter O—O-Spaltung (Weg (b) in Schema 9), als *tert*-Butylhydroperoxid bei  $-25^{\circ}\text{C}$  mit 90–98 % Schwefelsäure behandelt wurde<sup>[56]</sup>.



Diese Befunde weisen darauf hin, daß die Säurekonzentration den Reaktionsverlauf bestimmt<sup>[52]</sup>. Dementsprechend entstand bei der Umsetzung von *tert*-Butylhydroperoxid mit dem zweifachen Überschuß an Magischer Säure in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$  als Hauptprodukt das Dimethyl-methyl-carboxoniumion, das  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. Diese Reaktion ist im Einklang mit ausschließlicher O—O-Spaltung. Das aus dem Hydroperoxid freigesetzte Wasser verursachte jedoch eine gewisse Hydrolyse des Carboxoniumions, die zu geringen Mengen Aceton und Methanol führte (Schema 10).

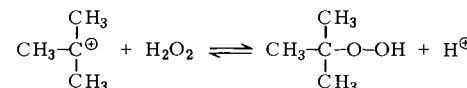
Schema 10



Behandelte man *tert*-Butylhydroperoxid mit einem fünffachen Überschuß an Magischer Säure, entstand wiederum durch O—O-Spaltung das Carboxoniumion als Hauptprodukt (85 %) (vgl. Schema 9, Weg (b)). Es wurden jedoch auch 15 % des Trimethylcarbeniumions gebildet – ein Hinweis darauf, daß ein Teil der Reaktion über C—O-Spaltung verläuft (vgl. Schema 9, Weg (a)).

Aus dem Auftreten beider Spaltprodukte im stärker aciden Medium wurde gefolgt, daß die Nucleophilie des freigesetzten Wasserstoffperoxids durch Protonierung verringert und somit die in Schema 11 formulierte Rückreaktion verhindert wird.

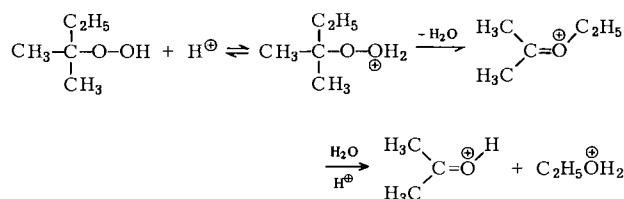
Schema 11



Der große Überschuß an Säure ist für eine effektive Protonierung des Wasserstoffperoxids erforderlich<sup>[57]</sup>.

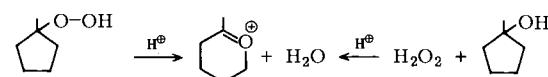
Bei der Behandlung von anderen *tert*-Alkylhydroperoxiden mit fünffachem Überschuß an Magischer Säure ließen sich keine Folgeprodukte der C—O-Spaltung nachweisen. Alle beobachtbaren Produkte sind durch O—O-Spaltung zu erklären, wie am Beispiel des *tert*-Pentylhydroperoxids dargestellt wird (Schema 12).

Schema 12



Die gleichen Ergebnisse erhielt man auch mit *in situ* erzeugtem Alkylhydroperoxid. So ergaben 1-Methyl-1-cyclopentanol und Wasserstoffperoxid bei Behandlung mit Magischer Säure das gleiche cyclische Carboxoniumion wie 1-Methylcyclopentylhydroperoxid (Schema 13).

Schema 13



Die NMR-Spektroskopie erwies sich als bequemste Methode zur Analyse solcher Carboxoniumionen.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Parameter typischer Carboxoniumionen finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Parameter einiger intermediärer Carboxoniumionen (in  $\text{SO}_2\text{ClF}$ , TMS ext.,  $-40^\circ\text{C}$ ).

| Struktur | $\delta(^{13}\text{C})$ |       |       |       |       |       |       |
|----------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|          | 1                       | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|          | 245.21                  | 68.81 | 32.2  | 27.01 |       |       |       |
|          | 243.13                  | 82.47 | 32.37 | 27.27 | 13.03 |       |       |
|          | 240.72                  | 95.09 | 32.68 | 26.72 | 20.76 |       |       |
|          | 247.92                  | 80.74 | 34.3  | 28.72 | 13.04 | 11.03 | 8.05  |
|          | 241.8                   | 84.63 | 37.73 | 30.17 | 20.46 | 14.72 |       |
|          | 248.61                  | 87.35 | 40.24 | 32.83 | 28.38 | 25.23 | 21.49 |
|          | 243.64                  | 81.57 | 39.86 | 25.27 | 12.05 | 5.25  |       |
|          | 246.57                  | 80.52 | 33.80 | 28.70 | 12.05 | 7.49  |       |

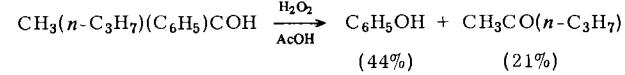
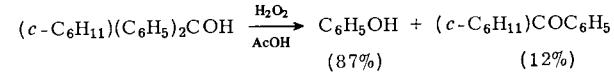
### 2.1.2. Arylalkyl-hydroperoxide

Die Reaktivität einiger  $\alpha$ -Arylalkylalkohole mit Wasserstoffperoxid in Magischer Säure wurde ebenfalls untersucht<sup>[58]</sup>. Kharasch hatte bereits 1950 gefunden, daß Wasserstoffperoxid/Essigsäure bei Arylalkylalkoholen auf der Stufe der Hydroperoxide eine Arylwanderung hervorruft<sup>[59]</sup> (Schema 14).

Zwischenstufen wurden bei dieser Studie nicht charakterisiert. Wasserstoffperoxid/Magische Säure erwies sich für Arylalkylalkohole als zu scharfes Reagens; es entstand nur polymeres Material. Der Ablauf der Reaktion konnte jedoch geklärt

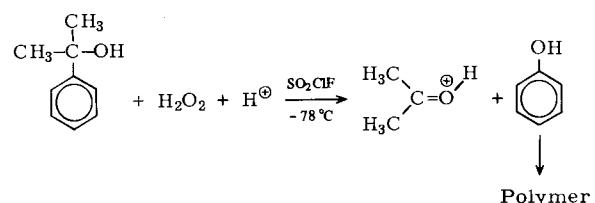
werden, wenn eines der Produkte im Reaktionsmedium stabil war. So wurde beispielsweise bei der Reaktion von Cumylalko-

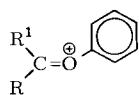
Schema 14



hol mit Wasserstoffperoxid/Magischer Säure (oder  $\text{FSO}_3\text{H}$ ) Aceton als Produkt nachgewiesen (Schema 15).

Schema 15



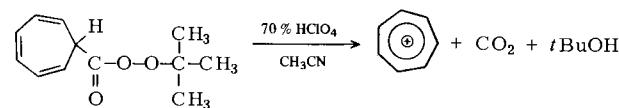
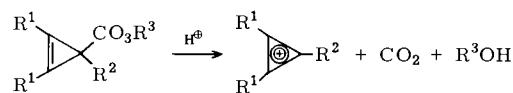


Diese Zwischenstufen sind jedoch aus Arylalkyl-peroxyestern zugänglich.

### 2.1.3. Peroxyester

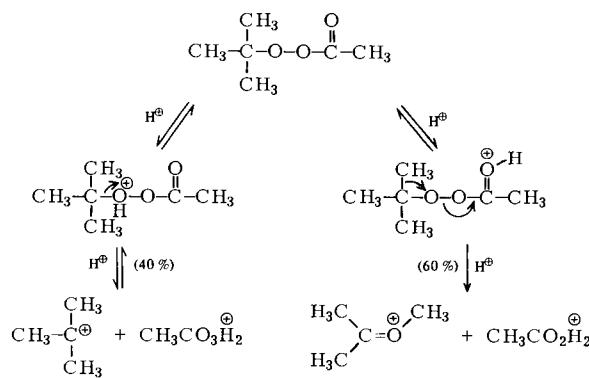
Die säureinduzierte Zersetzung einer Reihe von *tert*-Alkylperoxyacetaten wurde in superaciden Medien untersucht, um ein besseres Verständnis des Reaktionsmechanismus der in Abschnitt 2.1.2 diskutierten Umsetzungen durch Beobachtung der intermediären Carboxoniumionen zu gewinnen.

Die protonolytische Spaltung von Peroxyestern wurde bereits früher zur Darstellung stabiler Carbokationen benutzt. Zum Beispiel ergaben Cyclopropenperoxycarbonsäureester das entsprechende Cyclopropenyljumion, während das Tropyliumion aus Cycloheptatrienperoxycarbonsäureestern erhalten wurde<sup>[61]</sup>.

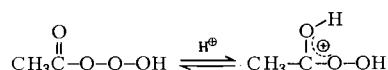


Neuere Arbeiten<sup>[31]</sup> zeigten, daß die Behandlung von einfachen Peroxyestern, wie *tert*-Butyl- oder *tert*-Pentylperoxyacetaten, mit Magischer Säure zu ähnlichen Ergebnissen führte wie die Umsetzung der entsprechenden Hydroperoxide. *tert*-Butylperoxyacetat reagierte mit einem fünfachen Überschuß an Magischer Säure in der in Schema 16 gezeigten Weise.

Schema 16



Wie beim *tert*-Butylhydroperoxid wurde sowohl O—O- als auch C—O-Spaltung beobachtet. Bei der Reaktion mit einem zweifachen Überschuß an Magischer Säure war wie erwartet nur die O—O-Spaltung nachweisbar. Die Bildung des Trimethylcarbeniumions im ersten Fall ist darauf zurückzuführen, daß die Nucleophilie der freigesetzten Peroxyessigsäure durch Protonierung herabgesetzt wird.

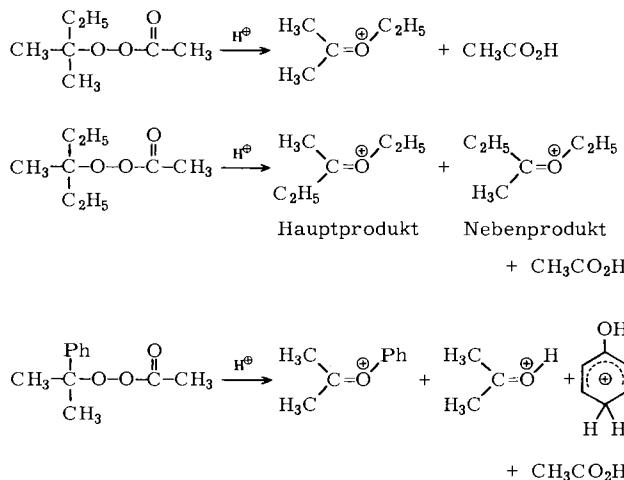


Diese Reaktion ist reversibel; beim Erwärmen des Reaktionsgemisches von  $-78$  auf  $-10^\circ\text{C}$  verschwand das *tert*-Bu-

tylkation vollständig, und nur die O—O-Spaltprodukte blieben zurück.

Beim Behandeln anderer *tert*-Alkylperoxyacetate mit einem fünffachen Überschuß an Magischer Säure wurden ausschließlich Folgeprodukte der O—O-Spaltung erhalten (Schema 17).

Schema 17

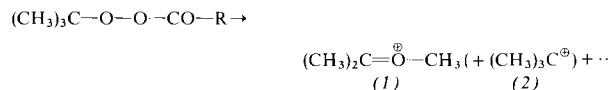


Die Stabilität des bei der C—O-Spaltung entstehenden Carbeniumions beeinflußt den Reaktionsverlauf nicht wesentlich. Dies zeigt sich darin, daß bei der Zersetzung von Cumylperoxyacetat nur O—O-Spaltprodukte beobachtet wurden. Hätte die Stabilität der Carbeniumionen einen entscheidenden Einfluß, dann sollte das Dimethylphenylcarbeniumion entstehen, da es stabiler ist als das Trimethylcarbeniumion<sup>[62]</sup>.

Es wurde gefolgert, daß Carbeniumionen nur dann als Zersetzungsprodukte von Peroxyestern auftreten, wenn die Protonierung der durch C—O-Spaltung gebildeten Peroxyessigsäure rascher verläuft als die Alkylwanderung, die auf die O—O-Spaltung folgt. Nur im Fall von *tert*-Butylperoxyacetat (d. h. bei Methylwanderung) lassen sich auch Carbeniumionen beobachten.

Bei der Reaktion von Cumylperoxyacetat mit Magischer Säure konnte das Dimethyl-phenyl-carboxoniumion direkt nachgewiesen werden. Seit langem wird dieses Ion für die wesentliche Zwischenstufe der technisch wichtigen Umwandlung von Cumylhydroperoxid in Aceton und Phenol gehalten<sup>[63]</sup>.

Tabelle 3. Produkte der Reaktion von *tert*-Butylperoxyestern mit Magischer Säure [a].

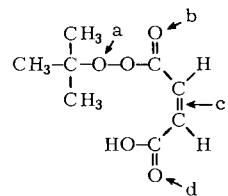


| Peroxyester<br>R              | % O—O-<br>Spaltung | % C—O-<br>Spaltung | Produkte                              |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------|
| CH <sub>3</sub>               | 60                 | 40                 | (1), (2), Essigsäure, Peressigsäure   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 85                 | 15                 | (1), (2), Benzoesäure, Perbenzoësäure |
| H                             | >95                | <5                 | (1), (2), Ameisensäure                |
| cis-CH=CH-COOH                | >95                | <5                 | (1), (2), Maleinsäure, Fumarsäure     |
| $\alpha$ -Pyridyl             | 100                | 0                  | (1), $\alpha$ -Picolinsäure           |

[a] Alle Reaktionen wurden mit fünffachem Überschuß an Magischer Säure in SO<sub>2</sub>ClF bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Versuche, Dimethyl-phenyl-carboxoniumionen bei der Umsetzung von Cumylhydroperoxid mit Supersäuren zu beobachten, schlugen fehl<sup>[58]</sup>. Es wurden nur protoniertes Aceton und Phenol gefunden, was die rasche Hydrolyse dieses Ions wider spiegelt.

Bei der Untersuchung einer Reihe von *tert*-Butylperoxyestern zeigte es sich, daß das Ausmaß an C—O-Spaltung vom pK<sub>a</sub>-Wert der Acylperoxy-Austrittsgruppe abhängt (vgl. pK<sub>a</sub>-Wert der Peroxyacyloxy-Austrittsgruppe abhängt (vgl. Tabelle 3). Außerdem wird es dadurch beeinflußt, ob außer den Peroxsauerstoffatomen noch weitere Angriffsmöglichkeiten für Protonen vorhanden sind, wie beispielsweise beim Monoperoxymaleinsäure-*tert*-butylester. Dort führt die Proto-



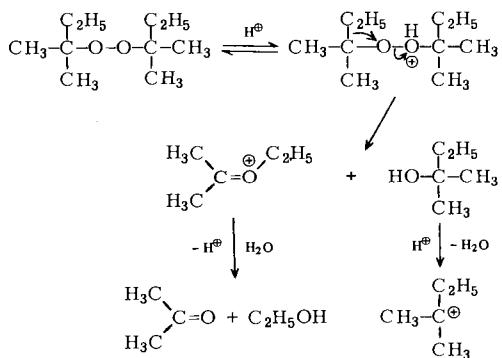
nierung bei a zu C—O-Spaltung, bei b, c und d zu O—O-Spaltung.

#### 2.1.4. Dialkylperoxide

Dialkylperoxide sind eine weitere Klasse von Peroxyverbindungen, die unter supersauren Bedingungen studiert wurden. Obwohl der homolytische Zerfall dieser Verbindungen eingehend untersucht worden ist<sup>[64]</sup>, waren bis vor kurzem fast keine Daten über ihr Verhalten in aciden Medien verfügbar.

Im Gegensatz zu den Hydroperoxiden ergaben Dialkylperoxide mit Magischer Säure<sup>[65]</sup> immer auch Alkylcarbeniumionen. Diese sind jedoch nicht auf eine C—O-Spaltung zurückzuführen, sondern entstehen aus den Alkoholen, den Produkten der O—O-Spaltung, durch Protonierung und Wasserspaltung. Ein Beispiel ist die Reaktion von Di-*tert*-pentylperoxid mit Magischer Säure (Schema 18).

Schema 18

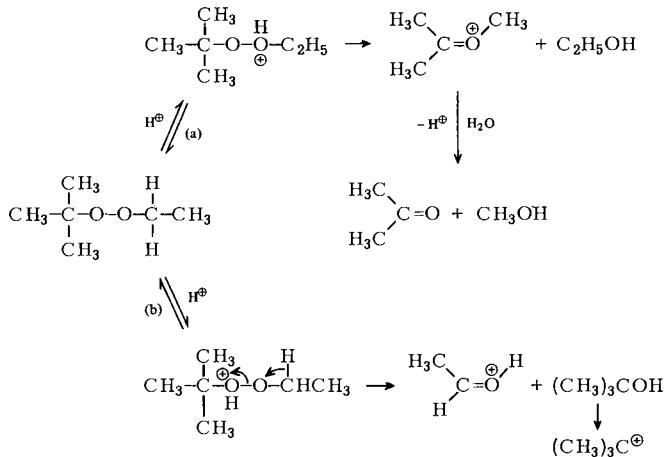


Analoge Ergebnisse erhielt man mit Di-*tert*-butylperoxid und Dicumylperoxid.

Dialkylperoxide können auch ungleiche Alkylgruppen tragen. Die beiden Sauerstoffatome befinden sich dann in verschiedener Umgebung. Die einleitende Protonierung wird nun durch die unterschiedliche sterische Abschirmung und/oder die unterschiedliche Basizität der beiden Sauerstoffatome beeinflußt.

Das in Schema 19 gezeigte Ergebnis der Reaktion von *tert*-Butyl-ethylperoxid ist etwas überraschend. Man könnte annehmen, daß der Reaktionsweg (b) bevorzugt ist, da Wasser-

Schema 19



stoff viel rascher wandert als Methyl. An Molekülmodellen erkennt man jedoch, daß der Sauerstoff neben der Ethylgruppe sterisch weniger abgeschirmt ist, so daß dieses Sauerstoffatom bevorzugt protoniert wird (Weg (a)).

#### 2.2. Baeyer-Villiger-Oxidation in starken Säuren

Die Baeyer-Villiger-Oxidation ist allgemein nicht auf Methylalkylketone anwendbar.

Hudlicky berichtete 1951 über die erste Baeyer-Villiger-Oxidation von Methylalkylketonen mit Wasserstoffperoxid in Flußsäure<sup>[66]</sup>. 1970 fanden Deno et al., daß bei der Umsetzung von einfachen aliphatischen Ketonen mit Lösungen von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in 50 % Schwefelsäure quantitative Ausbeuten an Baeyer-Villiger-Produkten erhalten werden<sup>[56]</sup>. In diesen Fällen wurde die Reaktion allgemein bei 10–40°C durchgeführt; die Produkte waren ausschließlich auf die Wanderung von Ethyl-, Propyl- oder höheren Alkylgruppen zurückzuführen und nicht auf Methylwanderung.

Danach entdeckte man, daß FSO<sub>3</sub>H-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein äußerst wirksames Reagens zur Oxidation von einfachen Methylketonen bei –40°C oder darunter ist<sup>[67]</sup>. Beispiele sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4. Baeyer-Villiger-Oxidation aliphatischer Ketone [a].

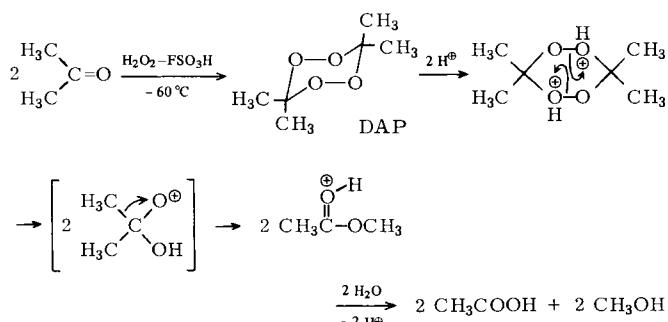
| Keton      | Produkt [b]   |
|------------|---|
| 2-Butanon  | CH <sub>3</sub> CO—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> [c]               |
| 2-Pentanon | CH <sub>3</sub> CO—OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> [c]               |
| 3-Pentanon | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO—OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     |
| 2-Hexanon  | CH <sub>3</sub> CO—OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> [d]               |
| 2-Heptanon | CH <sub>3</sub> CO—OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> [d]              |
| 4-Heptanon | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO—OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> [c] |

[a] Keton/FSO<sub>3</sub>H/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>ClF, –40°C. [b] <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Bei Keton:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:2 60 % Umsatz. [d] Bei Keton:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:5 quantitativer Umsatz.

Wegen der großen Schwierigkeit der Methylwanderung wurde vor diesen Untersuchungen keine Baeyer-Villiger-Oxidation von Aceton beobachtet. Mit FSO<sub>3</sub>H-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bildet jedoch sogar Aceton Baeyer-Villiger-Oxidationsprodukte<sup>[68]</sup>.

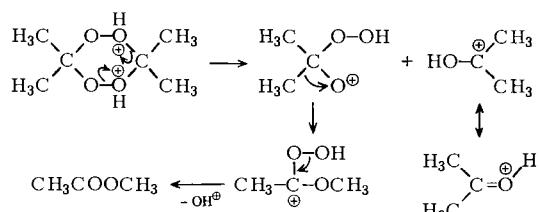
Bei –78°C setzt sich Aceton mit überschüssigem FSO<sub>3</sub>H-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht um. Erhöht man die Temperatur auf –60°C, zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Auftreten der axialen und äquatorialen Methylgruppen des dimeren Acetonperoxids (3,3,6,6-Tetramethyl-1,2,4,5-tetroxan, „DAP“). Bei –20°C war

Schema 20



die Umwandlung von Aceton in diese Verbindungen fast vollständig.

Schema 21



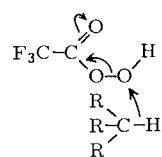
Die Bildung des dimeren Acetonperoxids wurde bestätigt, indem das Spektrum einer authentischen Probe (dargestellt nach Criegee<sup>[69]</sup> und nach Sanderson<sup>[70]</sup>) in starker Säure mit den Spektren der Reaktionsprodukte verglichen wurde.

Ließ man die Lösung bei Raumtemperatur stehen, entstanden die drei Baeyer-Villiger-Oxidationsprodukte Methylacetat, Methanol und Essigsäure (Schema 20) sowie Aceton (Schema 21).

### 2.3. Elektrophile Oxygenierung von Alkanen mit Wasserstoffperoxid in Supersäuren

Die früher publizierten Hydroxylierungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoffperoxid in saurer Lösung betrafen hauptsächlich  $\pi$ -Donor-Systeme wie aromatische Kohlenwasserstoffe<sup>[71]</sup> und Alkene<sup>[72]</sup>.

Alder und Whiting fanden als erste, daß die Reaktionen von Alkanen mit 85% Wasserstoffperoxid in Fluorwasserstoff/Bortrifluorid außerordentlich zerstörerisch und unselektiv verlaufen<sup>[71d]</sup>. Andererseits berichteten Frommer und Ullrich, daß die Hydroxylierung von Alkanen mit 85% Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Trifluoressigsäure bei 20°C die Alkohole ergibt<sup>[73]</sup>, und schlugen einen nichtionischen Übergangszustand vor. Deno et al. haben vor kurzem die Hydroxylierung von Alkanen mit 30% Wasserstoffperoxid in Trifluoressigsäure eingehend studiert. Dabei wurden gute Ausbeuten an Alkoholen ohne weitere Oxidation zu Ketonen erhalten.



Hamilton et al. beobachteten ebenfalls, daß die Oxidation von Cyclohexan und 1,2-Dimethylcyclohexan mit Peressigsäure die entsprechenden Alkohole ergibt<sup>[74]</sup>.

Wie oben erwähnt und auch von Alder und Whiting vorgeschlagen<sup>[71d]</sup>, sollte Wasserstoffperoxid in starken Säuren zum Hydroperoxoniumion ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ) protoniert werden. In Supersäuren ist zu erwarten, daß das Protonierungsgleichgewicht

weitgehend auf der Seite dieses Ions liegt; es dürfte reaktiv genug für die elektrophile Hydroxylierung der Einfachbindungen in Alkanen sein und somit elektrophile Reaktionen auslösen können wie etwa Wasserstoff/Deuterium-Austausch, Protonolyse<sup>[75]</sup>, Chlorierung (Chlorolyse)<sup>[76]</sup> und Nitrierung (Nitrolyse)<sup>[77]</sup>.

#### 2.3.1. Verzweigte Alkane

Beispiele für die Reaktionen verzweigter Alkane mit Wasserstoffperoxid in Magischer Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$ <sup>[68]</sup> sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Produkte der Reaktion verzweigter Alkane mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Magischer Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$  [a].

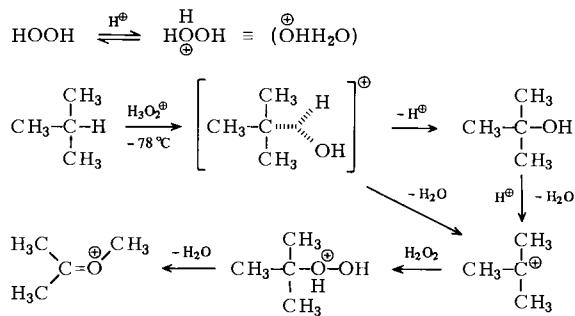
| Alkan   | Alkan<br>[mmol] | $\text{H}_2\text{O}_2$<br>[mmol] | Temp. [b]<br>[°C] | Hauptprodukte   |
|---|-----------------|----------------------------------|-------------------|---|
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 2               | 2                                | -78<br>→ -20      | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$  |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 2               | 4                                | -78<br>→ -20      | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$  |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 2               | 6                                | -78<br>→ -20      | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$  |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 2               | +20 [c]                          | -78<br>→ -20      | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$ (Spur),<br>DAP [d] (25 %),<br>$\text{CH}_3\text{OH}$ (50 %),<br>$\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$ (25 %) |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 2               | 3                                | -78<br>→ -20      | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ ,<br>$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}^+$  |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 2               | 6                                | -78<br>→ -20      | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$   |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 2               | 4                                | -78               | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$ (50 %),<br>$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{H}$ (50 %)  |
| $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 2               | 6                                | -40               | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$ (50 %),<br>DAP [d] (50 %)  |

[a] Alle Experimente wurden in einer Lösung von 1 ml Magischer Säure in 1 ml  $\text{SO}_2\text{ClF}$  durchgeführt. Die resultierenden Lösungen wurden in vorgekühlte NMR-Röhrchen übergeführt. [b] Temperatur der NMR-Meßzelle. [c] Das Verhältnis dieser Produkte läßt sich anhand der charakteristischen  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Methylgruppen (getrennte Singulets) bestimmen. [d] „Dimeres Acetonperoxid“, siehe Schema 20.

Da weder Wasserstoffperoxid noch Magische Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$  für sich allein unter den angewendeten Bedingungen zu irgendeiner Reaktion führen, muß man annehmen, daß die Reaktion über eine elektrophile Hydroxylierung verläuft. Protoniertes Wasserstoffperoxid schiebt sich in eine C—H-Bindung eines Alkans ein. Ein typischer Reaktionsweg ist in Schema 22 abgebildet. Die Reaktion verläuft im Übergangszustand über ein fünffach koordiniertes Hydroxycarboniumion, das in *tert*-Butylalkohol oder das *tert*-Butylkation zerfällt. Da pro mol Isobutan 2 mol Wasserstoffperoxid erforderlich sind, kann man folgern, daß der intermediäre Alkohol oder das Kation mit überschüssigem Wasserstoffperoxid zu *tert*-Butylhydroperoxid reagiert. Die supersäureinduzierte Umlagerung und Spaltung des Hydroperoxids führt sehr rasch zum Dimethyl-methyl-carboxoniumion (vgl. Schema 9).

Wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, indem man Isobutan durch eine Lösung von Magischer Säure und überschüssigem Wasserstoffperoxid leitete, so entstanden Methanol, Methylacetat, wenig Dimethyl-methyl-carboxoniumionen und „dimeres Acetonperoxid“. Diese Verbindungen

Schema 22



können als Hydrolyseprodukte der Carboxoniumionen und als Baeyer-Villiger-Oxidationsprodukte des Acetons erklärt werden.

Ebenfalls untersucht wurden die Reaktionen von Alkanen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Säuren, die weniger stark sind als Magische Säure, z. B. FSO<sub>3</sub>H, HF und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %). Diese Ergebnisse sind in den Tabellen 6, 7 bzw. 8 zusammengefaßt.

Bei Verwendung von FSO<sub>3</sub>H erhielt man fast die gleichen Produkte wie in Magischer Säure. Unter sonst gleichen Bedin-

gungen beobachtete man in FSO<sub>3</sub>H jedoch einen geringeren Umsatz der Alkane sowie eine verstärkte Bildung von Hydrolyseprodukten der Carboxoniumionen oder Ester. Dies ist auf die verminderte Acidität von FSO<sub>3</sub>H (im Vergleich zu Magischer Säure) und die dadurch erhöhte Nucleophilie des Wassers zurückzuführen (der Anteil an nicht protoniertem Wasser im Gleichgewicht neben dem Hydroniumion steigt).

Wie zu erwarten, verstärken sich diese Unterschiede beim Arbeiten in Gegenwart von Fluorwasserstoff oder Schwefelsäure. In diesen Fällen waren mindestens -40 °C bzw. -10 °C erforderlich, um die Reaktionen von Alkanen mit Wasserstoffperoxid zu induzieren. Das Verhältnis der Reaktionsprodukte läßt sich dabei durch kleine ganze Zahlen ausdrücken. So lieferte Isobutan in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei -10 °C oder Raumtemperatur Methanol und Essigsäure im Molverhältnis ≈ 2:1, während Isopentan bei 40 °C Methanol, Ethanol und Essigsäure im Molverhältnis 1:1:1 ergab. Aus 2,2,3-Trimethylbutan entstanden unter den gleichen Reaktionsbedingungen Methanol und Essigsäure im Molverhältnis 3:2. In Flüssigkeiten fanden sich die gleichen Produkte, wodurch der gleiche Reaktionsverlauf wie in den anderen starken Säuren indiziert wird. Da Fluorwasserstoff keine Peroxysäuren bilden kann, legt diese Beobachtung nahe, daß die Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffper-

Tabelle 6. Produkte der Reaktion verzweigter Alkane mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in FSO<sub>3</sub>H-Lösung [a].

| Alkan   | Alkan<br>[mmol] | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>[mmol] | Temp. [b]<br>[°C] | Reaktions-<br>zeit [min]<br>[c] | Umsatz an<br>Alkan [%] | Produkte  |
|---|-----------------|---|-------------------|---------------------------------|------------------------|---|
| $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \quad \text{H} \end{array}$  | 2               | 4                                       | -78               | 30                              | 10                     | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (100 %)   |
|   | 2               | 4                                       | -10               | 30                              | 40                     | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (90 %), CH <sub>3</sub> OH (5 %), $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ (5 %)  |
|   | 2               | 4                                       | 20                | 180                             | 100                    | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (30 %), CH <sub>3</sub> OH (35 %), $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ (35 %)  |
|   | 2               | 6                                       | -78               | 30                              | 25                     | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (100 %)   |
|   | 2               | 6                                       | -40               | 20                              | 80                     | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (100 %)   |
|   | 2               | 6                                       | -20               | 60                              | 100                    | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (70 %), CH <sub>3</sub> OH (20 %), DAP [d] (10 %)   |
|   | 2               | 6                                       | 20                | 60                              | 100                    | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (10 %), CH <sub>3</sub> OH (35 %), DAP [d] (10 %), CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> (30 %), CH <sub>3</sub> COOH (15 %) |
|   | 2               | 10                                      | -78               | 30                              | 5                      | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (100 %)   |
|   | 2               | 10                                      | -60               | 30                              | 60                     | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (40 %), CH <sub>3</sub> OH (40 %), DAP [d] (20 %)   |
|   | 2               | 10                                      | -40               | 30                              | 100                    | CH <sub>3</sub> OH (70 %), DAP [d] (30 %)   |
| $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \quad \text{H} \end{array}$ [e]                                 | 2               | 20                                      | -78               | 30                              | Tr [g]                 | CH <sub>3</sub> OH (70 %), DAP [d] (30 %)   |
|   | 2               | 20                                      | -60               | 30                              | 10                     | CH <sub>3</sub> OH (70 %), DAP [d] (30 %)   |
|   | 2               | 20                                      | -40               | 30                              | 40                     | CH <sub>3</sub> OH (70 %), DAP [d] (30 %)   |
|   | 2               | 20                                      | 0                 | 60                              | 100                    | CH <sub>3</sub> OH (40 %), CH <sub>3</sub> COOH (20 %), CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> (30 %), DAP [d] (10 %)   |
|   | 2               | 4                                       | -78               | 30                              |                        | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ (100 %)  |
|   | 2               | 4                                       | -40               | 60                              |                        | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ (50 %), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (50 %)  |
| $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \quad \text{H} \end{array}$ [e]                        | 2               | 4                                       | 20                | 60                              |                        | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ (50 %), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (50 %)  |
|   | 2               | 6                                       | -78               | 30                              |                        | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ (70 %), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (20 %), DAP [d] (10 %)  |
|   | 2               | 6                                       | -60               | 30                              |                        | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ (25 %), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (50 %), DAP [d] (25 %)  |
|   | 2               | 6                                       | 20                | 60                              |                        | CH <sub>3</sub> OH (20 %), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (50 %), CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> (10 %), CH <sub>3</sub> COOH (20 %)  |
|   | 2               | 4                                       | -78               | 30                              |                        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> )= $\overset{\oplus}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [f]  |
|   | 2               | 4                                       | -40               | 30                              |                        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> [f]  |
| $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \quad \text{H} \end{array}$ [e] | 2               | 4                                       | -78               | 30                              |                        | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH [f]  |
|   | 2               | 4                                       | -40               | 30                              |                        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (50 %), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (50 %),   |
| $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \quad \text{H} \end{array}$ [e] | 2               | 6                                       | -40               | 30                              |                        | CH <sub>3</sub> OH (50 %), DAP [d] (50 %)   |

[a] Versuchsdurchführung und Analyse vgl. Tabelle 5. [b] Temperatur der NMR-Meßzelle. [c] Zeit, die die Probe bei der angegebenen Temperatur vor der Analyse aufbewahrt wurde. [d] „Dimeres Acetonperoxid“. [e] Wegen der komplexen Reaktionsmischung konnte der Umsatz nicht bestimmt werden. [f] Außerdem entstanden bisher nicht identifizierte Nebenprodukte. [g] Tr bedeutet Spuren.

Tabelle 7. Produkte der Reaktion verzweigter Alkane mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in HF-Lösung [a].

| Alkan | Alkan<br>[mmol] | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>[mmol] | Reaktions-<br>temp. [°C] | Reaktions-<br>zeit [min] | Umsatz [b]<br>an Alkan<br>[%] | Produkte   |
|-------|-----------------|---|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|--|
|       | 2               | 4                                       | -50                      | 60                       | ≈ 100                         | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O <sup>⊕</sup><br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O (50 %), CH <sub>3</sub> OH (50 %)<br>DAP [c] (50 %), CH <sub>3</sub> OH (50 %)   |
|       | 2               | 4                                       | -10                      | 30                       |                               | DAP [c] (10 %), CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> (20 %), CH <sub>3</sub> COOH (10 %), CH <sub>3</sub> OH (60 %)  |
|       | 2               | 6                                       | -40                      | 30                       |                               | DAP [c] (50 %), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (50 %)  |
|       | 2               | 6                                       | -20                      | 30                       |                               | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=O (20 %), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (50 %), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (30 %) |
|       | 2               | 6                                       | -10                      | 60                       | ≈ 100                         | CH <sub>3</sub> OH (50 %), CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> (25 %), CH <sub>3</sub> COOH (25 %)  |

[a] Versuchsdurchführung und Analyse vgl. Tabelle 5. [b] Wegen der schlechten Mischbarkeit der Alkane mit HF konnte der genaue Umsatz in den meisten Fällen nicht bestimmt werden. [c] „Dimeres Acetonperoxid“.

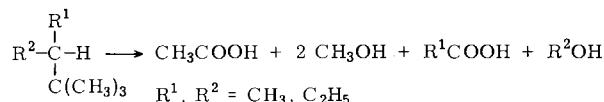
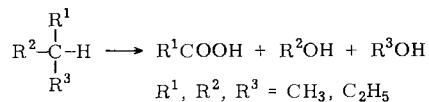
Tabelle 8. Produkte der Reaktion verzweigter Alkane mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung [a].

| Alkan | Alkan<br>[mmol] | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>[mmol] | Reaktions-<br>temp. [°C] | Reaktions-<br>zeit [min] | Umsatz an<br>Alkan [%] | Produkte   |
|-------|-----------------|---|--------------------------|--------------------------|------------------------|--|
|       | 100             | 10                                      | -20                      |                          | 0                      | —  |
|       | 100             | 10                                      | 0                        |                          | Tr [g]                 | CH <sub>3</sub> OH (70 %), CH <sub>3</sub> COOH [d] (30 %)   |
|       | 100             | 10                                      | 20                       |                          | 15 [c]                 | CH <sub>3</sub> OH (70 %), CH <sub>3</sub> COOH [d] (30 %)   |
|       | 2               | 4                                       | -10                      | 30                       | Tr [g]                 | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O (50 %), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (50 %)  |
|       | 2               | 6                                       | 0                        | 30                       | Tr [g]                 | CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> (50 %), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH [e, f] (50 %)  |
|       | 2               | 6                                       | 20                       | 30                       | ≈ 20                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH [e] (40 %), CH <sub>3</sub> OH (20 %), CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> (20 %), CH <sub>3</sub> COOH [f] (20 %) |
|       | 2               | 6                                       | 40                       | 10                       | ≈ 20                   | CH <sub>3</sub> OH (33 %), C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH [e] (33 %), CH <sub>3</sub> COOH [f] (33 %)  |
|       | 2               | 6                                       | 0                        | 60                       | ≈ 20                   | CH <sub>3</sub> OH (50 %), CH <sub>3</sub> COOH (30 %), (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COSO <sub>3</sub> H [f] (20 %)                             |
|       | 2               | 6                                       | 40                       | 60                       | ≈ 20                   | CH <sub>3</sub> OH (60 %), CH <sub>3</sub> COOH [d] (40 %)   |

[a] Versuchsdurchführung und Analyse vgl. Tabelle 5. [b] 0.1 mol Isobutan wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 ml/min durch die Säurelösung geleitet. [c] Bezogen auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. [d] Eine Spur *tert*-Butylsulfat wurde ebenfalls gefunden. [e] Zusammen mit Ethylsulfat. [f] Außerdem entstanden bisher nicht identifizierte Nebenprodukte. [g] Tr bedeutet Spuren.

oxid in starken Säuren tatsächlich über protoniertes Wasserstoffperoxid (H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) verlaufen können. In HF-SbF<sub>5</sub> und HF-BF<sub>3</sub> werden ähnliche Produkte wie in HF gebildet. Weiterhin sollte darauf hingewiesen werden, daß Magische Säure und Fluoroschwefelsäure bei tiefen Temperaturen lediglich Wasser protonieren, aber keine Hydrolyse bewirken. Von Wasserstoffperoxid sollte man keinesfalls die Bildung von Peroxysäuren (d. h. der Caroschen Säure) erwarten, da seine Nucleophilie tausendmal geringer ist als die des Wassers. Folglich ist das Hydroperoxoniumion H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> als das wirksame Hydroxylieungsreagens anzusehen. Seine direkte Beobachtung als statische Spezies (vergleichbar dem H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ion) in superaciden Systemen war nicht möglich; der Grund dafür ist ein rascher intramolekularer Wasserstoffaustausch oder ein Austausch mit dem Solvenssystem, in den wahrscheinlich diprotoniertes Wasserstoffperoxid H<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>2+</sup> einbezogen wird.

Die Produktverteilung, die sich bei der Reaktion von *tertiären* Alkanen mit Wasserstoffperoxid in supersauren Lösungen ergibt, kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:



### 2.3.2. Geradkettige Alkane

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei verzweigten Alkanen erhielt man aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen

Tabelle 9. Produkte der Reaktion geradkettiger Alkane mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Molverhältnis 1 : 6) in starken Säuren.

| Säure                                     | Alkan                         | Reaktions-<br>temp. [°C] | Hauptprodukte [a]   |
|---|-------------------------------|--------------------------|---|
| Magische<br>Säure                         | CH <sub>4</sub>               | 0, 20                    | CH <sub>3</sub> OH  |
| FSO <sub>3</sub> H                        | CH <sub>4</sub>               | 60                       | CH <sub>3</sub> OH  |
| Magische<br>Säure-<br>SO <sub>2</sub> ClF | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | -40                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  |
|   | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | -78                      | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH (40 %),<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O (60 %)                    |
|   | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | -40                      | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH (10 %),<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O (40 %),<br>DAP [b] (50 %) |
| FSO <sub>3</sub> H                        | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | -78                      | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH  |
|   | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | -60                      | DAP [b]   |
|   | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | -40                      | CH <sub>3</sub> OH (20 %),<br>CH <sub>3</sub> COOH (20 %),<br>CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> (60 %)       |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [c]        | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 0                        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH (50 %),<br>CH <sub>3</sub> COOH (30 %),<br>CH <sub>3</sub> OH (20 %)     |

[a] In den Systemen mit Magischer Säure beträgt der Umsatz fast 100 %, außer bei den Reaktionen von Methan und Ethan. In den anderen Systemen wurde nicht versucht, den Umsatz zu berechnen. [b] „Dimeres Acetonperoxid“. [c] 1 mol Propan wurde mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 ml/min durch die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung geleitet.

fen wie Ethan, Propan, Butan und sogar Methan verwandte Oxygenierungsprodukte<sup>[68]</sup> (Tabelle 9).

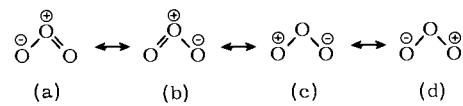
Methan ergab mit Wasserstoffperoxid-Magischer Säure oberhalb 0°C hauptsächlich Methanol. Ein ähnliches Ergebnis erhielt man mit Wasserstoffperoxid- $\text{FSO}_3\text{H}$  bei 60°C. Aus Ethan entstand mit Wasserstoffperoxid-Magischer Säure bei -40°C Ethanol.

Die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Propan fand unter milder Bedingungen als mit Methan und Ethan statt und lieferte Isopropylalkohol als primäres Oxidationsprodukt. Bei Temperaturerhöhung bildete sich daraus Aceton, das durch Wasserstoffperoxid weiter oxidiert wurde. Wie oben diskutiert, entstehen dabei „dimeres Acetonperoxid“, Methylacetat, Methanol und Essigsäure. Die verwandte Reaktion von Butan mit Wasserstoffperoxid in Magischer Säure bei -78°C lieferte *sec*-Butylalkohol, der bei Temperaturerhöhung in das Trimethylcarbeniumion überging. Wurde Wasserstoffperoxid im Überschuß eingesetzt, erhielt man das Dimethyl-methyl-carboxoniumion; wie bereits diskutiert, kann es aus dem *tert*-Butylkation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Zersetzung des intermediären *tert*-Butylhydroperoxids entstehen.

Aus diesen Produkten ergab sich die relative Reaktivität der Alkan-Einfachbindungen gegenüber  $\text{H}_3\text{O}^+$  zu  $\text{R}_3\text{C}-\text{H} > \text{R}_2\text{HC}-\text{H} > \text{RH}_2\text{C}-\text{H} > \text{C}-\text{C}$ . Eine ähnliche Reihenfolge beobachtete man bei der elektrophilen Insertion von protoniertem Ozon  $\text{HO}_3^+$  in die Einfachbindungen von Alkanen (siehe Abschnitt 2.4).

#### 2.4. Ozonolyse von Alkylcarbeniumionen<sup>[78]</sup>

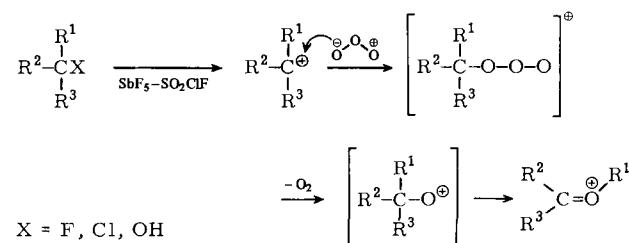
Bei den Untersuchungen der Oxyfunktionalisierung von Kohlenwasserstoffen in superaciden Medien wurde auch die Reaktion von Ozon mit Carbeniumionen studiert.



Da sich Ozon als Resonanzhybrid der kanonischen Grenzstrukturen (a)–(d) ansehen lässt<sup>[79]</sup>, kann man elektrophile, nucleophile und 1,3-dipolare Reaktionen erwarten. Der elektrophile Charakter von Ozon zeigt sich in seinen Reaktionen mit Alkenen, Alkinen, Arenen, Aminen, Sulfiden, Phosphanen usw.<sup>[80–84]</sup>. Für das nucleophile Verhalten von Ozon gibt es jedoch nicht so viele Beispiele<sup>[85]</sup>.

Wie Schema 23 zeigt, sollte bei der Reaktion von Ozon mit Carbeniumionen<sup>[86]</sup> der nucleophile Angriff zu einem intermediären Trioxid führen<sup>[87]</sup>. Danach sollte eine Alkylgruppe vom Kohlenstoff zum Sauerstoff wandern, wobei gleichzeitig ein Sauerstoffmolekül abgespalten wird. Dieser Prozeß ist mit der säurekatalysierten Umlagerung von Hydroperoxiden zu Carboxoniumionen vergleichbar.

Schema 23



Die Produkte der Umsetzung des *tert*-Butyl- und des Isopropylkations mit Ozon (in Sauerstoff) in Magischer Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei -78°C sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10. Produkte der Ozonolyse von Alkylcarbeniumionen bei -78°C.

| Carbeniumion                          | Umsatz [a]<br>an $\text{R}^\oplus$ [%] | Produktverteilung [a]   |
|---------------------------------------|--|---|
| $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\oplus$ [b]  | 55                                     | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (99 %),<br>$\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$ (Spur)                |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^\oplus$ [c] | 85                                     | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}$ (95 %),<br>$\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$ (5 %), $\text{CO}_2$ [d] |

[a] Bei allen Versuchen wurden äquimolare Mengen an  $\text{O}_3$  und  $\text{R}^\oplus$  verwendet. Der Umsatz des Ausgangsmaterials und die Produktverteilung wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. [b]  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}-\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung. [c]  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung. [d] Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigte die Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  in der Lösung an ( $\delta = 125$ ).

Es ist bemerkenswert, daß das Isopropylkation gegenüber Ozon reaktiver ist als das *tert*-Butylkation. Dies wurde durch Konkurrenzexperimente bestätigt, bei denen äquimolare Mengen beider Kationen ozonolysiert wurden. Demnach muß diese Reaktion auf die Nucleophilie des Ozons zurückzuführen sein, denn das Isopropylkation ist stärker elektrophil als das *tert*-Butylkation.

Bei der Reaktion bilden sich auch Oxidationsprodukte wie  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  und  $\text{CO}_2$ , die weder durch Reaktion von Ozon mit einem der Carbeniumionen noch aus den Carboxoniumionen oder deren Hydrolyseprodukten (Ketonen, Aldehyden und Alkoholen) entstanden sein können. Es wird als sicher angesehen, daß der beim Umlagerungsschritt freigesetzte Sauerstoff sich im reaktiven Singulettzustand befindet und als solcher für diese Oxidationsprodukte verantwortlich ist.

#### 2.5. Elektrophile Oxygenierung von Alkanen mit Ozon in Super-säuren

##### 2.5.1. Verzweigte Alkane<sup>[87]</sup>

Wurde ein mit 15% Ozon beladener Sauerstoffstrom durch eine auf -78°C gekühlte Lösung von Isobutan in  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$  geleitet, färbte sich die zunächst farblose Lösung sofort braun.  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigten die Bildung von Dimethyl-methyl-carboxoniumionen in 45% Ausbeute und von Spuren an Acetylumionen ( $\text{CH}_3\text{CO}^+$ )<sup>[88]</sup>.

Bei ähnlicher Behandlung von Isopentan, 2,3-Dimethylbutan und 2,2,3-Trimethylbutan entstanden in der Hauptsache die Carboxoniumionen (Tabelle 11).

Der erste Schritt der Ozonisierung von Alkanen soll einige Charakteristika einer Radikalreaktion und einige einer Insertionsreaktion haben<sup>[89]</sup>. Die Natur der in Schema 24 gezeigten primären Zwischenstufe ist jedoch noch nicht gesichert<sup>[90]</sup>.

Varkony, Pass und Mazur<sup>[47]</sup> schlugen die Bildung eines Ozon-Kohlenwasserstoff-Komplexes vor, der eine elektrophile Sauerstoff-Insertion in eine C—H-Bindung folgt. Dagegen halten Hellman und Hamilton<sup>[90]</sup> die Spezies (a) für die stärker beteiligte Form, da (a) ohne Schwierigkeiten eine O—O-Spaltung einginge und zu den beobachteten Produkten führe. Eine Beteiligung der Spezies (b), die das Trioxid ergäbe, wurde als unbedeutend angesehen, da Experimente von Whiting<sup>[91]</sup>

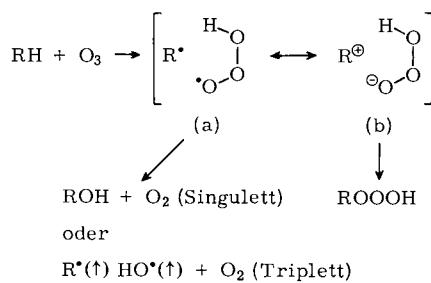
Tabelle 11. Produkte der Reaktion verzweigter Alkane mit Ozon in Magischer Säure-SO<sub>2</sub>ClF bei -78°C [a].

| Alkan | Hauptprodukte [b]  |
|-------|--|
|       | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O <sup>⊕</sup> CH <sub>3</sub>   |
|       | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O <sup>⊕</sup> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
|       | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O <sup>⊕</sup> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (60 %),<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O <sup>⊕</sup> OH (40 %) |
|       | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O <sup>⊕</sup> CH <sub>3</sub> (50 %),<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O <sup>⊕</sup> OH (50 %)                   |

[a] Bei allen Experimenten wurde ein 3- bis 4-molarer Überschuß an Ozon verwendet; dabei betrug der Umsatz an Alkanen fast 100 %. (Bei Verwendung äquimolarer Mengen an Ozon und Alkan wurden nur 45 % Isobutan und 40 % Isopentan umgesetzt.) [b] Die Produktverteilung wurde aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum berechnet. Die meisten Lösungen enthielten CO<sub>2</sub>. Die in der Tabelle aufgeführten Hauptprodukte machen 90–95 % der Gesamtmenge aus.

keinen Hinweis auf eine Trioxid-Zwischenstufe bei der Ozonolyse von Alkanen ergaben, während unter den gleichen Bedin-

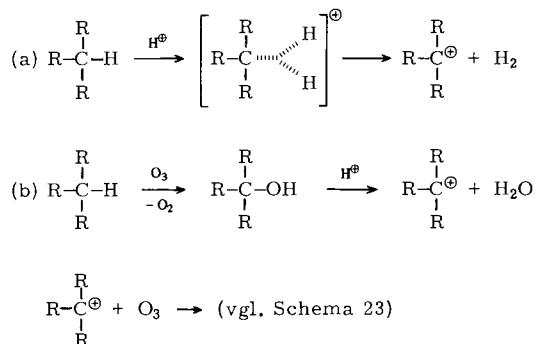
Schema 24



gungen das bei der Oxidation von Isopropylalkohol entstehende Trioxid ohne weiteres nachgewiesen werden konnte.

Wie Schema 25 zeigt, können Alkylcarbeniumionen in supersauren Lösungen durch Protonolyse von Alkanen gebildet<sup>[75]</sup> und anschließend von Ozon abgefangen werden (Weg (a)). Eine alternative Reaktionsfolge zur Bildung von Alkylcarbeniumionen wäre die Oxidation eines Alkan zu einem Alkohol, der dann protoniert und dehydratisiert wird (Weg (b)); über die Reaktion von Alkanen mit Ozon zu Alkoholen und Ketonen ist bereits mehrfach berichtet worden<sup>[90–92]</sup>. In beiden Fällen würden die intermediären Alkylcarbeniumionen dann eine nucleophile Reaktion mit Ozon eingehen (siehe Schema 23).

Schema 25



Die aus Isobutan und Isoalkanen erhaltenen Produkte sind mit beiden Reaktionswegen in Schema 25 vereinbar.

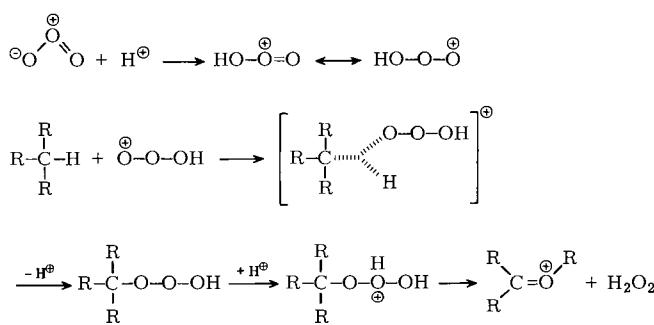
Es ist jedoch zu beachten, daß die Bildung des Dimethyl-methyl-carboxoniumions aus Isobutan wesentlich rascher erfolgt als dessen protonolytische Spaltung zum Trimethylcarbeniumion in Abwesenheit von Ozon. So zeigte eine Lösung von Isobutan in überschüssiger Magischer Säure-SO<sub>2</sub>ClF nach fünfstündigem Stehen bei -78°C nur Spuren des Trimethylcarbeniumions. Durchleiten eines Sauerstoffstroms – zehnmal länger als bei den Ozonisierungsexperimenten – hatte keinen Effekt. Erst als Ozon in das System eingeführt wurde, fand eine rasche Reaktion statt.

Andererseits ergab *tert*-Butylalkohol in Magischer Säure-SO<sub>2</sub>ClF-Lösung bei -78°C rasch und quantitativ das Trimethylcarbeniumion; in Gegenwart von Ozon bildete sich unter diesen Bedingungen das Dimethyl-methyl-carboxoniumion.

Obwohl Isobutan bei Behandlung mit Ozon bei diesen tiefen Temperaturen in Abwesenheit von Magischer Säure nicht oxidiert wurde, war es nicht möglich zu entscheiden, ob die Bildung intermediärer Oxidationsprodukte (z. B. Alkohole) bei der Ozonisierung von Alkanen in Magischer Säure eine Rolle spielt. Es gibt keinen experimentellen Beweis dafür, daß die Alkane bei Reaktionen, die über intermediäre Carbeniumionen verlaufen, zuerst zu Alkoholen oxidiert werden müssen. Man fand in der Tat, daß diese Oxidation in den untersuchten sauren Lösungen äußerst langsam abläuft.

Als alternativen Reaktionsmechanismus kann man einen elektrophilen Angriff von protoniertem Ozon auf Alkanen unter Sauerstoff-Insertion in die betreffenden σ-Bindungen in Betracht ziehen (Schema 26).

Schema 26

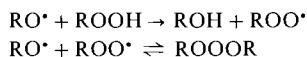


Wegen der starken Polarisierbarkeit<sup>[79, 93]</sup> von Ozon ist zu erwarten, daß es in Supersäuren rasch protoniert wird, analog der Alkylierung durch Alkylcarbeniumionen. Protoniertes Ozon O<sub>3</sub>H<sup>+</sup> sollte eine viel höhere Affinität zu σ-Donor-Einfachbindungen in Alkanen aufweisen als neutrales Ozon. Es ist somit zu erwarten, daß protoniertes Ozon die Ozonolyse von Alkanen in ähnlicher Weise einleitet wie Nitroniumionen NO<sub>2</sub><sup>+</sup> die Nitrolyse<sup>[77]</sup>, Chloroniumionen Cl<sup>+</sup> die Chlorolyse<sup>[76]</sup> oder Supersäuren die allgemeiner untersuchte Protonolyse<sup>[75]</sup>.

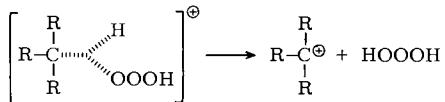
Versuche, protoniertes Ozon <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch direkt nachzuweisen, waren wegen des Wasserstoffaustausches und der Schwierigkeit, zwischen den chemischen Verschiebungen von HO<sub>3</sub><sup>+</sup> und H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> zu unterscheiden, nicht schlüssig.

Alkylhydrotrioxide sind als Zwischenstufen der Zersetzung von *tert*-Alkylhydroperoxiden mit Bleitetraacetat<sup>[94]</sup> und der Ozonisierung von Ethern<sup>[95]</sup>, Aldehyden<sup>[96]</sup> und Alkoholen<sup>[97]</sup> vorgeschlagen worden. Vor einiger Zeit isolierten Bartlett und Lahar<sup>[98]</sup> bei der Ozonolyse des *tert*-Butylhydroperoxids, des

Natriumsalzes dieser Verbindung und des Natriumsalzes von Cumylhydroperoxid kristalline, unterhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$  stabile Trioxide.



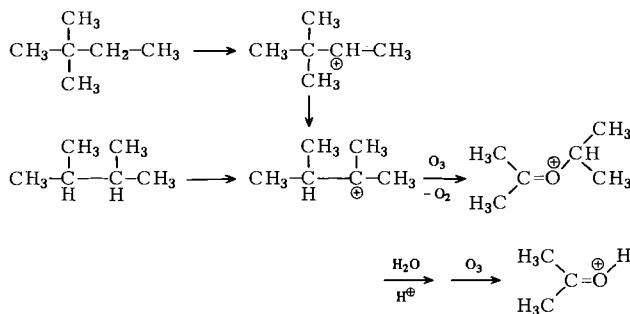
Eine andere Zerfallsweise des aktivierte Komplexes aus Schema 26 ergäbe ein Alkylcarbeniumion und Wasserstofftrioxid.



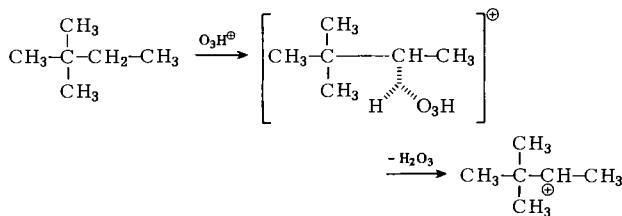
Trotz seiner extremen Instabilität wurde Wasserstofftrioxid nachgewiesen; es zerfällt in Wasser und Sauerstoff<sup>[99]</sup>.

Sowohl 2,2-Dimethylbutan als auch 2,3-Dimethylbutan ergaben bei Behandlung mit Ozon in Magischer Säure bei  $-78^{\circ}\text{C}$  als Hauptprodukte Dimethyl-isopropyl-carboxoniumionen und protoniertes Aceton im Verhältnis 3:2. Damit wird das intermediäre Auftreten von Alkylcarbeniumionen bei diesen Reaktionen bewiesen (Schema 27).

Schema 27



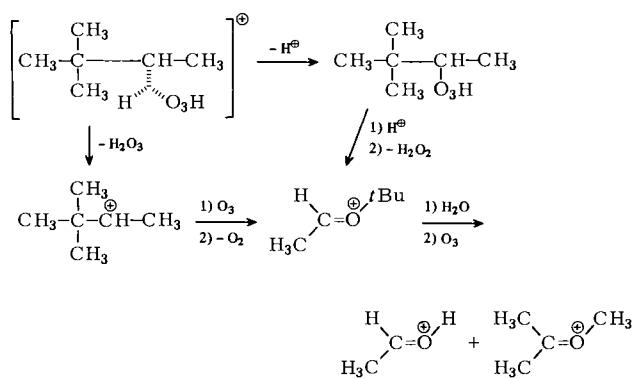
Das Methyl-*tert*-butylcarbeniumion kann durch Abspaltung von Wasserstofftrioxid aus dem pentakoordinierten Carbeniumion entstehen.



Isopropylalkohol, das erwartete Hydrolyseprodukt des Dimethyl-isopropyl-carboxoniumions, konnte bei keiner der Reaktionen nachgewiesen werden. Isopropylalkohol wird allerdings rasch ionisiert, wobei sich zunächst das Isopropylkation, das nachfolgend mit Ozon reagieren kann, und Aceton bildet. Ließ man nach der Ozonisierung die Temperatur von  $-78$  auf  $-20^{\circ}\text{C}$  ansteigen, konnte man das Entstehen von Aceton und das Verschwinden des Carboxoniumions beobachten. Die Menge an Isopropylalkohol war fast vernachlässigbar. Es ist somit anzunehmen, daß der aus dem Carboxoniumion gebildete Isopropylalkohol mit Wasserstoffperoxid oder -trioxid reagiert, welche ihrerseits nach Schema 26 bzw. aus protoniertem Ozon und einem Alkan entstehen.

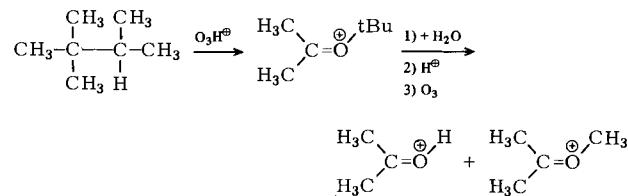
Bei der Umsetzung von 2,2-Dimethylbutan erhielt man zusätzlich noch etwas Acetaldehyd und Dimethyl-methyl-carboxoniumionen. Schema 28 zeigt, wie sie entstehen können.

Schema 28



2,2,3-Trimethylbutan lieferte protoniertes Aceton und Dimethyl-methyl-carboxoniumionen im Verhältnis 1:1 (Schema 29).

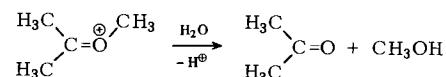
Schema 29



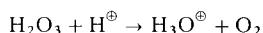
Die Carboxoniumzwischenstufe konnte unter den angewandten Bedingungen nicht nachgewiesen werden; sie ist sehr instabil und zerfällt in Aceton und das Dimethylmethoxy-carbeniumion.

Die beobachteten Reaktionen von Alkanen mit Ozon in superaciden Medien deuten auf einen elektrophilen Angriff von  $\text{HO}_3^{\cdot}$  auf die  $\sigma$ -Bindungen von Alkanen hin.

Um den Verlauf der Ozonisierungsreaktion über protoniertes Ozon zu untermauern, wurden die Reaktionen auch in Gegenwart von vergleichsweise schwächeren Säuren wie  $\text{HF-BF}_3$ ,  $\text{FSO}_3\text{H}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  studiert, und zwar unter Bedingungen, bei denen die Säuren für sich allein keines der untersuchten Alkane in Alkylcarbeniumionen überführen. Die Ozonolyse von Alkanen lieferte in diesen Säuren die gleichen Produkte wie in Magischer Säure (vgl. Tabelle 11). Folglich beweisen diese Ergebnisse, daß die Reaktionen über eine elektrophile Oxygenierung der Alkane durch  $\text{HO}_3^{\cdot}$  verlaufen. Bei der Reaktion von Isobutan mit Ozon bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in  $\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösungen dieser schwächeren Säuren war die Ausbeute am Dimethyl-methyl-carboxoniumion jedoch niedrig (5–10%). Ozon wird durch diese Säuren also weniger vollständig protoniert als durch Magische Säure. Ein weiterer Aspekt dieser Reaktion muß ebenfalls in Betracht gezogen werden: die Bildung von Methanol und Aceton, die durch Hydrolyse der intermediären Carboxoniumionen entstehen.



Da zu Beginn nur wenig Wasser im System vorhanden ist, muß es sich hier um während der Reaktion gebildetes Wasser handeln. Die Vorstufe des Wassers ist wahrscheinlich Wasserstofftrioxid<sup>[99]</sup>, das bei der Spaltung des pentakoordinierten Carbeniumions bei der Wasserstoff-Abstraktion entsteht.



Die Hydrolyse der Carboxoniumionen spielt bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in einer Lösung von Magischer Säure keine Rolle, da das entstehende Wasser durch Protonierung zu  $\text{H}_3\text{O}^+$  seine Nucleophilie verliert. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Hydrolyse jedoch zu, weil jetzt die Deprotonierung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  begünstigt wird.

### 2.5.2. Geradkettige Alkane

Unter den gleichen Ozonisierungsbedingungen (Magische Säure in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$ ) ergab Ethan protonierten Acetaldehyd als Hauptprodukt neben geringen Mengen Acetylumionen (Schema 30, Tabelle 12).

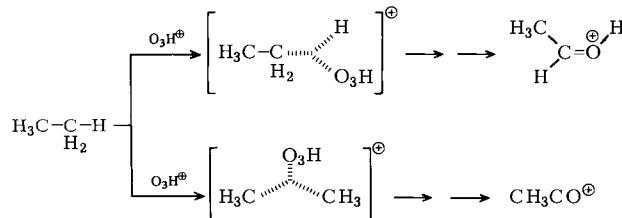
Tabelle 12. Produkte der Reaktion geradkettiger Alkane mit Ozon in Magischer Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$  [a].

| Alkan                     | Reaktions-temp. [ $^{\circ}\text{C}$ ] | Hauptprodukte [a]  |
|---------------------------|--|--|
| $\text{CH}_4$             | $-50$ [b]                              | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{H}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$   |
| $\text{C}_2\text{H}_6$    | $-78$                                  | $\text{CH}_3(\text{H})\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{H}$  |
| $\text{C}_3\text{H}_8$    | $-78$                                  | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{H}$  |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}$ | $-78$                                  | $\text{CH}_3(\text{H})\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{H}$          |
|                           | $20$ [b]                               | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$   |
| $\text{C}_5\text{H}_{12}$ | $-78$                                  | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{H}$                         |
|                           |  | $\text{C}_3\text{H}_7(\text{H})\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$ $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{H}$ |

[a] Vgl. Fußnoten [a] und [b] in Tabelle 11. (Bei Verwendung äquimolarer Mengen an Ozon und Alkan wurden nur rund 30 % Propan und Butan umgesetzt.) [b] Ein Gemisch von Alkan und Ozon in 4-molarem Überschüß wurde durch Magische Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$  geleitet. Für die Reaktionen bei Raumtemperatur wurde reine Magische Säure verwendet.

Propan lieferte zu 90 % protoniertes Aceton sowie wenig Acetylumionen. Abgesehen von den Acetylumionen könnten

Schema 30



sich diese Produkte auch von den durch Protonolyse entstandenen Alkylcarbeniumionen ableiten, die nucleophil von Ozon angegriffen werden.

Die Produktverteilung stimmt jedoch in beiden Fällen nicht mit der relativen Reaktivität der Einfachbindungen bei der Protonolyse von Alkanen überein, d. h.  $\text{R}_3\text{C}-\text{H} > \text{C}-\text{C} > \text{R}_2\text{HC}-\text{H} > \text{RH}_2\text{C}-\text{H}$ <sup>[75]</sup>. Falls zunächst Carbeniumionen gebildet werden, sollte aus Ethan (über das Methylkation) hauptsächlich protonierter Formaldehyd und aus Propan (über das Ethylkation) protonierter Acetaldehyd entstehen.

Die oben angegebene Reihenfolge der Reaktivität von Alkan-Einfachbindungen gegenüber Elektrophilen wird bei der Protonolyse<sup>[75]</sup>, Chlorolyse<sup>[76]</sup> und Nitrolyse<sup>[77]</sup> von Ethan und Propan gefunden. Wie früher bereits ausgeführt<sup>[75]</sup>, können jedoch zusätzliche Faktoren, z. B. sterische Hinderung, die relativen Reaktivitäten beeinflussen; man muß die Befunde daher auf das untersuchte System beschränken. Somit könnte

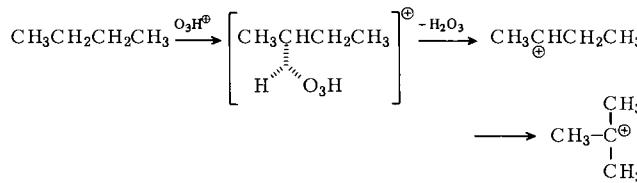
man erwarten, daß die relative Reaktivität der Alkan-Einfachbindungen gegenüber  $\text{HO}_3^{\oplus}$  (Ozonolyse) wegen der Größe des protonierten Ozons anders ist als gegenüber  $\text{H}^{\oplus}$  (Protonolyse). Die Ozonolyse könnte bevorzugt an den leichter zugänglichen Bindungen erfolgen, d. h. den C—H-Bindungen von Ethan und den sekundären C—H-Bindungen von Propan, und zu protoniertem Acetaldehyd bzw. Aceton führen.

Butan lieferte mit Ozon in Magischer Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$  protoniertes Methylethylketon und etwas weniger Methylethyl-carboxoniumionen neben kleineren Mengen an Dimethyl-methyl-carboxoniumionen und Acetylumionen.

Es sei auch hier darauf hingewiesen, daß die Alkylcarbeniumionen, die bei der Protonolyse von Butan zu erwarten sind, durch nucleophile Ozonisierung nicht Methylethylketon und Methylethyl-carboxoniumionen als Hauptprodukte liefern können, weil in Magischer Säure die Protonolyse von C—C-Bindungen gegenüber der von C—H-Bindungen bevorzugt ist. Man hätte zu erwarten, daß sich die Hauptprodukte durch Reaktion von Ozon mit dem sec-Butylkation bilden, welches durch Protonolyse von sekundären C—H-Bindungen in Butan oder aus sec-Butylalkohol, dem primären Oxidationsprodukt von Butan, entstehen kann. Bei Versuchen, das sec-Butylkation aus Butan oder 2-Butanol in Abwesenheit von Ozon unter den Reaktionsbedingungen ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) zu erhalten, entstand das Trimethylcarbeniumion; ausgehend von 2-Butanol wurde zusätzlich protonierter sec-Butylalkohol gefunden. Selbst wenn das primäre Oxidationsprodukt von Butan 2-Butanol wäre, würde es aus dem genannten Grund ausschließlich das Dimethyl-methyl-carboxoniumion liefern. Tatsächlich reagiert 2-Butanol unter ähnlichen Bedingungen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nicht mit Ozon, liefert jedoch das Dimethyl-methyl-carboxoniumion, wenn die Temperatur über  $-50^{\circ}\text{C}$  steigt.

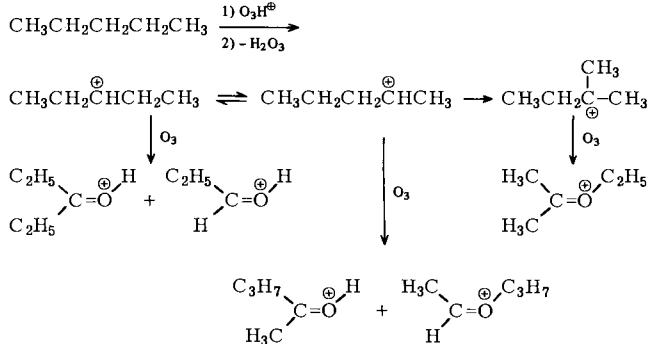
Die Oxygenierung sekundärer C—H-Bindungen von Butan durch  $\text{HO}_3^{\oplus}$ , die gegenüber der Reaktion mit C—C-Bindungen bevorzugt zu sein scheint, kann Methylethylketon und Methylethyl-carboxoniumionen als Hauptprodukte liefern. Es ist jedoch zu bemerken, daß Butan im Gegensatz zu Isobutan und anderen verzweigten Alkanen das in geringer Menge gefundene Dimethyl-methyl-carboxoniumion nur durch Skelettumlagerungen unter Methyl- und Wasserstoffwanderung liefern kann. Wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, war das Hauptprodukt tatsächlich das Dimethyl-methyl-carboxoniumion; dies deutet stark darauf hin, daß in diesem Fall vor der Reaktion mit Ozon ein Alkylcarbeniumion entsteht.

Diese Daten zeigen überzeugend, daß bei der Oxygenierung mit  $\text{HO}_3^{\oplus}$  aus dem intermediären Carboniumion Wasserstofftrioxid unter Bildung eines sec-Butylkations abgespalten wird, das sich zum Trimethylcarbeniumion umlagert.



Behandelte man Pentan in Magischer Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit Ozon, so entstand ein komplizierteres Produktgemisch mit dem Dimethyl-ethyl-carboxoniumion als einem der Hauptprodukte. Dieser Befund läßt erkennen, daß Skelettumlagerungen des linearen Systems bereits bei  $-78^{\circ}\text{C}$  von Bedeutung sind (Schema 31).

Schema 31



Brouwer und Oelderick<sup>[100]</sup> haben gefunden, daß die Isomerisierung vom sekundären zum tertiären Butylkation im Einklang mit den hier beschriebenen Resultaten viel langsamer als bei höheren Alkylkationen verläuft.

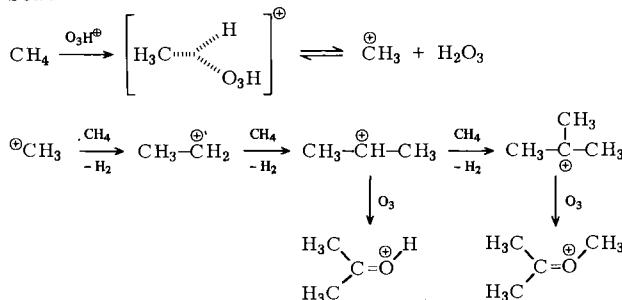
Das andere identifizierte Hauptprodukt der Reaktion war protoniertes Diethylketon, das durch direkten nucleophilen Angriff von Ozon auf das Diethylcarbeniumion oder durch elektrophile Insertion von  $\text{HO}_3^+$  in die entsprechende sekundäre C—H-Bindung im Pentan entstehen könnte.

Einen weiteren Anhaltspunkt für den einleitenden elektrophilen Angriff durch  $\text{HO}_3^+$  findet man bei der Reaktion von Methan mit Ozon in Magischer Säure.

Wenn ein äquimolares Gemisch von Methan und Ozon bei  $-50^\circ\text{C}$  durch Magische Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$  geleitet wird, entsteht als Hauptprodukt protoniertes Aceton (siehe Tabelle 12), während die Reaktion in reiner Magischer Säure bei Raumtemperatur bevorzugt das Dimethyl-methyl-carboxonium liefert. Formaldehyd konnte bei der NMR-spektroskopischen Produktanalyse nicht nachgewiesen werden.

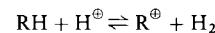
Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Reaktion fast ausschließlich eine nucleophile Oxygenierung der durch Methan-Oligokondensation gebildeten Alkylcarbeniumionen durch Ozon ist (Schema 32).

Schema 32



Vor einiger Zeit wurde gezeigt, daß Methan in Magischer Säure zu Ethan, Propan, Isobutan und höheren Alkanen oligomerisieren kann, wobei die entsprechenden Carbokationen durchlaufen werden<sup>[101]</sup>. Diese Reaktion findet jedoch generell erst oberhalb  $60^\circ\text{C}$  statt. Tatsächlich konnten nur Spuren an Trimethylcarbeniumionen nachgewiesen werden, nachdem Methan 48 Stunden bei  $-30^\circ\text{C}$  mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 ml/min durch eine 20% Lösung von Magischer Säure in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  geleitet worden war. Da in Gegenwart von Ozon unter gleichen Bedingungen in 6 Stunden beträchtliche Mengen an oxyfunktionalisierten Produkten entstanden waren, scheint die Bildung von Alkylcarbeniumionen unter diesen Bedingungen eine Folge des elektrophilen Angriffs von  $\text{HO}_3^+$  auf die C—H-Bindungen des Methans zu sein. Alternativ könnte man sich vorstellen, daß

sich die Carbeniumionen in Abwesenheit von Ozon wegen der ungünstigen Lage des Gleichgewichts



nur langsam bilden. Dieses Gleichgewicht scheint jedoch bei niedrigen Konzentrationen und Atmosphärendruck des Wasserstoffs keine größere Bedeutung zu haben.

### 2.5.3. Verhalten der aus Alkanen und Ozon gebildeten Peroxyverbindungen

Versuche, protoniertes Ozon  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch direkt zu beobachten, waren nicht schlüssig, weil die chemischen Verschiebungen von  $\text{HO}_3^+$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  nicht unterschieden werden konnten. Prinzipiell sollte jedoch eine Entscheidung zwischen der elektrophilen Insertion durch  $\text{HO}_3^+$  (Schema 19) und der nucleophilen Reaktion mit  $\text{O}_3$  (Schema 23 und 25) möglich sein, da im ersten Fall Wasserstoffperoxid gebildet werden sollte, während im zweiten Fall Sauerstoff als Spaltprodukt des intermediären Trioxids entstehen müßte. Wasserstoffperoxid ließ sich in der Lösung nach Abschluß der Reaktion nicht nachweisen. Es ist jedoch bekannt, daß Wasserstoffperoxid nicht nur ohne weiteres mit Ozon reagiert<sup>[102]</sup>, sondern auch mit Alkylcarbeniumionen und mit Alkanen in saurer Lösung (wie vorher diskutiert). Etwa bei der Reaktion von Alkanen mit Ozon in Magischer Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$  gebildetes Wasserstoffperoxid würde daher weiterreagieren. Bei einer genaueren Untersuchung<sup>[158]</sup> der Temperaturabhängigkeit der Reaktion geradkettiger Alkane mit Ozon in  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ -Lösung wurde die Bildung von Alkoholen beobachtet. Zum Beispiel entstand aus Propan bei  $-78^\circ\text{C}$  nahezu

Tabelle 13. Einfluß von Folgereaktionen [a] auf die Produktverteilung bei der Reaktion geradkettiger Alkane mit Ozon in Magischer Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$ .

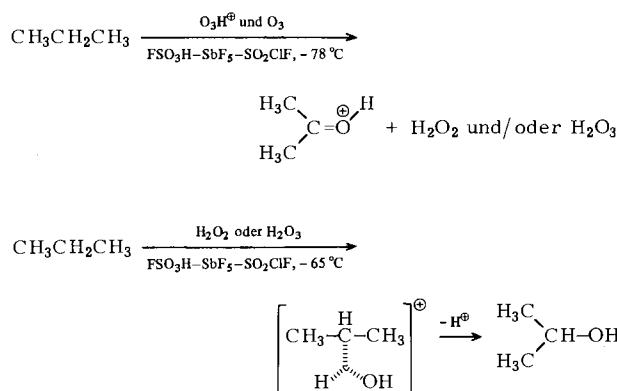
| Alkan                     | Temp. [b]<br>[°C] | Reaktionszeit [b]<br>[min] | Produktverteilung [%] [c]   |
|---------------------------|-------------------|----------------------------|---|
| $\text{C}_2\text{H}_6$    | $-78$             | 0                          | $\text{CH}_3(\text{H})\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} (\approx 95\%)$ [d]   |
| $\text{C}_2\text{H}_6$    | $-78$             | 120                        |   |
| $\text{C}_2\text{H}_6$    | $-40$             | 60                         | $\text{CH}_3(\text{H})\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} (90\%),$<br>$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2 (10\%)$   |
| $\text{C}_3\text{H}_8$    | $-78$             | 0                          | $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} (\approx 95\%)$ [d]   |
| $\text{C}_3\text{H}_8$    | $-78$             | 120                        | $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} (\approx 95\%)$   |
| $\text{C}_3\text{H}_8$    | $-65$             | 60                         | $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} (85\%),$<br>$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2 (15\%)$  |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}$ | $-78$             | 0                          | $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} (40\%),$<br>$\text{CH}_3(\text{H})\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{OC}_2\text{H}_5 (60\%)$ [d]  |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}$ | $-78$             | 120                        | $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} (40\%),$<br>$\text{CH}_3(\text{H})\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{OC}_2\text{H}_5 (60\%)$  |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}$ | $-65$             | 60                         | $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} (30\%),$<br>$\text{CH}_3(\text{H})\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{OC}_2\text{H}_5 (50\%),$<br>$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2 (20\%)$ [e] |

[a] Umgesetzt wurden äquimolare Mengen an Ozon und Alkan in Gegenwart eines 3fachen Überschusses an  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^\circ\text{C}$ . Der Umsatz an Propan und *n*-Butan betrug etwa 30–40 %. Dann wurde die Reaktionslösung bei der angegebenen Temperatur [b] gehalten. Ethan wurde im Gemisch mit der äquimolaren Menge Ozon bei  $-78^\circ\text{C}$  durch die Säurelösung geleitet. Danach wurde Ethan (ohne  $\text{O}_3/\text{O}_2$ ) bei der angegebenen Temperatur [b] durch die resultierende Lösung geleitet. [b] Temperatur und Zeittafel der Sekundärreaktionen. [c] Produktzuordnungen wie in Tabelle 5 beschrieben. [d]  $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  wurden in kleinen Mengen gefunden. [e]  $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}-\text{CH}_3$  wurde in kleiner Menge gefunden.

ausschließlich (protoniertes) Aceton bei 30 % Umsatz des Alkans. Erhöhte man danach die Temperatur in Abwesenheit von Ozon 2 Stunden lang auf  $-65^{\circ}\text{C}$ , so beobachtete man die Bildung von Isopropylalkohol. Ähnlich verhielt sich Ethan bei  $-40^{\circ}\text{C}$  und Butan bei  $-65^{\circ}\text{C}$  (Tabelle 13).

Diese Ergebnisse lassen sich nach Schema 33 erklären.

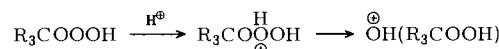
Schema 33



Andererseits lieferten tertiäre Alkane unter diesen Bedingungen keine Alkohole. Es ist jedoch zu bedenken, daß ein tertiärer Alkohol nach seiner Bildung in der Supersäure rasch zum Alkylcarbeniumion ionisiert, das mit Ozon oder überschüssigem Wasserstoffperoxid weiterreagiert. In der Tat lieferte *tert*-Butylalkohol in  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$  selbst bei  $-78^{\circ}\text{C}$  rasch und quantitativ Trimethylcarbeniumionen und bei Anwesenheit von Ozon oder Wasserstoffperoxid Dimethyl-methyl-carboxoniumionen.

Bei der elektrophilen Insertion von protoniertem Ozon in die C—H-Bindungen von Alkanen sollte nicht nur Wasserstoffperoxid gebildet werden, sondern auch andere Peroxyver-

bindungen wie Wasserstofftrioxid und Alkylhydrotrioxide. Diese Peroxyverbindungen sind ebenfalls als potentielle Hydroxylierungsmittel für Alkane in Betracht zu ziehen.



#### 2.5.4. Neoalkane

Wurde ein mit  $\approx 5\%$  Ozon beladener Sauerstoffstrom bei  $-78^{\circ}\text{C}$  durch eine Lösung von Neopentan in  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$  geleitet, zeigten die  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren die Bildung des Dimethyl-ethyl-carboxoniumions als Hauptprodukt neben Dimethyl-methyl-carboxoniumionen und (protoniertem) Neopentylalkohol. Die Umwandlung des Alkans betrug fast 100 %. Die unter verschiedenen Reaktionsbedingungen erhaltenen Ergebnisse und die Daten für 2,2,3,3-Tetramethylbutan sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. Schema 34 zeigt die möglichen Reaktionswege der Umsetzung von Neopentan mit Ozon in  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$ .

Der Reaktionsverlauf unter den Bedingungen, unter denen fast ausschließlich das Dimethyl-ethyl-carboxoniumion gebildet worden ist, läßt sich am besten durch den Reaktionsweg (a) erklären: Die Ozonolyse einer C—H-Bindung führt nach  $\text{H}_2\text{O}_3$ -Eliminierung aus dem Carbeniumionen-Übergangszustand zum Neopentylkation, das sich sofort zum *tert*-Pentylkation umlagert, welches von Ozon abgefangen wird.

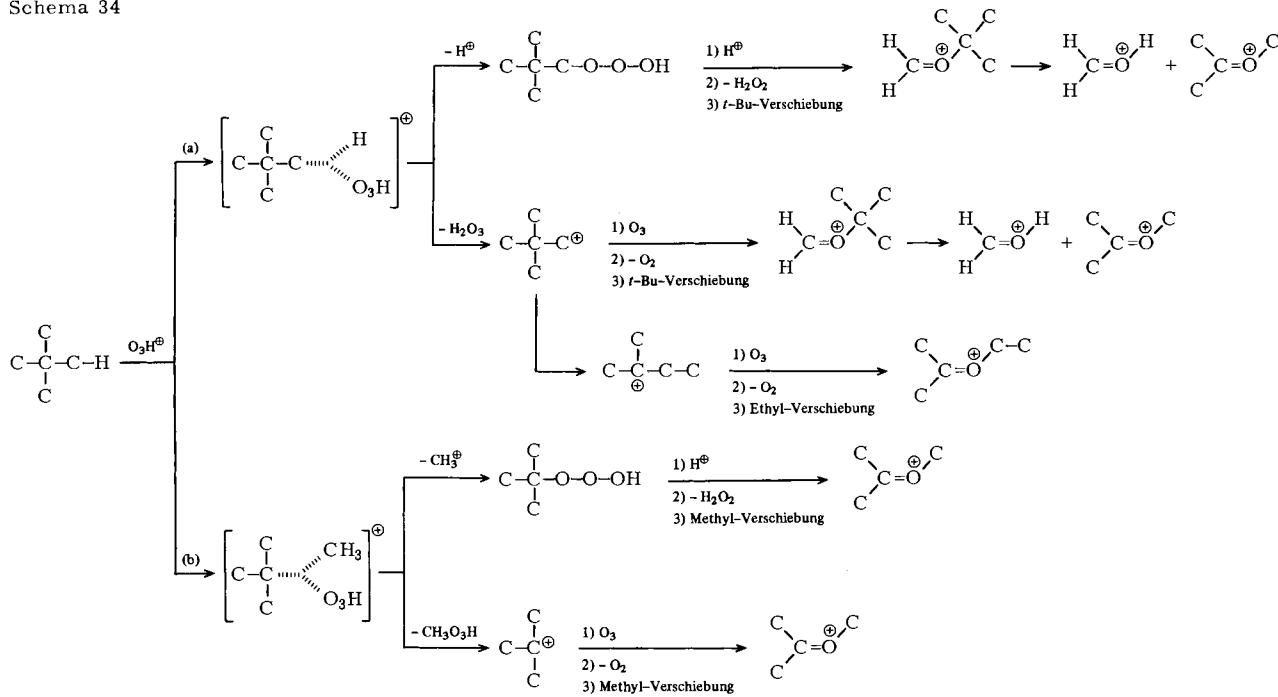
Es sei betont, daß die Protonolyse von Neopentan in  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  sehr langsam erfolgt und unberücksichtigt bleiben kann. Nach 5 Stunden bei  $-40^{\circ}\text{C}$  lassen sich in der Lösung keinerlei Alkylcarbeniumionen nachweisen. Erst nachdem Ozon in das System eingeführt wurde, fand unter diesen Bedingungen eine rasche Reaktion

Tabelle 14. Produkte der Reaktionen von Neoalkanen mit Ozon in Supersäuren [a].

| Alkan  | Säure   | Reaktions-temp. [ $^{\circ}\text{C}$ ] | Hauptprodukte   |
|--|---|--|---|
| $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$  | $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ | -78                                    | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ (95 %),<br>$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2$ (5 %)   |
| $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$  | $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ | -20                                    | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ (90 %),<br>$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (10 %)  |
| $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$  | $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$                       | 0                                      | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ (15 %),<br>$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (85 %)  |
| $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$  | $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$                       | +20                                    | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ (5 %),<br>$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (95 %)   |
| $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$  | $\text{HF-SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$                   | -78                                    | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ (25 %),<br>$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (75 %)  |
| $\begin{array}{c} \text{C} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$  | $\text{HF-SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$                   | -20                                    | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ (10 %),<br>$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (90 %)  |
| $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ | $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ | -78                                    | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (35 %),<br>$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}$ (35 %),<br>$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2$ (30 %) |
| $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ | $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ | -50                                    | $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{CH}_3$ (70 %),<br>$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}$ (30 %)  |

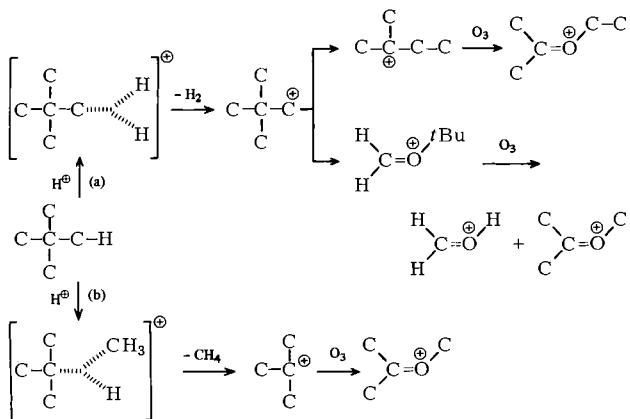
[a] Siehe Fußnoten [a] und [b] in Tabelle 11.

Schema 34



statt. Wenn jedoch oberhalb 0°C gearbeitet wird, überwiegt die Bildung von Dimethyl-methyl-carboxoniumionen. Unter diesen Bedingungen ist nach Schema 35 die Bildung von Alkylcarbeniumionen durch Protonolyse der σ-Bindungen von Neopentan bevorzugt. Die intermediären Carbeniumionen reagieren dann nucleophil mit Ozon zu den Carboxoniumionen.

Schema 35



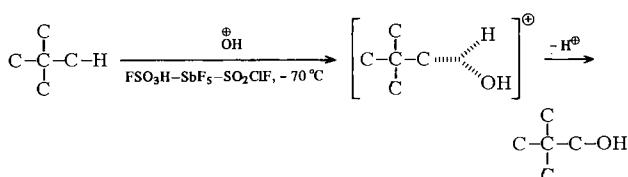
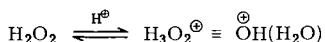
In  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung bei höheren Temperaturen ergibt Neopentan bekanntlich unter protonolytischer C—C-Spaltung (Weg (b)) das *tert*-Butylkation<sup>[75]</sup>, welches mit Ozon das Dimethyl-methyl-carboxoniumion liefern kann<sup>[78]</sup>.

Ähnliche Ergebnisse erhielt man auch in  $\text{HF}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ - oder  $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung, selbst bei tiefen Temperaturen ( $-78^\circ\text{C}$ ). In diesen Systemen kann Neopentan den Protonolyseweg (a) oder (b) (Schema 35) wählen. In  $\text{HF}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung reagiert Neopentan leicht unter protonolytischer C—C-Spaltung zum *tert*-Butylkation und zu Methan [Weg (b)], während unter gleichen Bedingungen in Gegenwart von Ozon das Dimethyl-methyl-carboxoniumion als Hauptprodukt gebildet wird. Andererseits ist in  $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung, die stets genügend mit Protonensäuren verunreinigt ist, um als extrem starke Supersäure zu wirken, die protonolytische C—H-Spal-

tung [Weg (a)] von Neopentan unter Bildung des *tert*-Pentylkation bevorzugt; in Gegenwart von Ozon wird somit das Dimethyl-ethyl-carboxoniumion zum Hauptprodukt. Die Abhängigkeit der Reaktionen des Neopentans vom superaciden Medium bringt die unterschiedliche Reaktionsweise dieser Systeme gegenüber den C—C- und C—H-Bindungen zum Ausdruck; dafür können z. B. verschiedenartige sterische Ansprüche verantwortlich sein, die durch unterschiedliche Solvatation des Protons bedingt sind.

Der wichtigste Unterschied zwischen den Reaktionen von Neopentan mit Ozon in  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$  sowie in  $\text{HF}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$  oder  $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$  ist die Bildung von Neopentylalkohol im zuerstgenannten System. Falls die Reaktion über Alkylcarbeniumionen verläuft (Schema 28), gibt es keinen Grund für die Bildung des Alkohols. Unter den Bedingungen, unter denen der elektrophile Angriff von protoniertem Ozon auf die σ-Bindungen von Alkanen bevorzugt ist, werden jedoch aus dem während der Reaktion freigesetzten Wasserstoffperoxid oder -trioxid in den superaciden Medien reaktive Hydroxylierungsagentien erzeugt. Neopentylalkohol entsteht bei Behandlung von Neopentan mit Wasserstoffperoxid in  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ -Lösung bei  $-70^\circ\text{C}$  (Schema 36).

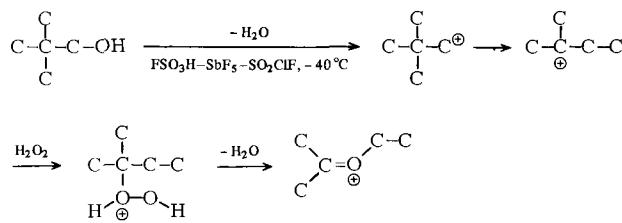
Schema 36



Da unter den Reaktionsbedingungen ausschließlich Neopentylalkohol beobachtet wurde, muß das protonierte Wasserstoffperoxid ausschließlich die C—H-Bindungen des Neopentans angegriffen haben. Bei Temperaturerhöhung auf  $-60^\circ\text{C}$  nimmt die Bildungsgeschwindigkeit des Alkohols merklich zu. Bei  $-40^\circ\text{C}$  beobachtet man jedoch die Bildung des *tert*-

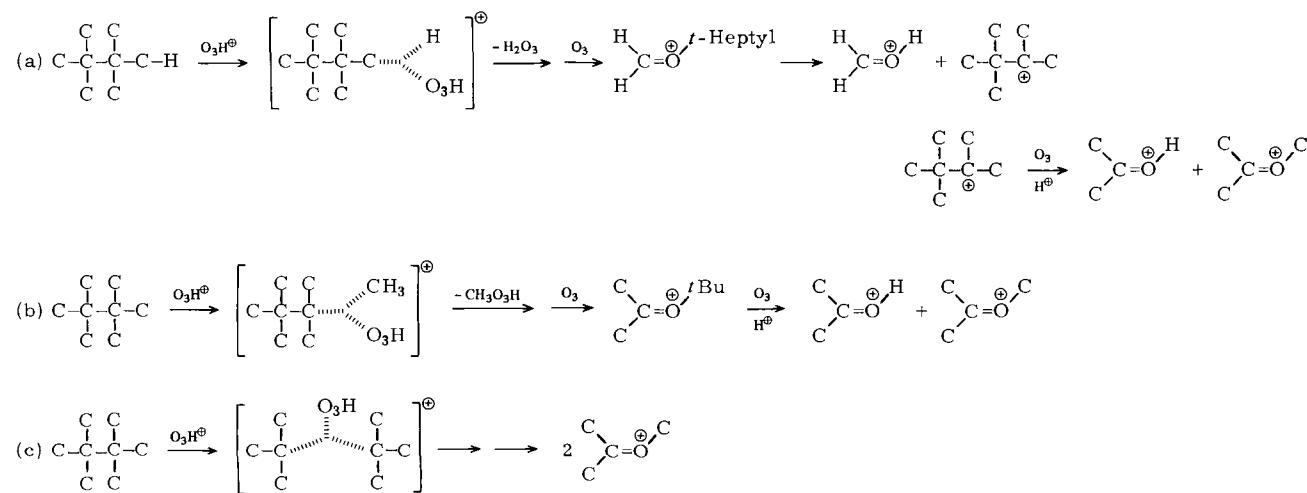
Pentylkations, und bei Verwendung von überschüssigem Wasserstoffperoxid erhält man Dimethyl-ethyl-carboxoniumionen (Schema 37).

Schema 37



2,2,3,3-Tetramethylbutan ergab bei Behandlung mit Ozon in  $\text{FSO}_3\text{H}\text{-SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ -Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  als Hauptprodukte Dimethyl-methyl-carboxoniumionen, (protoniertes) Aceton sowie 2,2,3,3-Tetramethyl-1-butanol. Das Dimethyl-methyl-carboxoniumion und Aceton entstanden im Molverhältnis 1 : 1. In kleinen Mengen fand man auch Formaldehyd, Methylethylketon, Acetylumionen und Kohlendioxid. Diese Befunde zeigen erneut, daß die Reaktion über eine elektrophile Insertion des protonierten Ozons in die  $\sigma$ -Bindung des Alkans abläuft (Schema 38).

Schema 38

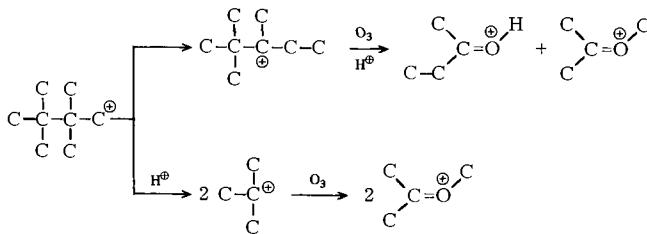


Obwohl die Reaktion im Prinzip durch den Angriff von protoniertem Ozon auf die C—H-, C<sup>1</sup>—C<sup>2</sup>- oder C<sup>2</sup>—C<sup>3</sup>-Bindung stattfinden kann [Weg (a), (b) bzw. (c) in Schema 38], ist die Reaktivität der C—H-Bindungen sicherlich viel höher als die der sterisch behinderten C<sup>1</sup>—C<sup>2</sup>- oder C<sup>2</sup>—C<sup>3</sup>-Bindungen. Die gefundene Produktverteilung zeigt, daß die C<sup>2</sup>—C<sup>3</sup>-Bindung (Weg c) tatsächlich nur in geringem Ausmaß gespalten wird. Obwohl eine Spaltung der C<sup>1</sup>—C<sup>2</sup>- wie auch der C—H-Bindungen mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang wäre (Produktverhältnis Aceton : Dimethyl-methyl-carboxoniumion = 1 : 1), ist es wahrscheinlich, daß das protonierte Ozon bevorzugt an den C—H-Bindungen angreift, da unter den gleichen Reaktionsbedingungen Ethan fast ausschließlich Acetaldehyd liefert (siehe Schema 30).

Wie in Schema 38 (Weg (a)) gezeigt, kann die Eliminierung von Wasserstofftrioxid aus dem pentakoordinierten Carboiniumion zum Neooctylkation führen, welches sich nach Sche-

ma 39 entweder zum stabileren Kation  $t\text{Bu}(\text{Me})\text{EtC}^+$  umlagern oder mit  $\text{H}^+$  in zwei *tert*-Butylkationen spalten kann. Es wurde jedoch nur sehr wenig Methylethylketon gebildet, und die in Tabelle 14 gezeigte Produktverteilung läßt erkennen, daß die Umlagerung oder Spaltung des Neooctylkations nur einen wenig realisierten Reaktionsweg darstellt.

Schema 39

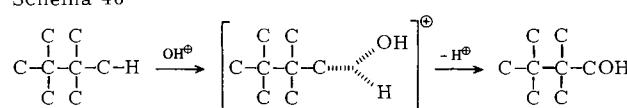


Das *O-tert*-Heptylcarboxoniumion (Schema 38, Weg (a)) wurde nicht als langlebige Spezies in Lösung beobachtet. Es scheint sich leicht in Formaldehyd und das Dimethyl-*tert*-butylcarbeniumion zu zersetzen, das rasch mit Ozon reagiert; dabei bildet sich das Dimethyl-*tert*-butyl-carboxoniumion, welches danach sofort zu (protoniertem) Aceton und dem Dimethyl-methyl-carboxoniumion gespalten wird. In der Tat

bildeten sich aus 2,2,3-Trimethylbutan unter den gleichen Reaktionsbedingungen ausschließlich das Dimethyl-methyl-carboxoniumion und Aceton im Verhältnis 1 : 1 (vgl. Schema 29).

Unter gleichen Bedingungen entstand 2,2,3,3-Tetramethylbutylalkohol aus 2,2,3,3-Tetramethylbutan in höherer Ausbeute (30 %) als Neopentylalkohol aus Neopentan (5 %) (Schema 40).

Schema 40

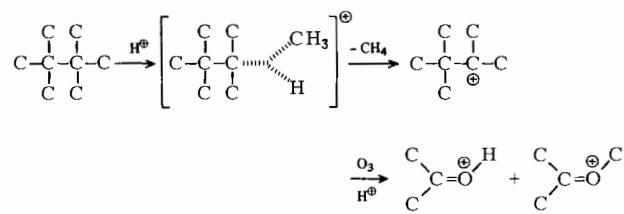


Die unterschiedlichen Ausbeuten an Alkoholen aus Neoalkanen spiegeln die unterschiedlichen Reaktivitäten des Hydroxylierungsmittels gegenüber den betreffenden  $\sigma$ -Bin-

dungen wider. Ähnliche Beobachtungen machte man bei der Reaktion von Wasserstoffperoxid in Gegenwart von  $\text{FSO}_3\text{H}$ - $\text{SbF}_5$ - $\text{SO}_2\text{ClF}$ . Die niedrigste Temperatur für die Bildung der Alkohole beträgt bei Methan, Ethan, Neopantan und 2,2,3,3-Tetramethylbutan etwa  $-20$ ,  $-40$ ,  $-70$  bzw.  $-75^\circ\text{C}$ . Die unterschiedliche Reaktivität der C—H-Bindungen in diesen Alkanen ist interessant, doch versteht man die Ursachen noch nicht.

In  $\text{HF-SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ -Lösung entstanden aus 2,2,3,3-Tetramethylbutan mit Ozon Dimethyl-methyl-carboxoniumionen und protoniertes Aceton im Molverhältnis 1:1, jedoch keine Alkohole. Dieser Befund zeigt deutlich, daß die Protonolyse des Alkans vor der Ozonolyse erfolgt (Schema 41).

Schema 41



### 2.5.5. Cycloalkane

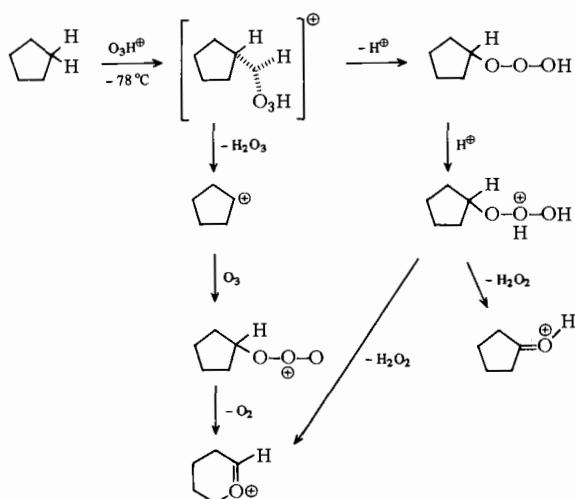
Bei der Reaktion von Cyclopentan mit Ozon in Gegenwart von  $\text{FSO}_3\text{H}$ - $\text{SbF}_5$ - $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  bilden sich laut NMR-spektroskopischer Analyse protoniertes Cyclopentanon und cyclische Carboxoniumionen (Schema 42; vgl. Tabelle 15).

Tabelle 15. Produkte der Reaktionen von Cycloalkanen in Magischer Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$  [a].

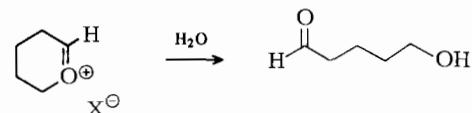
| Alkan                   | Reaktions-temp. [ $^\circ\text{C}$ ] | Oxidationsmittel                         | Hauptprodukte  |
|-------------------------|--------------------------------------|--|--|
| <chem>C1CCCC1</chem>    | -78                                  | $\text{O}_3$                             | <chem>C1CCCC1.[O+]C1CCCC1(20%)</chem><br><chem>[O+]C1CCCC1(80%)</chem>   |
| <chem>C1CCCC1</chem>    | -78                                  | $\text{O}_3$                             | <chem>C1CCCC1.[O+]C1CCCC1(20%)</chem><br><chem>[O+]C1CCCC1(65%)</chem><br><chem>C1CCCC1.[O+]C1CCCC1CH3(15%)</chem> |
| <chem>C1CCCC1</chem>    | -78                                  | $\text{O}_3$                             | <chem>C1CCCC1.[O+]C1CCCC1CH3</chem>  |
| <chem>C1CCCC1</chem>    | -78                                  | $\text{O}_3$                             | <chem>C1CCCC1.[O+]C1CCCC1</chem>   |
| <chem>C1CCCC1</chem>    | -60                                  | $\text{H}_2\text{O}_2$                   | <chem>C1CCCC1.[O+]C1CCCC1</chem>   |
| <chem>C1CCCC1</chem>    | -60                                  | $\text{H}_2\text{O}_2$                   | <chem>C1CCCC1.[O+]C1CCCC1</chem>   |
| <chem>[C+]1CCCC1</chem> | -78                                  | $\text{O}_3$ oder $\text{H}_2\text{O}_2$ | <chem>C1CCCC1.[O+]C1CCCC1</chem>   |

[a] 10 mmol Alkan wurden in 3fachem Überschuß an Magischer Säure- $\text{SO}_2\text{ClF}$  mit 30 mmol Ozon oder 5–10 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandelt. Siehe auch Fußnoten [a] und [b] in Tabelle 11.

Schema 42



Das gebildete cyclische Carboxoniumion gibt bei der Hydrolyse 5-Hydroxy-pentanal.



Die Reaktion von Cycloalkanen mit Ozon oder Wasserstoffperoxid in Anwesenheit von Supersäuren wird zur Zeit untersucht<sup>[6,7]</sup>.

## 2.6. Elektrophile Oxygenierung funktionalisierter Verbindungen; Darstellung bifunktioneller Derivate<sup>[103]</sup>

Trotz der hohen Reaktivität von protoniertem Ozon gegenüber Alkanen in Supersäuren werden Methanol, Aceton oder Acetaldehyd unter den verwendeten Reaktionsbedingungen von Ozon in Magischer Säure-SO<sub>2</sub>ClF nicht weiter oxidiert. In den superaciden Systemen liegen sie vollständig protoniert vor, d. h. als CH<sub>3</sub><sup>+</sup>OH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=OH bzw. CH<sub>3</sub>(H)C=OH<sup>+</sup>; demnach kann protoniertes Ozon nicht leicht mit den σ-Bindungen in der Nähe des Carboxonium-Zentrums reagieren. Andererseits können σ-Bindungen angegriffen werden, die weit genug vom Carboxonium-Zentrum entfernt sind.

Um das Verhalten oxygenierter Produkte in Ozon-Supersäure-Systemen aufzuklären, wurde die Reaktion aliphatischer Alkohole, Ketone und Aldehyde mit Ozon in Magischer Säure-SO<sub>2</sub>ClF- oder FSO<sub>3</sub>H-Lösungen untersucht.

### 2.6.1. Alkohole

Alkohole mit kurzen Alkylketten, wie Methyl-, Ethyl- und Propylalkohol, reagieren in supersaurer Lösung nicht mit Ozon. Butylalkohol und längerkettige primäre Alkohole setzen sich jedoch ohne weiteres unter Bildung von Hydroxyketonen um. Die erhaltenen Produkte sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16. Produkte der Reaktionen aliphatischer Alkohole, Ketone und Aldehyde mit Ozon in Magischer Säure [a].

| Substrat   | Reaktions-temp. [°C] | Umsatz [b]<br>[%] | Produkt |
|--|----------------------|-------------------|---------|
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                   | -40                  | 30                |         |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>                                | -40                  | 100               |         |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                   | -40                  | 60                |         |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH   | -78                  | 100               |         |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(=O)-CH <sub>3</sub>                | -40                  | [c]               |         |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(=O)CH <sub>3</sub> | -78                  | 100               |         |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O=C(H)               | -78                  | 80                |         |

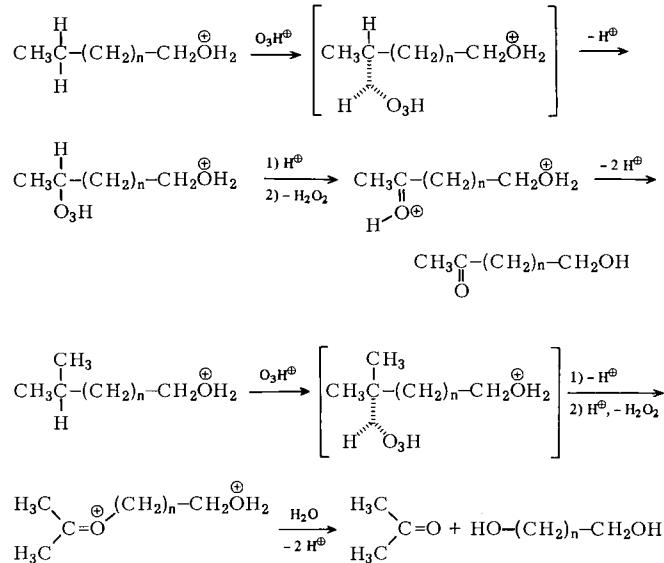
[a] Siehe Fußnoten [a] und [b] in Tabelle 11. [b] Bezogen auf Substrat.  
[c] Keine Reaktion.

Tabelle 16 zeigt, daß sich protoniertes Ozon bei primären Alkoholen in tertäre oder sekundäre C—H-Bindungen einschiebt, die zum Sauerstoff γ-ständig oder weiter entfernt sind, wobei in guten Ausbeuten Oxidationsprodukte entstehen. Allgemein liefern geradkettige, primäre Alkohole protonierte Hydroxyketone, während primäre, von Isoalkanen abgeleitete Alkohole Dimethyl-ω-oxonioalkyl-carboxoniumionen ergeben. Letztere werden zu Aceton und dem entsprechenden Diol hydrolysiert.

Wie zuvor diskutiert, ist die relative Reaktivität von Alkan-σ-Bindungen gegenüber protoniertem Ozon generell R<sub>3</sub>C—H

> R<sub>2</sub>HC—H, RH<sub>2</sub>C—H > C—C. Eine ähnliche Reihe fand man bei Reaktionen von protonierten Alkoholen und Carbonylverbindungen. 3-Methyl-1-butanol (mit einer tertiären C—H-Bindung in γ-Position) reagiert mit protoniertem Ozon rascher als 1-Butanol (mit einer sekundären C—H-Bindung in γ-Stellung), wobei sich umgelagerte Oxidationsprodukte bilden (Schema 43).

Schema 43



Diese Ergebnisse stehen in deutlichem Gegensatz zu den Beobachtungen in Abwesenheit von Magischer Säure. In Trichlorfluormethan-Lösung verläuft die Ozonisierung von Alkoholen ausschließlich unter α-Oxidation, d. h. unter Bildung von Carbonsäuren und Ketonen<sup>[104]</sup>. Es ist daher anzunehmen, daß die Reaktionen in Supersäuren, wie in Schema 43 gezeigt, über eine elektrophile Oxygenierung der betreffenden C—H-Bindungen der Alkohole erfolgen, analog wie bei den vorher diskutierten Alkanen. Die Supersäure protoniert die Hydroxymethylgruppen vollständig und schützt sie vor Oxidation.

Ähnliche Reaktionen finden auch an aliphatischen Alkoholen mit n > 4 in FSO<sub>3</sub>H bei -40°C statt, doch ist die Ausbeute an bifunktionellen oxygenierten Produkten geringer als in Magischer Säure-SO<sub>2</sub>ClF. In der schwächeren Fluoroschwefelsäure ist Ozon nicht so vollständig protoniert und somit ein weniger elektrophiles Reagens als in Magischer Säure.

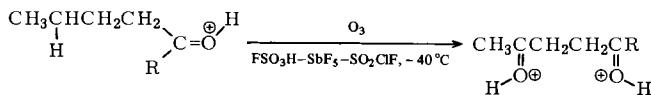
2-Propanol und 2-Butanol reagieren bei -78°C in Magischer Säure-SO<sub>2</sub>ClF nicht mit Ozon, liefern aber bei -40°C protoniertes Aceton bzw. Dimethyl-methyl-carboxoniumionen. Dieser Befund zeigt, daß die Alkohole in diesen Systemen bei -40°C protonolytisch zu Alkylcarbeniumionen ionisiert werden, die dann mit Ozon reagieren und die beschriebenen Oxygenierungsprodukte bilden.

### 2.6.2. Ketone und Aldehyde

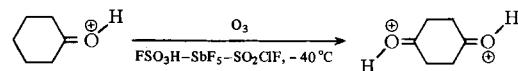
Die Resultate der Reaktionen aliphatischer Ketone und Aldehyde mit Ozon in Supersäuren sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Im Gegensatz zum Verhalten der aliphatischen Alkohole reagieren bei aliphatischen Ketonen und Aldehyden (2-Pentanon, Butyraldehyd, Cyclopentanon) die zum Carbonylsauerstoff γ-ständigen sekundären C—H-Bindungen nicht mit protoniertem Ozon in Gegenwart von Magischer Säure-

$\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-40^\circ\text{C}$ . Der starke elektronenziehende Effekt der protonierten Carbonylgruppe reicht aus, um eine Reaktion an diesen C—H-Bindungen zu verhindern. Bei höheren Ketonen und Aldehyden bilden sich jedoch durch Sauerstoff-Insertion in weiter entfernte  $\sigma$ -Bindungen oxygenierte Produkte.



R = H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$



Die Ausbeute an 1,4-Cyclohexandion aus Cyclohexanon ist auch bei  $-40^\circ\text{C}$  niedrig. Aus Cycloheptanon, das zwei zum Carbonylsauerstoff  $\delta$ -ständige Methylengruppen besitzt, entsteht jedoch bei  $-78^\circ\text{C}$  1,4-Cycloheptandion in 60 % Ausbeute.

Bei den früher untersuchten Ozonolysereaktionen von Aldehyden mit neutralem Ozon schlugen *White* und *Bailey*<sup>[105]</sup> sowie *Erickson* et al.<sup>[106]</sup> vor, daß der Angriff von Ozon eine konzertierte 1,3-dipolare Insertion mit elektrophilem Charakter ist. Es wurde ausschließlich Angriff auf den Carbonylkohlenstoff beobachtet. Umsetzungen von Ketonen mit neutralem Ozon lieferten ebenfalls nur Produkte, die sich von einem Angriff auf den Carbonylkohlenstoff ableiten<sup>[55]</sup>.

Im Gegensatz dazu entstanden bei Umsetzungen mit einem Ozon-Sauerstoff-Gemisch (1 : 20) in supersaurer Lösung keine Produkte, die von einer Oxidation der Carbonylgruppe herührten. Somit lassen sich diese Reaktionen wiederum am besten durch eine elektrophile Oxygenierung der C—H-Bindungen durch protoniertes Ozon beschreiben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß die Oxygenierung von Alkanen in stark sauren (superaciden) Medien gute Chancen hat, sich zu einem bedeutenden Arbeitsgebiet zu entwickeln, da sie die Darstellung einer großen Vielfalt oxyfunktionalisierter Produkte durch selektive, häufig ergiebige Reaktionen ermöglicht.

Wir danken der National Science Foundation, den National Institutes of Health und der University of Southern California für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 6. Oktober 1977 [A 249]  
Übersetzt von Dr. Herbert Mayr, Erlangen

- [1] „Oxyfunctionalization of Hydrocarbons“, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: G. A. Olah, R. Ohnishi, J. Org. Chem. 43, 865 (1978).
- [2] H. O. House: Modern Synthetic Reaction. Benjamin, New York 1965, S. 105ff.
- [3] P. Kuhn, H. Roth, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 1274 (1933).
- [4] C. Ingram in C. L. Wilson, D. W. Wilson: Comprehensive Analytical Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1960, Vol. 1, Part IB.
- [5] A. K. Awasthy, R. Belcher, A. M. G. MacDonald, J. Chem. Soc. C 1967, 799.
- [6] V. S. Pansar, S. Dev, Tetrahedron 24, 3767 (1968).
- [7] K. B. Wiberg, G. Foster, J. Am. Chem. Soc. 83, 423 (1961); P. v. R. Schleyer, R. D. Nicholas, Abstracts of the 140th Meeting of the American Chemical Society, Chicago 1961, S. 750.
- [8] F. Mores, J. Roček, Collect. Czech. Chem. Commun. 26, 2370 (1961).
- [9] J. Roček, Tetrahedron Lett. 1962, 135.
- [10] R. H. Eastman, R. A. Quinn, J. Am. Chem. Soc. 82, 4249 (1960).
- [11] R. E. Partch, J. Am. Chem. Soc. 89, 3662 (1967).
- [12] S. R. Jones, J. M. Mellov, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1976, 2576.

- [13] J. Hanotien, P. Camerman, M. Honatier-Bridoux, P. de Radzitsky, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1972, 2247.
- [14] R. Tang, J. K. Kochi, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 3845 (1973).
- [15] N. C. Deno, W. E. Billups, R. Fishbein, C. Pierson, R. Whalen, J. C. Wyckoff, J. Am. Chem. Soc. 93, 438 (1971).
- [16] N. C. Deno, D. G. Pohl, H. J. Spinelli, Bioorg. Chem. 3, 66 (1974).
- [17] N. C. Deno, D. G. Pohl, J. Am. Chem. Soc. 96, 6680 (1974).
- [18] J. R. C. Smith, R. O. C. Norman, A. G. Rowley, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 566.
- [19] D. M. Jerina, D. R. Boyd, J. W. Daly, Tetrahedron Lett. 1970, 457.
- [20] G. A. Hamilton in O. Hayaishi: Molecular Mechanics of Oxygen Activation. Academic Press, New York 1974.
- [21] M. Fleischmann, D. Pletcher, Tetrahedron Lett. 1968, 6255.
- [22] J. Bertram, M. Fleischmann, D. Pletcher, Tetrahedron Lett. 1971, 349.
- [23] J. Bertram, J. P. Coleman, M. Fleischmann, D. Pletcher, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1973, 374.
- [24] D. B. Clark, M. Fleischmann, D. Pletcher, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1973, 1578.
- [25] H. P. Fritz, T. Würminghausen, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1976, 610.
- [26] a) E. G. E. Hawkins: Organic Peroxides, Their Formation and Reactions. Van Nostrand, Princeton 1961; b) N. M. Emanuel, E. T. Denisov, Z. Z. Maizus: Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons. Plenum Press, New York 1967.
- [27] F. F. Rust, W. E. Vaughan, Ind. Eng. Chem. 41, 2595 (1949); E. R. Bell, F. H. Dickey, J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, ibid. 41, 2597 (1949); P. J. Nawrocki, J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, ibid. 41, 2604 (1949); E. R. Bell, G. E. Irish, J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, ibid. 41, 2609 (1949).
- [28] Siehe [26a], dort S. 344.
- [29] H. Hock, S. Lang, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 77, 257 (1944).
- [30] H. Hock, H. Kropf, Angew. Chem. 69, 313 (1957).
- [31] G. A. Olah, D. G. Parker, N. Yoneda, J. Org. Chem. 42, 32 (1977).
- [32] J. M. Tedder, A. Nechatal, A. H. Jubb: Basic Organic Chemistry. Part 5: Industrial Chemistry. Wiley, New York 1975, S. 284.
- [33] I. V. Berezin, E. T. Denisov, N. M. Emanuel: The Oxidation of Cyclohexane. Pergamon Press, Oxford 1966.
- [34] G. E. Illingworth, G. W. Lester, Preprints, Meeting Am. Chem. Soc., Chicago, III., 10.–15. September 1977, S. 161.
- [35] J. C. Pope, F. J. Dykston, G. Edgar, J. Am. Chem. Soc. 51, 1875, 2203 (1929).
- [36] K. I. Ivanov, V. K. Savinova, V. P. Zhakhovskaya, Dokl. Akad. Nauk SSSR 72, 903 (1950).
- [37] E. Leibnitz, W. Hager, G. Heinge, W. Herrmann, R. Kaiser, O. Mittelstaedt, H. Mall, H. Schlieff, J. Prakt. Chem. I, 337 (1955).
- [38] J. L. Benton, M. M. Wirth, Nature 171, 269 (1953); W. Pritzkow, K. A. Müller, Justus Liebigs Ann. Chem. 597, 167 (1955); G. Geiseler, F. Asinger, H. Wien, Chem. Ber. 92, 958 (1959).
- [39] J. R. Durland, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 61, 429 (1939).
- [40] C. C. Schubert, R. N. Pease, J. Chem. Phys. 24, 919 (1956); J. Am. Chem. Soc. 78, 2044 (1956).
- [41] F. J. Dillemuth, D. R. Skidmore, C. C. Schubert, J. Phys. Chem. 64, 1496 (1960).
- [42] R. J. Morrissey, C. C. Schubert, Combust. Flame 7, 263 (1963).
- [43] D. G. Williamson, R. J. Cvetanović, J. Am. Chem. Soc. 92, 2949 (1970).
- [44] G. A. Hamilton, B. S. Ribner, T. M. Hellman, Adv. Chem. Ser. 77, 15 (1968).
- [45] S. W. Benson, Adv. Chem. Ser. 77, 74 (1968).
- [46] T. M. Hellman, G. A. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. 96, 1530 (1974).
- [47] H. Varkony, S. Pass, Y. Mazur, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 437.
- [48] Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, T. H. Varkony, J. Org. Chem. 40, 2141 (1975).
- [49] E. Proksch, A. de Meijere, Angew. Chem. 88, 802 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 761 (1976).
- [50] G. A. Olah: Carbocations and elektrophile Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1973; Carbocations and Electrophilic Reactions. Verlag Chemie, Weinheim, und Wiley, New York 1973; zit. Lit.
- [51] G. A. Olah, Chem. Br. 8, 281 (1972); weitere Übersichtsaufsätze siehe G. A. Olah, Chem. Tech. I, 566 (1971).
- [52] G. A. Olah, D. G. Parker, N. Yoneda, F. Pelizza, J. Am. Chem. Soc. 98, 2245 (1976).
- [53] D. E. Bissing, C. A. Matuszak, W. E. McEwen, Tetrahedron Lett. 1962, 763.
- [54] a) R. Hiatt in D. Swern: Organic Peroxides. Wiley, New York 1971, Vol. 2, S. 65; b) J. B. Lee, B. C. Leff, Quart. Rev. Chem. Soc. 21, 429 (1967); c) A. G. Davies: Organic Peroxides. Butterworths, London 1961.
- [55] J. E. Leffler, Chem. Rev. 45, 385 (1949).
- [56] N. C. Deno, W. E. Billups, K. E. Kramer, R. R. Lastomirsky, J. Org. Chem. 35, 3080 (1970).
- [57] a) A. G. Mitchell, W. F. K. Wynne-Jones, Discuss. Faraday Soc. 15, 161 (1953); Trans. Faraday Soc. 51, 1690 (1955); b) J. O. Edwards, R. Curci in D. Swern: Organic Peroxides. Wiley, New York 1970, Vol. 1.
- [58] G. A. Olah, D. G. Parker, N. Yoneda, noch unveröffentlicht.

- [59] M. S. Kharasch, J. G. Bart, *J. Org. Chem.* **15**, 150 (1950).
- [60] D. G. Farnum, G. Mehta, R. G. Silberman, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5048 (1967).
- [61] C. Rüchardt, H. Schwarzer, *Chem. Ber.* **99**, 1861, 1871, 1878 (1966).
- [62] E. M. Arnett, C. Petro, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5402, 5408 (1978).
- [63] J. M. Tedder, A. Nechtaval, A. H. Jubb: *Basis Organic Chemistry. Part 5: Industrial Chemistry*. Wiley, New York 1975.
- [64] D. Swern: *Organic Peroxides*. Wiley, New York 1970–1972, Vol. 1–3.
- [65] G. A. Olah, D. G. Parker, N. Yoneda noch unveröffentlicht.
- [66] M. Hudlicky, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **16**, 283, 611 (1951).
- [67] G. A. Olah, D. G. Parker, N. Yoneda, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [68] G. A. Olah, N. Yoneda, D. G. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 483 (1977).
- [69] R. Criegee, G. Blust, H. Zinke, *Chem. Ber.* **87**, 766 (1954).
- [70] J. R. Sanderson, A. G. Zeiler, R. J. Wilterdink, *J. Org. Chem.* **40**, 2239 (1975).
- [71] a) D. H. Derbyshire, W. A. Waters, *Nature* **165**, 401 (1950); b) J. D. McClave, P. H. Williams, *J. Org. Chem.* **27**, 24 (1962); c) J. A. Vesely, L. Schmerling, *ibid.* **35**, 4028 (1970); d) R. W. Alder, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4707; e) M. E. Kurz, G. J. Johnson, *J. Org. Chem.* **36**, 3184 (1971).
- [72] a) N. A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1302 (1936); 59, 2342, 2345 (1937); b) M. N. Sheng, J. G. Zajacek, *J. Org. Chem.* **35**, 1839 (1970); c) T. N. Baker, III, G. J. Mains, M. N. Sheng, J. G. Zajacek, *ibid.* **38**, 1145 (1973).
- [73] U. Frommer, V. Ullrich, *Z. Naturforsch. B* **26**, 332 (1971).
- [74] G. A. Hamilton, J. R. Giacin, T. M. Hellman, M. E. Snook, J. W. Weller, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **212**, 4 (1973).
- [75] G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4960 (1973).
- [76] G. A. Olah, R. Renner, P. Schilling, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7686 (1973).
- [77] G. A. Olah, A. Germain, H. C. Lin, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2928 (1975).
- [78] G. A. Olah, N. Yoneda, D. G. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2251 (1976).
- [79] R. Trambarulo, S. N. Ghosh, C. A. Barrus, W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **24**, 851 (1953).
- [80] P. D. Bartlett, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2806 (1955).
- [81] J. P. Wibault, E. L. J. Sixma, L. W. E. Kampschmidt, H. Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **69**, 1355 (1950).
- [82] J. P. Wibault, E. L. J. Sixma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **71**, 76 (1951).
- [83] P. S. Bailey, *Chem. Rev.* **58**, 925 (1958).
- [84] L. Horner, H. Schaefer, W. Ludwig, *Chem. Ber.* **91**, 75 (1958).
- [85] P. S. Bailey, J. W. Ward, R. E. Hornish, F. E. Potts, *Adv. Chem.* **Ser.** **112**, 1 (1972).
- [86] G. A. Olah, E. B. Baker, J. C. Evans, W. S. Tolgyesi, J. S. McIntyre, I. J. Bastien, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1360 (1964), zit. Lit.
- [87] G. A. Olah, N. Yoneda, D. G. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5261 (1976).
- [88] Bei einigen Reaktionen wurden weitere Oxidationsprodukte gefunden, z.B. das Acetylumion und CO<sub>2</sub>. Solche Sekundäroxidationen werden nicht von Ozon induziert.
- [89] G. A. Hamilton, B. S. Ribner, T. M. Hellman, *Adv. Chem. Ser.* **77**, 15 (1968).
- [90] T. M. Hellman, G. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1530 (1974).
- [91] M. C. Whiting, A. J. N. Bolt, J. H. Parrish, *Adv. Chem. Ser.* **77**, 4 (1968).
- [92] D. G. Williamson, R. J. Cvetanović, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2949 (1970).
- [93] W. R. Wadt, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3004 (1975).
- [94] a) P. D. Bartlett, P. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3288 (1966); b) P. D. Bartlett, G. Guaraldi, *ibid.* **89**, 4799 (1967).
- [95] R. E. Erickson, R. T. Hansen, J. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6777 (1968).
- [96] H. M. White, P. S. Bailey, *J. Org. Chem.* **30**, 3037 (1965).
- [97] a) R. W. Murray, W. C. Lumma, Jr., J. W.-P. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3205 (1970); b) F. E. Stary, D. E. Emge, R. W. Murray, *ibid.* **96**, 5671 (1974).
- [98] P. D. Bartlett, Lahar, *Isr. J. Chem.* **10**, 101 (1972).
- [99] G. Czapski, B. H. J. Bielski, *J. Phys. Chem.* **67**, 2180 (1963); **72**, 3836 (1968).
- [100] D. M. Brouwer, J. M. Oelderick, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 721 (1968).
- [101] G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1251 (1971).
- [102] H. Taube, W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3357 (1940).
- [103] G. A. Olah, N. Yoneda, R. Ohnishi, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7341 (1976).
- [104] M. C. Whiting, A. J. N. Bolt, Y. H. Parish, *Adv. Chem. Ser.* **77**, 4 (1968).
- [105] H. M. White, P. S. Bailey, *J. Org. Chem.* **30**, 3037 (1965).
- [106] R. E. Erickson, D. Bakalik, C. Richards, M. Scanlon, G. Huddleston, *J. Org. Chem.* **31**, 461 (1966).