

# Sauerstoff-Übertragung von anorganischen und organischen Peroxiden auf organische Substrate: Ein gemeinsamer Mechanismus?

Von Hubert Mimoun\*

In dieser Übersicht wird versucht, die unterschiedlichen Arten der Sauerstoff-Übertragung von anorganischen und organischen Peroxiden auf Nucleophile, insbesondere auf Olefine, aus mechanistischer Sicht zu erklären. Der für die katalytischen Oxidationen mit  $O_2$ ,  $H_2O_2$  oder  $ROOH$  relevante Sauerstoff-Transfer durch Übergangsmetallperoxide verläuft über eine Metallkoordination des Substrats, gefolgt von einer cyclischen oder „pseudocyclischen“ Peroxymetallierung, bei der ein Dioxametallacyclus entsteht. Die Diskrepanz zwischen der Peroxymetallierung und dem konventionellen Oxidationsmechanismus – d. h. dem nucleophilen Angriff des Substrats am „elektrophilen Sauerstoffatom“ – legt einen alternativen Mechanismus nahe, in welchem Dioxirane als reaktive Spezies auftreten. Die Bildung solcher Dioxirane ist offenbar ein gemeinsames Merkmal der meisten organischen Peroxid-Reaktionen, zum Beispiel der Peroxsäure-Oxidationen, der Umsetzung elektrophiler Ketone mit  $H_2O_2$  oder der Ozonisierung. Der für die Sauerstoff-Übertragung durch Dioxirane vorgeschlagene Mechanismus umfaßt die Entstehung von Charge-Transfer- $\pi$ -Komplexen zwischen dem Substrat und dem Kohlenstoffatom des Dioxirans sowie die anschließende Bildung cyclischer Peroxide.

## 1. Einleitung

Molekularer Sauerstoff ist trotz seiner weiten Verbreitung bisher kaum für selektive Oxidationen organischer Substrate verwendet worden. Dies läßt sich durch den Triplet-Grundzustand von  $O_2$  erklären, dessen direkte Reaktion mit organischen Molekülen im Singulett-Grundzustand spinverboten ist. Das Verständnis der Sauerstoff-Übertragungsreaktionen ist jedoch für zwei Gebiete von besonderem Interesse:

Das eine Gebiet ist die Biochemie. Bei Raumtemperatur bewirken Oxygenasen sowohl Monooxygenierungen (z. B. Hydroxylierung von Kohlenwasserstoffen, Epoxidation von Olefinen und Arenen, Lactonisierung von Ketonen<sup>[1]</sup>) als auch Dioxygenierungen (z. B. oxidative Spaltung von Arenen<sup>[2]</sup>). Alle diese Reaktionen verlaufen mit hoher Selektivität. Die meisten Oxygenasen enthalten Übergangsmetalle im aktiven Zentrum; in den letzten Jahren wurden bei der Aufklärung der Wechselwirkung zwischen Disauerstoff und Übergangsmetallkomplexen wesentliche Fortschritte erzielt<sup>[3]</sup> und zahlreiche Modelle aufgestellt<sup>[4]</sup>.

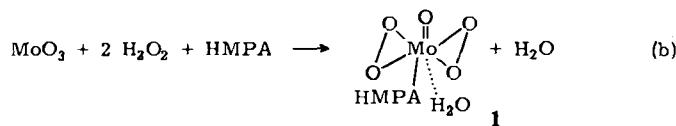
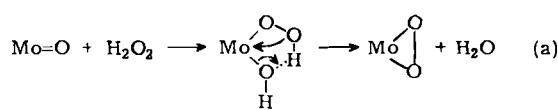
Das andere Gebiet ist die chemische Technologie. Zunehmend werden Prozesse gesucht, bei denen Kohlenwasserstoffe durch milde und selektive Oxidationsreaktionen in einem Schritt in wertvolle Produkte umgewandelt werden. Die meisten gegenwärtig angewendeten Verfahren basieren jedoch auf Radikal-Kettenreaktionen oder Heterogen-Katalyse<sup>[5]</sup>. Es wäre wünschenswert, molekularen Sauerstoff an Übergangsmetallkatalysatoren zu fixieren, die ihn selektiv auf koordinierte organische Substrate übertragen.

Molekularer Sauerstoff ist am leichtesten und billigsten durch Umwandlung in ein reaktives organisches oder anorganisches Peroxid zu aktivieren. Im folgenden wird versucht, die unterschiedlichen Wege des Sauerstoff-

Transfers von Peroxid-Reagentien auf organische Substrate aus mechanistischer Sicht zu erklären. Dieser Versuch wurde notwendig, nachdem unsere Befunde bei der Sauerstoff-Übertragung durch anorganische Peroxide überraschenderweise nicht mit den konventionellen Mechanismen der Sauerstoff-Übertragung durch organische Peroxide in Einklang zu bringen waren. So haben wir etwa beobachtet, daß das chemische Verhalten von Dioxiranen demjenigen von anorganischen Peroxiden sehr weitgehend entspricht. Wir haben daher geprüft, ob solche Spezies als reaktive Zwischenstufen an den Oxidationen durch Peroxsäuren oder andere Peroxide beteiligt sein könnten – mit dem Ergebnis, daß eine solche Reaktionsbeschreibung tatsächlich sinnvoll sein kann.

## 2. Sauerstoff-Übertragung durch anorganische Peroxide: Cyclische und pseudocyclische Peroxymetallierung

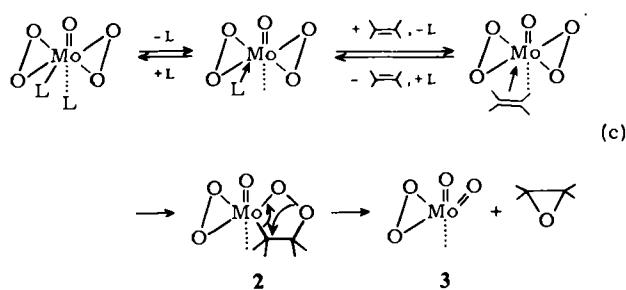
Unser Interesse an der Übergangsmetallperoxid-Chemie wurde Ende der sechziger Jahre geweckt, als wir, nach erfolglosen Bemühungen zur Isolierung eines stabilen und wohldefinierten Alkylperoxy-Zwischenprodukts bei der Molybdän-katalysierten Epoxidierung von Olefinen durch Hydroperoxide<sup>[6]</sup>, eine neue Klasse von Peroxomolybdän- und -wolfram-Komplexen der allgemeinen Formel  $MO(O—O)_2L^1L^2$  ( $M = Mo, W$ ;  $L^1, L^2 = \text{Donorliganden}$ , z. B. Pyridin, Dimethylformamid (DMF), Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA)) fanden. Wir erhielten



[\*] Dr. H. Mimoun  
Laboratoire d'Oxydation, Institut Français du Pétrole  
B.P. 311, F-92506 Rueil-Malmaison Cedex (Frankreich)

diese Komplexe aus Molybdänoxiden und Wasserstoffperoxid in Gegenwart des Liganden [Reaktionen (a), (b)]<sup>[7]</sup>.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse hat der Komplex 1 eine pentagonal-bipyramidal Struktur; HMPA nimmt eine äquatoriale Position in der gleichen Ebene wie die beiden Peroxo-Liganden ein<sup>[8]</sup>. 1 lässt sich leicht zu  $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPA}$  entwässern, das sich gut in organischen Solventien löst.  $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPA}$  erwies sich als sehr wirkungsvolles Reagens zur selektiven Epoxidierung von Olefinen bei Raumtemperatur und in aprotischem Medium. Die Reaktion ist stereospezifisch: *cis*-Olefine ergeben *cis*-Epoxide, *trans*-Olefine *trans*-Epoxide. Die Reaktivität der Olefine wächst mit zunehmend nucleophilem Charakter<sup>[9]</sup>. Später reproduzierte<sup>[10]</sup> kinetische Messungen wiesen deutlich auf die reversible Bildung von Olefin-Metall-Komplexen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin; diesem folgt ein irreversibler Sauerstoff-Transfer auf das Olefin. NMR-spektroskopisch lässt sich während der Oxidation die Ablösung des HMPA-Liganden vom Metall beobachten. Zusatz von HMPA hemmt die Epoxidierung. Die peroxidische Herkunft des übertragenen Sauerstoffatoms konnte durch  $^{18}\text{O}$ -Markierung gezeigt werden<sup>[11]</sup>. Aufgrund dieser Befunde schlagen wir den Mechanismus (c) vor.



Die Olefin-Metall-Wechselwirkung ist eine reine Lewis-Säure/Lewis-Base-Beziehung, da  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  keine d-Elektronen für eine Rückbindung verfügbar hat. Es kann daher erwartet werden, daß das Olefin bei der Koordination seinen nucleophilen Charakter verliert, so daß schließlich ein nucleophiler Angriff von koordiniertem Sauerstoff durch intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition möglich wird. Der entstehende fünfgliedrige Dioxamettacyclus (siehe 2) zerfällt unter 1,3-dipolarer Cycloreversion in das Epoxid und den charakterisierten Molybdänkomplex 3. Da das äquatorial gebundene HMPA durch das Olefin ersetzt wird, ist es wahrscheinlich, daß das koordinierte „dipolophilic“ Olefin und der Peroxo-ligand benachbart und koplanar sind.

Der geschilderte Mechanismus widerspricht zwar *Bartlett's* etabliertem Mechanismus für die Epoxidierung von Olefinen durch Peroxsäuren<sup>[12]</sup> (siehe Abschnitt 3.1), ist aber ein perfektes Analogon zur  $\pi$ - $\sigma$ -Umlagerung (*cis*-Insertion), wie sie bei den meisten Übergangsmetall-katalysierten Umwandlungen von Olefinen abläuft<sup>[13]</sup>. Dieser cyclischen Peroxymetallierung ähnelt die „Dimerisation“ koordinierter Olefine am Metallzentrum unter Bildung von Metallacyclopantanen<sup>[14]</sup>.

Eine asymmetrische Epoxidierung einfacher Olefine, z. B. Propen oder (*E*)-2-Buten, gelingt stöchiometrisch bei Verwendung von Peroxomolybdän-Komplexen mit zweizähnigen chiralen Liganden<sup>[15a]</sup>. Nach der Röntgen-Struktur-

analyse ist das chirale (*S*)-*N,N*-Dimethylacetamid im Komplex  $\text{MoO}_5 \cdot (+)\text{-MeCHOH-CONMe}_2$  zweizählig koordiniert<sup>[15b]</sup>, und zwar äquatorial durch die Carbonylgruppe und axial durch die Hydroxygruppe (Fig. 1). Der Komplex epoxidiert (*E*)-2-Buten mit einem Enantiomerenüberschuss (*e.e.*) von bis zu 35%. Da Peroxomolybdän-Komplexe mit einzähnigen chiralen Liganden keine asymmetrische Induktion hervorrufen, liegt es nahe, daß die asymmetrische Induktion auf einer festen axialen Koordination von *N,N*-Dimethylacetamid durch die Hydroxygruppe beruht, während die äquatorial koordinierte Carbonylgruppe analog zu Reaktion (c) durch das Olefin verdrängt wird und so die Bildung des Dioxamettacyclus ermöglicht<sup>[16]</sup>.

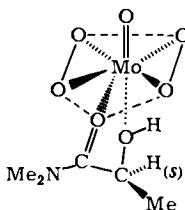
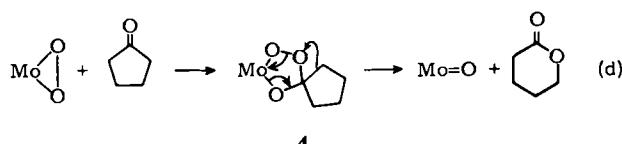


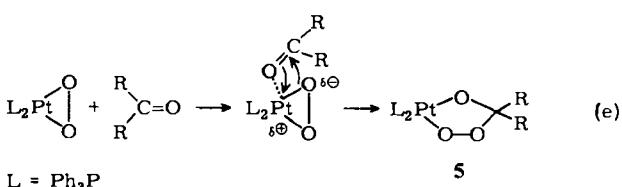
Fig. 1. Struktur des Peroxokomplexes  $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{MeCHOH}-\text{CONMe}_2)]$ .

Peroxomolybdän-Komplexe können auch enolisierbare Ketone  $\alpha$ -hydroxylieren, möglicherweise über eine Epoxidierung des Enolats<sup>[17]</sup>. Ebenso bewirken sie die Baeyer-Villiger-Lactonisierung cyclischer Ketone durch intermediäre Bildung von fünfgliedrigen Trioxamettalla-Ringen [Reaktion (d)]<sup>[18]</sup>.

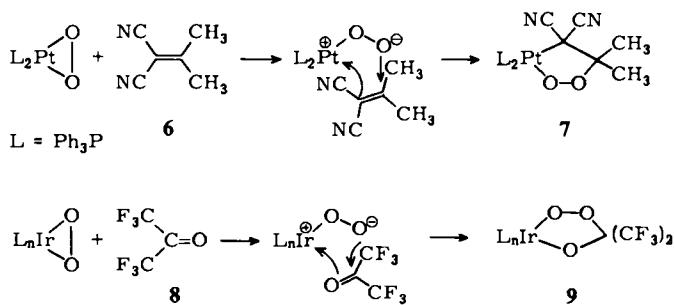


Seit der Entdeckung der reversiblen Disauerstoff-Anlagerung an  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  durch *Vaska*<sup>[19]</sup> und der Charakterisierung des Addukts als Peroxo-Komplex<sup>[20]</sup> ist von zahlreichen Arbeitsgruppen über ähnliche Übergangsmetall-Disauerstoff-Addukte berichtet worden<sup>[3]</sup>. Verbindungen wie  $\text{M}(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) erwiesen sich als Katalysatoren für die Oxidation von Phosphanen<sup>[21]</sup> oder Isocyaniden<sup>[22]</sup>; ihre Verwendung als Katalysatoren bei der Oxidation von Olefinen durch  $\text{O}_2$  führte jedoch zu den gleichen Produkten, wie man sie auch von Radikalketten-Autoxidationen kennt<sup>[23]</sup>.

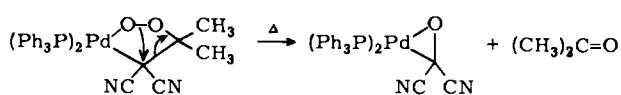
Derartige Disauerstoff-Komplexe bilden mit nucleophilen Ketonen<sup>[24]</sup>, elektrophilen Olefinen<sup>[25]</sup> oder Fluorketonen<sup>[26]</sup> stabile fünfgliedrige Dioxamettacyclen. Die Reaktion von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtO}_2$  mit nucleophilen Ketonen erfordert eine Koordination des Substrats an das Metall, bevor die Peroxogruppe am elektrophilen Carbonylkohlenstoffatom angreift [Reaktion (e)]<sup>[24]</sup>.



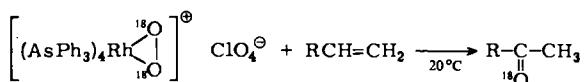
Bei elektrophilen Substraten erhält man das Peroxometall-Addukt durch 1,3-dipolare Cycloaddition der Peroxogruppe an ein Cyanolefin wie **6**<sup>[25b]</sup> oder ein Perfluorketon wie **8**<sup>[26]</sup>.



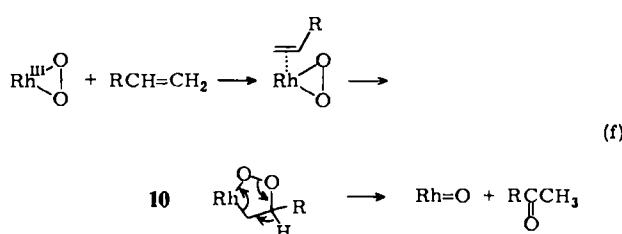
Die thermische Zersetzung des analog gewonnenen Palladium-Adduktes führte jedoch nicht zum Epoxid, sondern zu Produkten der oxidativen Spaltung<sup>[25b]</sup>.



Der erste Beweis für einen Sauerstoff-Transfer von einem Disauerstoff-Übergangsmetall-Komplex auf ein nicht aktiviertes Olefin war die selektive Bildung eines Methylketons aus <sup>18</sup>O-markiertem  $[(\text{AsPh}_3)_4\text{RhO}_2]^+\text{ClO}_4^-$  und terminalen Olefinen in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ , 85% Ausbeute)<sup>[27]</sup>.



Diese Sauerstoff-Übertragung wurde durch die bedeutende Entdeckung von *Read* et al. ermöglicht, die fanden, daß Rhodiumkomplexe wie  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  die Cooxygenierung terminaler Olefine zu Methylketonen und von  $\text{PPh}_3$  zu  $\text{O}=\text{PPh}_3$  unter Bedingungen bewirken, unter denen eine Wacker-Oxidation (Hydroxymetallierung des koordinierten Olefins durch Wasser) nicht gelingt<sup>[28]</sup>. Unsere Studien der  $\text{RhCl}_3/\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ - oder  $\text{Rh}(\text{ClO}_4)_3$ -katalysierten Oxidation terminaler Olefine durch molekularen Sauerstoff lassen ebenfalls darauf schließen, daß  $\text{O}_2$ -Aktivierung und O-Transfer an Reaktion (f) beteiligt sind<sup>[29]</sup>.



Diese katalytische Reaktion verläuft unter milden Bedingungen bei einem  $\text{O}_2$ -Verbrauch von bis zu 99% und mit Produkt-Selektivitäten, die von der Natur des Olefins abhängen. Die Reaktion wird durch Wasser stark gehemmt, durch wasserentziehende Mittel, z. B. 2,2-Dimethoxypropan, dagegen beschleunigt. Zwischen Olefin und Sauer-

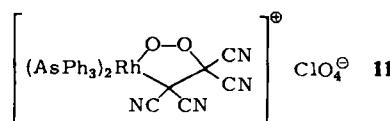
stoff besteht eine Konkurrenz-Situation: Höherer  $\text{O}_2$ -Partikulardruck hemmt die Oxidation des terminalen Olefins, stark komplexierende Olefine wie Styrol oder Cycloocten erweisen sich aber als weniger reaktiv. Die Reaktion wird durch Liganden (z. B. Phosphane) oder stark komplexierende Diolefine (z. B. 1,5-Cyclooctadien) sehr beeinträchtigt, denn diese Spezies konkurrieren mit dem Substrat um die freie Koordinationsstelle am Metall.

Die Produktverteilung hängt von der Art der Rhodium-Olefin-Wechselwirkung ab. Terminale und interne Olefine, z. B. Cyclohepten, die mit  $\text{Rh}^{\text{I}}$   $\pi$ -Komplexe vom Typ  $[\text{RhCl}(\text{olefin})_2]_2$  bilden, lassen sich selektiv in Ketone umwandeln, während Olefine, die zur Bildung von  $\pi$ -Allyl-Komplexen mit  $\text{Rh}^{\text{III}}$  neigen, wie etwa Cyclopenten, zu ungesättigten Ethern führen. Diese Produkte entstehen durch oxidative Substitution des Olefins durch den als Lösungsmittel verwendeten Alkohol<sup>[29]</sup>.

Die katalysierte Oxidation terminaler Olefine mit molekularem Sauerstoff zu Methylketonen wurde als Ergebnis zweier Reaktionsschritte interpretiert: einer Sauerstoff-Aktivierung durch cyclische Peroxymetallierung unter Verbrauch eines Sauerstoffatoms sowie einer anschließenden katalytischen Hydroxymetallierung vom Wacker-Typ, welche das zweite Sauerstoffatom von  $\text{O}_2$  aufbraucht.

Die in Reaktion (f) dargestellte Übertragung von Sauerstoff erfordert eine Koordination sowohl des Olefins als auch des Sauerstoff-Moleküls am gleichen Metallzentrum und die darauf folgende Markovnikov-orientierte Peroxymetallierung des koordinierten Olefins. Der Dioxarhodacyclus **10** zerfällt nicht wie der Dioxamolybdacyclus **2**; der weniger elektrophile Charakter von Rhodium bewirkt einen Elektron-Transfer zum  $\beta$ -Kohlenstoffatom sowie eine  $\beta$ -Wasserstoff-Verschiebung.

Bei der Reaktion von  $[(\text{AsPh}_3)_4\text{RhO}_2]\text{ClO}_4$  mit Tetracyanethen konnte das Dioxarhoda(III)-Addukt **11** isoliert werden.  $[\text{RhO}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)]\text{ClO}_4$ , ein Peroxorhodium-Komplex mit zweizähnigen Phosphanliganden, erwies sich gegenüber terminalen Olefinen als inaktiv, was wiederum die Notwendigkeit freier Koordinationsstellen am Rhodium zur koordinativen Aktivierung veranschaulicht<sup>[30]</sup>.

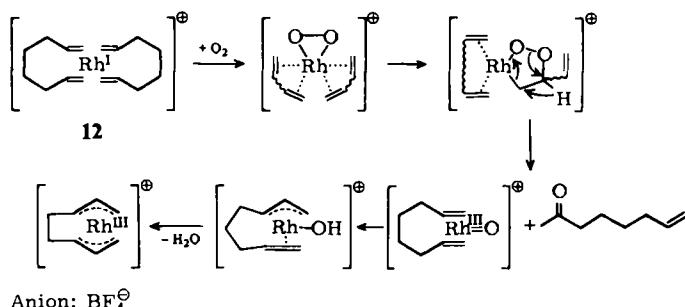


Eine weitere Stütze für eine Sauerstoff-Aktivierung bei der Rh-katalysierten Oxidation terminaler Olefine zu Methylketonen ist der Befund von *Mares* et al., daß 1-Octen in Gegenwart von <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O und  $\text{RhCl}(\text{AsPh}_3)_3$  nicht-markiertes 2-Octanon bildet<sup>[31]</sup>.

Wie in Reaktion (f) gezeigt, erhält man die Zwischenstufe **10** durch Reaktion des Peroxorhodium(III)-Komplexes mit dem Olefin. Gleichermaßen entsteht diese Spezies aus Disauerstoff und einem Olefinrhodium(I)-Komplex. Wir konnten beispielsweise  $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(1,7\text{-octadien})]_2$  isolieren, dessen Umsetzung mit  $\text{AgBF}_4$  in Gegenwart von 1,7-Octadien den kationischen Komplex **12** ergab, der nur noch olefinische Liganden an  $\text{Rh}^{\text{I}}$  enthält.

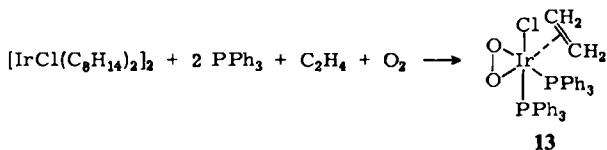
In wasserfreiem Isopropylalkohol und selbst in Gegenwart von überschüssigem 1,7-Octadien nimmt **12** 1 mol

Disauerstoff pro mol Rhodium auf und ergibt ca. 1 mol 7-Octen-2-on und 1 mol Wasser. Da kein Aceton gebildet wurde, nehmen wir an, daß als Wasserstoffquelle für  $\text{H}_2\text{O}$  nur das Olefin in Frage kommt; durch Öffnung des Dioxarhodacyclus über eine  $\beta$ -Wasserstoff-Verschiebung entstehen  $\pi$ -Allylkomplexe von  $\text{Rh}^{III}$ .



In Gegenwart eines Äquivalents  $\text{HBF}_4$  und eines großen Überschusses an 1,7-Octadien wird mehr als 1 mol  $\text{O}_2$  pro mol Rhodium absorbiert; man erhält weder Wasser noch Aceton (aus dem Lösungsmittel Isopropylalkohol). Unter diesen Bedingungen werden beide Sauerstoffatome von  $\text{O}_2$  in 2 mol Olefin eingebaut, und die Bildung von 7-Octen-2-on wird etwas katalysiert. Diese Reaktion läßt sich als Kombination von Peroxymetallierung und nachfolgender Wacker-Hydroxymetallierung beschreiben (siehe oben).

Peroxomolybdän- und Disauerstoffrhodium-Komplexe scheinen sich demnach bei der Sauerstoff-Übertragung auf Olefine ähnlich zu verhalten. Beide Male folgt auf die Koordination des Olefins an das Metall eine 1,3-dipolare Cycloperoxymetallierung des Substrats. Die Unterschiede in der Natur der Oxidationsprodukte (Epoxide, Ketone oder Produkte des oxidativen Zerfalls) sind auf die unterschiedlichen Öffnungsweisen der Dioxametallacylen zurückzuführen; hier spielen der elektrophile Charakter des Metalls und die Eigenschaften des Substrats eine Rolle. Ein solcher direkter Sauerstoff-Transfer auf nicht aktivierte Olefine erfordert offenbar spezielle Koordinationsmöglichkeiten, d. h. coplanare Nachbarstellung des Substrats und des Peroxoliganden am Metall. Ungünstige Verhältnisse finden sich bei den Komplexen  $\text{M}(\text{PPh}_3)_2\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}$ ) sowie bei dem  $\text{O}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  enthaltenden Iridium-Komplex 13<sup>[32]</sup> ( $\text{C}_8\text{H}_{14}$  = Cycloocten). Ungünstig sind auch einige andere Peroxoübergangsmetall-Komplexe mit 18 Valenzelektronen, z. B.  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbO}_2\text{Cl}$ <sup>[33]</sup>, oder mit einem Porphyrinring, z. B.  $(\text{tpy})\text{Mo}(\text{O}_2)_2$ <sup>[34]</sup> und  $(\text{tpy})\text{TiO}_2$ <sup>[35]</sup> (tpy: Tetraphenylporphyrin).



Als primäre Sauerstoffquelle dient bei den zuletzt angeführten Komplexen Wasserstoffperoxid, bei den Komplexen mit Metallen aus der 8. Nebengruppe des Periodensystems  $\text{O}_2$ . Daneben gibt es jedoch andere Metall-katalysierte Oxidationen, bei welchen als reaktive Zwischenstufen  $\text{M}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$  oder  $\text{M}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  auftreten. Hierzu zählen sowohl die Molybdän-, Bor- oder Aluminium-katalysierten Epoxidierungen durch Alkylhydroperoxide als

auch die Palladium-katalysierte Oxidation terminaler Olefine zu Methylketonen durch Alkylhydroperoxide oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Bei der Pd-katalysierten Ketonisierung terminaler Olefine mit *tert*-Butylhydroperoxid haben unsere Versuche zur Isolierung einer reaktiven Zwischenstufe zur Synthese stabiler, wohldefinierter *tert*-Butylperoxopalladiumcarboxylate der allgemeinen Formel  $[\text{Pd}(\text{RCO}_2)(\text{OO}t\text{Bu})_4]$  14 geführt; die Struktur des Derivates 14a mit  $\text{R} = \text{CCl}_3$ , ist in Figur 2 gezeigt<sup>[36]</sup>.

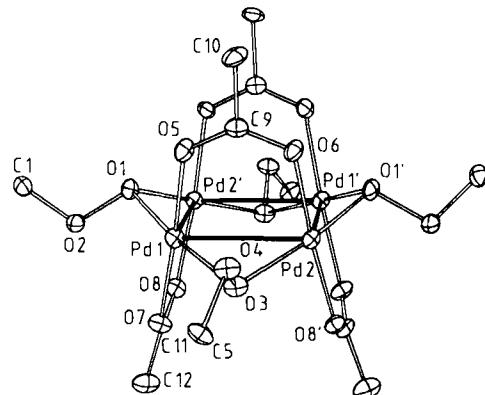
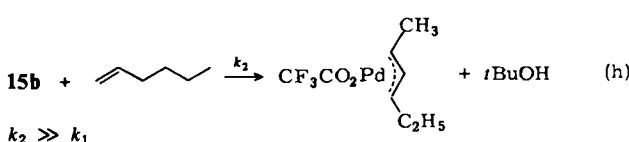
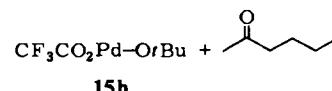
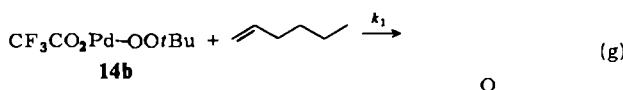


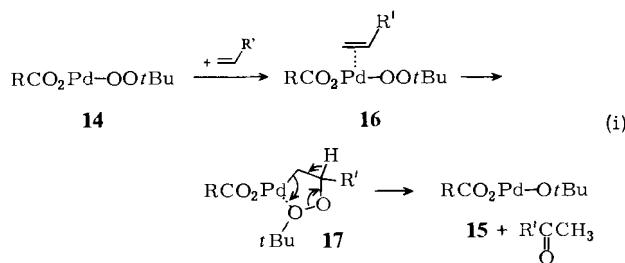
Fig. 2. Molekülstruktur des tetrameren Palladium-Komplexes  $[\text{Pd}(\text{Cl},\text{CCO}_2)(\text{OO}t\text{Bu})_4]$  14a im Kristall. Chloratome und Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Diese Palladiumalkylperoxide erwiesen sich als sehr effektive Reagenzien zur selektiven Umwandlung terminaler Olefine in Methylketone bei Raumtemperatur, und zwar in wasserfreien nichtbasischen organischen Solventien. Die Reaktivität solcher Komplexe gegenüber terminalen Olefinen nimmt in der Reihenfolge  $\text{R} = \text{CF}_3 > \text{C}_5\text{F}_{11} > \text{CCl}_3 > \text{CH}_3$  ab. *tert*-Butylperoxopalladiumtrifluoracetat 14b reagiert mit 1-Hexen in zwei Schritten: Sauerstoff-Transfer vom Komplex auf das Olefin führt zum Methylketon und zum *tert*-Butoxopalladium-Komplex 15b [Reaktion (g)]; durch anschließenden raschen Austausch der *tert*-Butoxygruppe am Metall gegen das Olefin bilden sich *tert*-Butylalkohol und ein  $\pi$ -Allyl-Komplex [Reaktion (h)].



Mit dem Palladium-Reagens 14b lassen sich lediglich terminale Olefine umwandeln. Interne Olefine ergeben direkt den  $\pi$ -Allyl-Komplex unter Freisetzung von *tert*-Butylhydroperoxid. Diese Beobachtungen haben uns veranlaßt, den Mechanismus (i) zu formulieren.

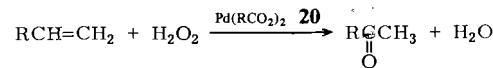
Der erste Schritt besteht in der Metallkoordination des terminalen Olefins (Komplex 16). Ein nucleophiler Angriff der *t*BuOO-Gruppe am koordinierten, elektrophilen



Olefin, die „*cis*-Peroxypalladierung“, führt dann zur Bildung der pseudocyclischen Zwischenstufe **17**. Der Zerfall von **17** verläuft unter Spaltung der O—O-Bindung, und nach  $\beta$ -Wasserstoff-Verschiebung erhält man das Methylketon und den *tert*-Butoxopalladium-Komplex **15**. Dieser Reaktionsschritt entspricht der Spaltung des Dioxarhodacyclus **10**.

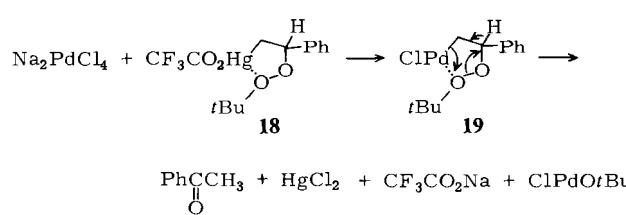
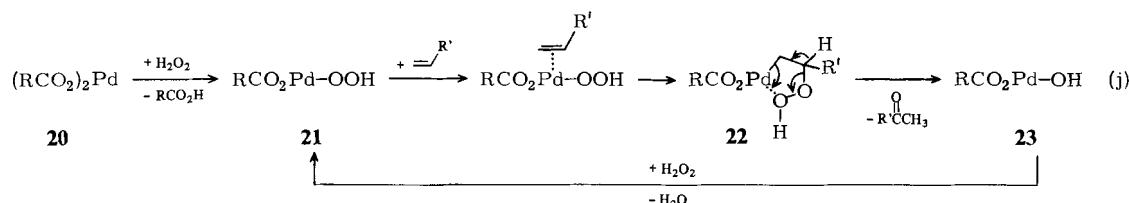
In diesem Zusammenhang fällt die Verwandtschaft der pseudocyclischen Zwischenstufe **17** mit den (Alkyldioxyalkyl)quecksilber-Komplexen **18** auf; diese sind aus *t*BuOOH, Olefinen und Quecksilber(II)-carboxylaten zugänglich<sup>[37]</sup>. Die Röntgen-Strukturanalyse eines solchen Addukts, BrHg—CH(Ph)CH(Ph)—OO*t*Bu, lässt eine deutliche Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem der *tert*-Butylgruppe benachbarten Sauerstoffatom im Sinne einer pseudocyclischen Struktur erkennen<sup>[38]</sup>. Aufgrund der leichten Transmetallierung von Organoquecksilber-Verbindungen durch Palladiumchlorid<sup>[39]</sup> nahmen wir an, daß Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> mit **18** das wenig beständige, pseudocyclische Zwischenprodukt **19** bildet, welches unter Abspaltung von Methylketon zerfällt. Tatsächlich erhält man bei 20 °C in Tetrahydrofuran (THF) 95% Acetophenon und unlösliches HgCl<sub>2</sub><sup>[36]</sup>.

Kürzlich fanden wir, daß auch Palladium(II)-carboxylate **20** effektive Katalysatoren für die selektive Oxidation terminaler Olefine mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sind<sup>[41]</sup>.

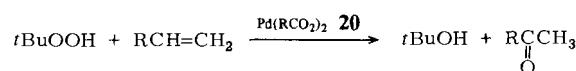


Diese Reaktion führt man vorteilhaft zwischen 20 und 80 °C in Lösungsmitteln wie *tert*-Butylalkohol durch. Als beste Katalysatoren haben sich **20** und **14**, R=CH<sub>3</sub> oder CF<sub>3</sub>, erwiesen; Palladium-Komplexe mit stark koordinierenden zweizähnigen Liganden sind dagegen in *tert*-Butylalkohol nicht aktiv. Ausreichender Umsatz (>90%) des Substrats zum Methylketon erfordert Wasserstoffperoxid in hohem Überschuß relativ zum Olefin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Olefin ≥ 3 : 1).

Erwartungsgemäß lassen sich nur terminale Olefine wie 1-Hexen, 1-Octen, 1-Dodecen oder Allylacetat mit ausreichendem Umsatz und ausreichender Selektivität (bis zu 90%) zum Methylketon oxidieren. Der Katalysator ist recht effizient: Mit einem mol Pd(OAc)<sub>2</sub> werden etwa 400 mol 1-Octen pro Stunde in 2 Octanon umgewandelt (80 °C, Olefin:Pd(OAc)<sub>2</sub>=1500:1, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:1-Octen=5:1). Die Reaktion verläuft unter teilweiser Zersetzung des Wasserstoffperoxids, pro mol reagierendem 1-Octen werden 2–3 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verbraucht. Verwendet man zur Pd(OAc)<sub>2</sub>-katalysierten Oxidation von 1-Octen in *tert*-Butylalkohol H<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sub>2</sub> in Gegenwart eines großen Überschusses an H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, so erhält man nur unmarkiertes 2-Octanon. Dieses Experiment zeigt, daß nur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und *nicht* Wasser (vgl. Wacker-Prozeß) als Sauerstoffquelle für das Keton in Frage kommt. Somit läßt sich ein zu (i) analoger Mechanismus (j) aufstellen<sup>[41]</sup>.



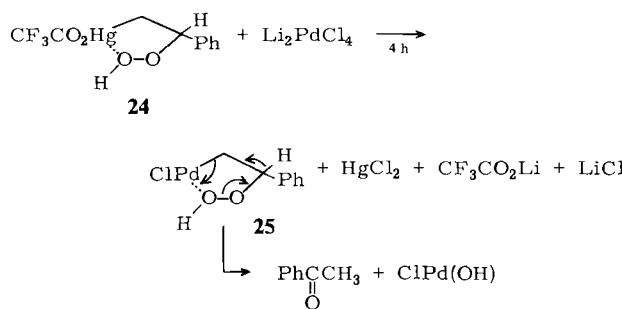
Methylketone lassen sich katalytisch gewinnen, wenn *t*BuOOH im Überschuß zur Regeneration von **14** aus dem Alkoxy-Komplex **15** [Reaktion (i)] verwendet wird. Um die Bildung eines  $\pi$ -Allyl-Komplexes und damit geringere Selektivitäten zu vermeiden, ist ein großer Überschuß von *t*BuOOH relativ zum Olefin nötig<sup>[40]</sup>.



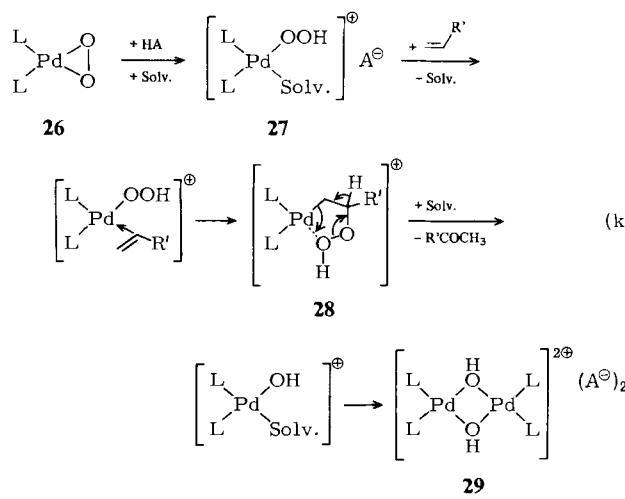
Die reaktive Spezies ist das Hydroperoxid **21**, das durch Austausch einer Carboxylatgruppe von **20** am Palladium entsteht. Diese Spezies überträgt ein Sauerstoffatom an das koordinierte Olefin und ergibt so, über einen dem Mechanismus (i) entsprechende Hydroperoxypalladierung ein Methylketon und das Palladiumhydroxid **23**. Die Spezies **21** läßt sich aus **23** und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Austritt von Wasser regenerieren. Man benötigt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wieder in hohem Überschuß, um eine Wacker-Hydroxypalladierung des Olefins durch **23** zu vermeiden, um die Bildung von  $\pi$ -Allyl-Komplexen auszuschließen und um den Verlust durch Zerfall des instabilen Palladiumhydroperoxids **21** (O<sub>2</sub>-Entwicklung) zu kompensieren. Trotz zahlreicher Versuche ist die Isolierung einer solchen Palladiumhydroperoxid-Spezies noch nicht gelungen. Es gibt jedoch indirekte Hinweise auf die Existenz solcher Zwischenstufen bei der Ketonisierung terminaler Olefine:

1. Transmetallierung Hg/Pd bei der Reaktion der stabilen Hydroperoxyalkylquecksilber-Verbindung **24**<sup>[42]</sup> mit

$\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  ( $20^\circ\text{C}$ , THF) ergibt in 85% Ausbeute Acetophenon<sup>[43]</sup>.



2. Das Kation **27** kann durch Protonierung von **26** mit einem Äquivalent einer starken, nicht-koordinierenden Säure wie etwa  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  in einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /1-Octen-Lösung erzeugt werden; dabei entsteht sowohl 2-Octanon (50% bezogen auf Pd) als auch  $\text{Ph}_3\text{PO}$  (36%). Wie Reaktion (k) zeigt, setzt die Protonierung der Peroxogruppe im inaktiven Komplex **26** eine Koordinationsstelle frei (**27**), die von einem Solvensmolekül eingenommen wird<sup>[44]</sup>; erst dies ermöglicht eine Koordination des Olefins als Voraussetzung für die Hydroperoxyperoxypalladierung. Der Di- $\mu$ -hydroxo-Komplex **29**,  $\text{A} = \text{BF}_4^-$ , konnte isoliert werden. Zugabe einer Säure mit stark koordinierendem Anion, z. B.  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ , hemmt die Oxidation, da nun die Koordinationsstelle vorzugsweise durch Trifluoracetat und nicht durch das Olefin besetzt wird. Bei Oxidation von 1-Octen in Gegenwart von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  im Überschuß erhält man wieder nur unmarkiertes 2-Octanon, d. h. als Sauerstoffquelle dient auch hier nicht das Wasser, sondern der im Komplex gebundene molekulare Sauerstoff.



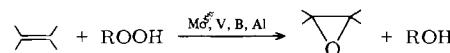
Diese Ergebnisse zeigen, daß unter den angegebenen Bedingungen die interne *cis*-Hydroperoxyperoxypalladierung des koordinierten Olefins gegenüber der externen *trans*-Hydroxymetallierung durch Wasser (Wacker-Prozeß) bevorzugt ist. Die Befunde illustrieren somit eine weitere Möglichkeit der Sauerstoff-Aktivierung und -Übertragung in der Koordinationssphäre eines Metalls: Man benötigt hier nur eine monoanionische OOH-Gruppe in Nachbarstellung zum koordinierten Olefin, während bei den Rhodi-

um-Komplexen [siehe Reaktion (f)] das Peroxo-Dianion in Nachbarstellung zur freien Koordinationsstelle vorhanden sein mußte.

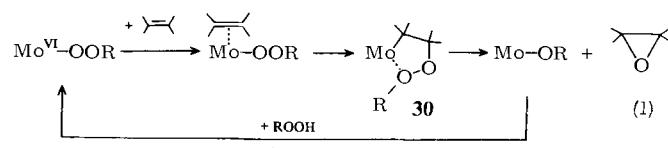
Platinhydroperoxide —Pt—OOH, die auf gleiche Weise durch Protonierung von  $(\text{PPh}_3)_2\text{PtO}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  erhältlich sind, reagieren nicht mit terminalen Olefinen; möglicherweise spielt hier die geringere Koordinationsfähigkeit des Platins im Vergleich zum Palladium eine Rolle<sup>[43]</sup>.

Es scheint daher, daß Disauerstoff-Komplexe von Metallen der 8. Nebengruppe recht leicht Sauerstoff übertragen können, vorausgesetzt, daß eine geeignete Koordinationsstelle für das Olefin entweder schon existiert (Rhodium-Komplexe) oder zumindest durch Protonierung der Peroxogruppe freigemacht werden kann (Palladium-Komplexe). Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, kann kein Sauerstoff auf das Olefin übertragen werden.

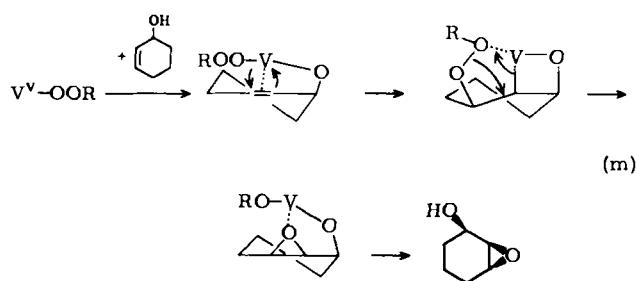
Das Konzept der pseudocyclischen Peroxymetallierung läßt sich auch zur Interpretation der Molybdän-, Vanadium-, Bor- und Aluminium-katalysierten Olefin-Epoxidation mit Alkylhydroperoxiden heranziehen.



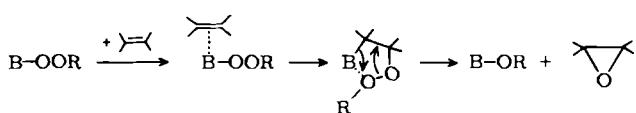
Die Mo-katalysierte Reaktion ist bei Halcon in großem Maßstab für die Produktion von Propylenoxid durch Oxidation von Propylen mit *tert*-Butylhydroperoxid entwickelt worden<sup>[45]</sup>. Viele Merkmale dieser Reaktion erinnern an die Olefin-Epoxidierung mit Peroxomolybdän-Komplexen, so z. B. die hohe Stereoselektivität, die Retention der Konfiguration, die mit zunehmend nucleophilem Charakter wachsende Reaktivität sowie die Hemmung der Reaktion durch koordinierende Lösungsmittel oder Liganden<sup>[46]</sup>. Des Weiteren wird die Reaktion durch das Coprodukt Alkohol gehemmt. Die reaktiven Zwischenstufen dieser Reaktion sind noch nicht vollständig charakterisiert worden, doch haben  $^{18}\text{O}$ -Markierungsexperimente bereits ergeben, daß es sich hier um Alkylperoxomolybdän-Komplexe handelt, die durch Verdrängung eines Liganden an  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  mit Hydroperoxid entstehen<sup>[6]</sup>.



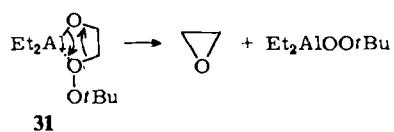
Der Mechanismus (I) ist in Einklang mit den Beobachtungen an dieser katalytischen Oxidation. Der Koordination des nucleophilen Substrats an  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  folgt eine pseudocyclische Alkylperoxymetallierung des koordinierten Olefins. Die Zwischenstufe **30** ähnelt der cyclischen Zwischenstufe **2**, die in Reaktion (c) für die Olefin-Epoxidierung mit dem Komplex  $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPA}$  postuliert wurde; **30** zerfällt in gleicher Weise in Epoxid und ein Molybdänalkoxid. Die koordinativ starre Struktur von **30** erklärt auch die hohe Stereoselektivität der Reaktion; die Vanadium-katalysierte Epoxidation von Allylalkoholen ergibt beispielsweise nahezu quantitativ *syn*-Epoxide [Reaktion (m)]<sup>[47]</sup>.



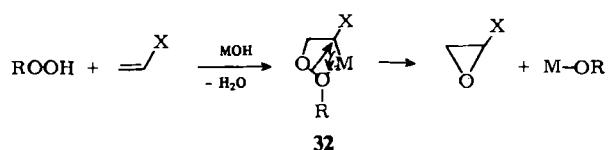
Die Metall-Olefin-Assoziation, die der Peroxymetallierung vorausgeht [Reaktionen (c), (l)], ist eine reine Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung, da es sich sowohl bei Mo<sup>VI</sup> als auch bei V<sup>V</sup> um d<sup>0</sup>-Systeme handelt. Es war daher zu erwarten, daß sich Verbindungen mit Acceptor gebundenen Alkylperoxy-Gruppen ebenfalls zur Olefin-Epoxidation eignen. Ein solches Verhalten ist in der Tat bei Borverbindungen gefunden worden: Sie katalysieren die Epoxidation von Olefinen mit Alkylhydroperoxiden<sup>[48]</sup>. Bortris(alkylperoxyde) B(OOR)<sub>3</sub> epoxidieren Olefine im stöchiometrischen Verhältnis<sup>[49]</sup>, vermutlich über eine Alkylperoxyborierung der Doppelbindung.



Ähnlich katalysieren Aluminiumverbindungen wie (tBuO)<sub>3</sub>Al die Olefin-Epoxidierung mit Alkylhydroperoxiden; besonders die Umwandlung von Allylalkoholen in *syn*-Epoxide verläuft sehr selektiv<sup>[50]</sup>. Zu diesem Reaktionstyp zählt ebenfalls die Zersetzung der Aluminiumverbindung 31 zu Ethylenoxid<sup>[51]</sup>.



Fünfgliedrige „pseudocyclische“ Peroxide wie 32 wurden auch als Zwischenstufen bei der Epoxidierung elektro-nenarmer Olefine durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder ROOH in Gegenwart von Alkali vermutet<sup>[52]</sup>.

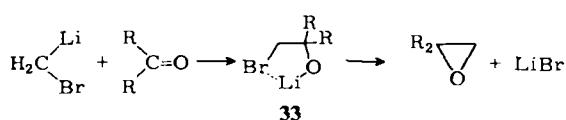


R = H oder *tert*-Alkyl

X = Acceptor-Substituent; die Reaktivität von CH<sub>2</sub>—CHX nimmt in der Reihenfolge X = NO<sub>2</sub> > SO<sub>3</sub>R > CHO > COR > COOR > CN ab

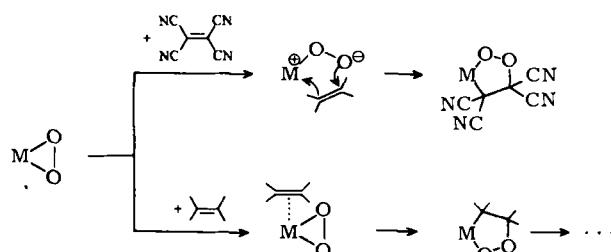
M = Alkalimetall; die Aktivität der Base nimmt in der Reihenfolge KOH < NaOH < LiOH zu

Epoxide lassen sich auch durch Umsetzung von Carbonylverbindungen mit  $\alpha$ -Brommethylolithium erhalten, wahrscheinlich tritt hier die pseudocyclische Zwischenstufe 33 auf<sup>[53]</sup>.

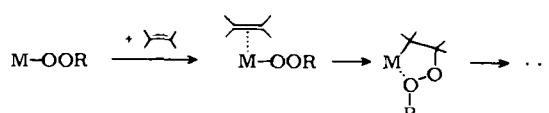


Befunde und mechanistische Interpretationen aus Abschnitt 2 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Peroxometall-Komplexe verhalten sich als 1,3-dipolare Reagenzien M<sup>+</sup>—O—O<sup>−</sup>. Die Peroxogruppe reagiert entweder dimolekular mit elektrophilen Substraten wie Tetracyanethen und Hexafluoraceton oder monomolekular mit koordinierten nucleophilen Olefinen oder Ketonen, die sich in metallkoordinierter Form ebenfalls als Elektrophile verhalten. In beiden Fällen ist das Primärprodukt ein fünfgliedriger Dioxametallacyclus; diese Reaktion wird als cyclische Peroxymetallierung bezeichnet.



2. Alkylperoxy- oder Hydrogenperoxometall-Komplexe reagieren mit Olefinen über einen intramolekularen nucleophilen Angriff der Gruppe —OOR bzw. —OOH am koordinierten und durch die Metallkoordination elektrophilen Olefin. Wie die cyclische Peroxymetallierung entspricht auch diese Reaktion dem allgemeinen  $\pi$ - $\sigma$ -Umlagerungsschema (*cis*-Insertion), das für die meisten Übergangsmetall-katalysierten Umwandlungen von Olefinen gilt<sup>[13]</sup>. Als Primärprodukt erhält man hier eine fünfgliedrige, „pseudocyclische“ Alkyldioxyethylmetall-Verbindung.



3. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der intramolekularen, cyclischen oder pseudocyclischen Peroxymetallierung ist die Koordination des Olefins oder Keton an das Metall. Dies erfordert eine freie Koordinationsstelle in Nachbarstellung zur Peroxogruppe. Die Reaktion wird daher durch zunehmend elektrophilen Charakter des Metalls und zunehmend nucleophile Eigenschaften des Substrats begünstigt; die Anwesenheit stark koordinierender Liganden oder Lösungsmittel verhindert dagegen die Komplexierung des Substrats und damit die Reaktion.

4. Der Zerfall der cyclischen und pseudocyclischen Peroxymetall-Addukte verläuft über eine konzertierte 1,3-dipolare Cycloreversion. Die Produktverteilung hängt dabei vom Metall und von den Substituenten des Substrats ab. Reine Lewis-Säuren oder d<sup>0</sup>-Übergangsmetall-Komplexe mit peroxidischen Substituenten führen vor-

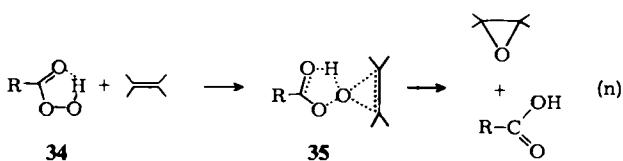
zugsweise zu Epoxiden aus Olefinen und zu Estern aus Ketonen (Baeyer-Villiger-Oxidation). Bei Komplexen mit den weniger elektrophilen Metallen der 8. Nebengruppe tritt vorwiegend  $\beta$ -Wasserstoff-Verschiebung ein; hier ergibt die Oxidation terminaler Olefine Methylketone, und einige elektrophile Olefine werden auch oxidativ gespalten.

5. Die Peroxymetallierung erfordert eine Aktivierung sowohl des Disauerstoffs als auch des Olefins am selben Metallzentrum: a) Sauerstoff kann dabei entweder bereits als Peroxid zur Verfügung stehen ( $H_2O_2$  oder  $ROOH$ ) oder durch Übertragung zweier Elektronen vom Metall (z. B. Rh, Pd) zum Peroxid reduziert werden. b) Bei der Metallkoordination verliert das Olefin seinen nucleophilen Charakter und wird zu einem Elektrophil; erst dies ermöglicht einen intramolekularen nucleophilen Angriff durch das Peroxid.

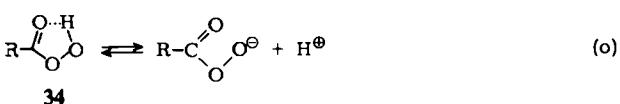
### 3. Sauerstoff-Übertragung durch organische Peroxide: 1,3-dipolare Cycloaddition von Dioxiranen

#### 3.1. Oxidation durch Peroxysäuren

Die mechanistische Interpretation organischer Oxidationsreaktionen war und ist noch geprägt vom Konzept des „elektrophilen Sauerstoffs“ – eine Bezeichnung, die die Natur des durch Peroxysäuren übertragenen Sauerstoffatoms charakterisieren soll<sup>[54]</sup>. Der „Butterfly“-Mechanismus der Olefin-Epoxidierung durch Peroxysäuren, 1950 von Bartlett vorgeschlagen, illustriert dieses Konzept [Reaktion (n)]<sup>[55]</sup>:



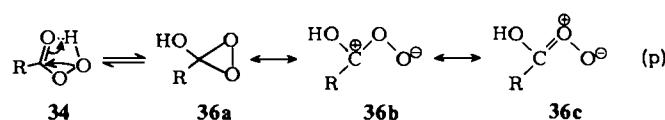
Der Mechanismus umfaßt einen nucleophilen Angriff des Olefins am endständigen, „elektrophilen“ Sauerstoffatom der Hydroperoxygruppe, gefolgt vom Zerfall der Zwischenstufe 35 in das Epoxid und die Carbonsäure. Obwohl sich dieser Mechanismus als sehr nützlich zur Interpretation zahlreicher Epoxidationen erwiesen hat und auch theoretisch gestützt wurde<sup>[56, 57]</sup>, bleibt doch zu bedenken, daß der elektrophile Charakter des übertragenen Sauerstoffatoms bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. Im Gegenteil, man sollte eigentlich erwarten, daß Peroxysäuren mit Säurekonstanten von  $pK = 3.7$  ( $R = CF_3$ ) oder  $pK = 7.6$  ( $R = CH_3$ ) in Lösung gemäß (o) dissoziert sind und eher eine negative Ladung am terminalen Sauerstoffatom haben sollten.



Darüber hinaus steigt die Geschwindigkeit der Epoxidierung mit zunehmender Acidität der Peroxysäure; die Acidität kann durch Einführung von Elektronenacceptor-Substituenten gesteigert werden<sup>[58]</sup>. Hjelmeland und Loew

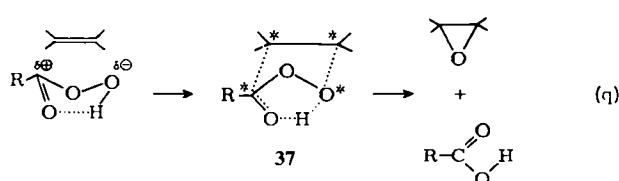
haben überdies durch ab-initio- und semiempirische MO-Rechnungen ermittelt, daß in Peroxysäuren *keines* der beiden peroxidischen Sauerstoffatome elektrophilen Charakter hat<sup>[59]</sup>. Diese Resultate machen die Assoziation 35 zwischen Olefin und Peroxysäure im Sinne eines Ladungsausgleichs-Konzeptes sehr unwahrscheinlich. Ein nucleophiler Angriff auf Peroxysäuren sollte viel eher am elektrophilen Zentrum des Moleküls, d. h. am Kohlenstoffatom der  $CO_2H$ -Gruppe stattfinden, wie etwa bei der Hydrolyse mit  $H_2^{18}O$  gezeigt worden ist<sup>[60]</sup>.

Einen alternativen Mechanismus der Peroxysäure-Oxidation haben Kwart et al. später vorgeschlagen; darin wird die Peroxysäure mit ihrer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung als Hydroxy-substituiertes Dioxiran aufgefaßt [Reaktion (p)]<sup>[61, 62]</sup>.

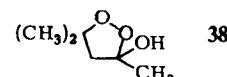


Die Existenz der Peroxymethylen-Verbindungen 36 wurde erstmals 1949 von Criegee für die Olefin-Ozonolyse postuliert<sup>[63]</sup>. Obwohl solche Spezies noch nicht isoliert werden konnten, haben sich doch zahlreiche Argumente für ihre Beteiligung bei vielen Oxidationsreaktionen finden lassen. Das Dioxiran 36a ist bei der Gasphasen-Reaktion von Ozon mit Ethen nachgewiesen worden<sup>[64]</sup>; nach theoretischen Untersuchungen ist 36a weit stabiler als das Zwitterion 36b, als die cis- und trans-Carbonyloxide 36c oder als entsprechende Diradikale<sup>[65]</sup>. Dioxirane sind somit die zu erwartenden Zwischenstufen sowohl der pericyclischen Umlagerung von Peroxysäuren 34 als auch des Zerfalls von Primärozoniden (siehe Abschnitt 3.3.3).

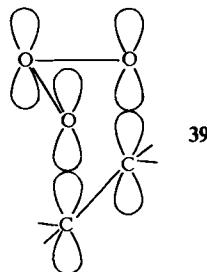
Der Kwartsche Epoxidations-Mechanismus (q) besteht aus der 1,3-dipolaren Cycloaddition der Peroxysäure an die Doppelbindung und dem anschließenden Zerfall des cyclischen Peroxids 37 zu Epoxid und Carbonsäure<sup>[62]</sup>.



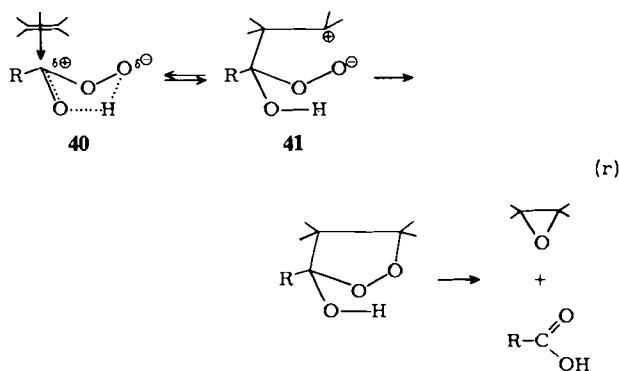
Aus der Tatsache, daß 1,2-Dioxolane wie 38 unerwartet stabil sind und selbst bei  $100^\circ C$  nur geringe Mengen Epoxid bilden, läßt sich schließen, daß „ein derartiges Dioxolan nicht wirklich entsteht, sondern daß schon die Annäherung der Reaktanden zur Bindungsbildung eine Umlagerung zum Epoxid bewirkt. Verursacht wird dies durch die konformativen Gegebenheiten, die den O—O-Bindungsbruch ohne zwischenzeitliches Auftreten eines 1,2-Dioxolans (des hypothetischen, nicht-planaren, stabilen Produkts der 1,3-dipolaren Cycloaddition) ermöglichen“<sup>[62]</sup>.



Molekülorbital-Modelle zeigen, daß im Übergangszustand **37** vier Zentren (\*) in einer Ebene liegen müssen. Diese Envelope-Konformation ähnelt der Geometrie des Übergangszustands **39**, die für die *supra-supra*-Addition von Ozon ( $4\pi$ ) an Olefine ( $2\pi$ ) postuliert wurde<sup>[66]</sup>. Es sei daran erinnert, daß auch für die Epoxidation mit  $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPA}$  [Reaktion (c)] eine Coplanarität von Olefin und Peroxoligand erforderlich ist.



Die mechanistische Analogie zwischen den Olefin-Epoxydierungen durch Peroxysäuren und durch  $\text{MoO}_5 \cdot \text{HMPA}$  läßt sich weiter treiben, wenn man annimmt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, auch bei der organischen Reaktion, die Bildung eines Charge-Transfer- $\pi$ -Komplexes zwischen dem nucleophilen Olefin und dem elektrophilen Kohlenstoffatom der Peroxymethylengruppe ist. Danach kann der nucleophile Angriff des terminalen Sauerstoffatoms der Peroxidgruppe am „koordinierten“ elektrophilen Olefin (**40**) oder am positiv geladenen C-Atom (**41**) erfolgen [Reaktion (r)].



Damit würde verständlich, warum Acceptor-Substituenten in der Peroxysäure über eine Erhöhung der Elektronegativität des C-Atoms im Zwitterion die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes begünstigen und dadurch die Geschwindigkeit der Epoxidation vergrößern. Entsprechend werden elektronenreiche Olefine leichter koordiniert und so auch rascher epoxidiert<sup>[56]</sup>.

Es ist zu erwarten, daß das Olefin bei der Komplexbildung seinen nucleophilen Charakter verliert, wodurch ein Markovnikov-orientierter, nucleophiler Angriff durch das endständige Sauerstoffatom möglich wird. Diese Erwartung ist in Einklang mit dem von Hanzlik et al.<sup>[67]</sup> gemessenen sekundären Isotopeneffekt. Diese Untersuchungen zeigten klare Unterschiede zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Positionen des Olefins im Übergangszustand. Die Bestimmung von Hammett-Konstanten bei der Epoxidation mit Peroxysäuren<sup>[56, 68]</sup> ergab für die Olefine negative  $\rho$ - sowie erhebli-

che  $\sigma^+$ -Beiträge und für die Peroxysäuren positive  $\rho$ -Werte. Diese Resultate sprechen für eine Ladungstrennung im Übergangszustand: Der Olefinteil ist positiv, der Peroxysäureteil negativ polarisiert<sup>[67]</sup>. Übrigens haben auch kinetische Untersuchungen zur Epoxidation mit Peroxysäuren in Gegenwart stickstoffhaltiger Basen gezeigt, daß zuerst ein Charge-Transfer-Komplex entsteht<sup>[69]</sup>.

In gleicher Weise lassen sich die Lösungsmittelleffekte bei der Peroxysäure-Epoxydation auf die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen zurückführen. Basische Lösungsmittel oder Liganden wie etwa DMF, Amin-, Phosphan-, oder Arsanoxide hemmen die Epoxidation, indem sie die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung der Peroxysäure aufbrechen und so die Bildung des Dioxirans verhindern<sup>[70]</sup>. Stabile kristalline Komplexe aus Peroxysäuren und derartigen Liganden lassen sich isolieren<sup>[71]</sup>; die röntgenographisch ermittelte Struktur des Addukts **42** aus *p*-Nitroperbenzoësäure und Triphenylphosphinoxid ist in Figur 3 abgebildet<sup>[72]</sup>.

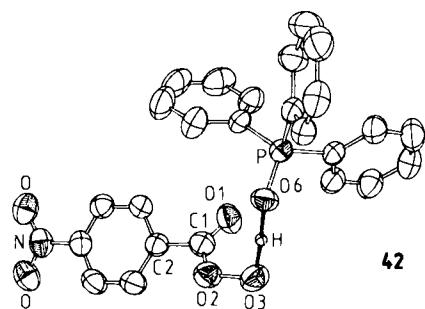


Fig. 3. Molekülstruktur des Komplexes **42** aus *p*-Nitroperbenzoësäure und Triphenylphosphinoxid im Kristall [72].

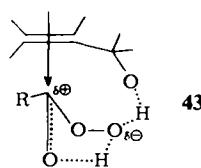
Die Beobachtung, daß die Epoxidation in  $\pi$ -Donor-Lösungsmitteln, z. B. aromatischen Kohlenwasserstoffen, langsamer abläuft als in chlorierten, nicht-aromatischen Lösungsmitteln<sup>[56, 73]</sup>, kann ebenfalls durch Konkurrenz zwischen Olefin und Lösungsmittel bei der Bildung von Charge-Transfer- $\pi$ -Komplexen mit der Peroxysäure erklärt werden.

Als Argument gegen den Kwart- [fünfgliedriger Übergangszustand, siehe Reaktion (q)] und für den Bartlett-Mechanismus [dreigliedriger Übergangszustand, siehe Reaktion (n)] wurde die Beobachtung angeführt, daß Norbornen und Cyclohexen gegenüber Peroxysäuren einen geringeren Reaktivitätsunterschied ( $k_1/k_2 = 1.2$ ) aufweisen als gegenüber dem 1,3-dipolaren Reagens Phenylazid ( $k_1/k_2 = 6500$ )<sup>[74, 75]</sup>.

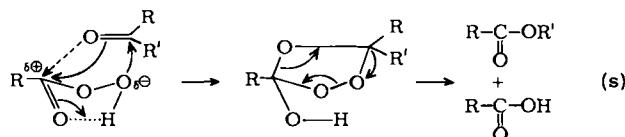
Diese Ergebnisse sprechen jedoch nicht unbedingt gegen den Mechanismus (r), denn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Bildung des  $\pi$ -Komplexes **40** (dreigliedriger Übergangszustand). Das Olefin reagiert daher gemäß seinem nucleophilen Charakter, unbeeinflußt von der Ringspannung; diese spielt erst im nächsten Schritt, der nicht geschwindigkeitsbestimmenden 1,3-dipolaren Cycloaddition, eine Rolle.

Die bevorzugte Bildung von *cis*-Epoxiden aus Hydroxy-, Carboxy- oder Carboxylat-substituierten Olefinen<sup>[56]</sup> läßt sich ebenso durch den modifizierten Kwart-Mechanismus (r) verstehen; hierzu ist die Bildung Wasserstoffbrücken gebundener Zwischenstufen **43** anzunehmen.

Ein modifizierter Kwart-Mechanismus, d. h. Bildung eines Charge-Transfer- $\pi$ -Komplexes zwischen Olefin und Peroxsäure im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, gefolgt von einer 1,3-dipolaren Epoxidation, vermag somit die meisten Beobachtungen bei dieser Reaktion zu erklären.



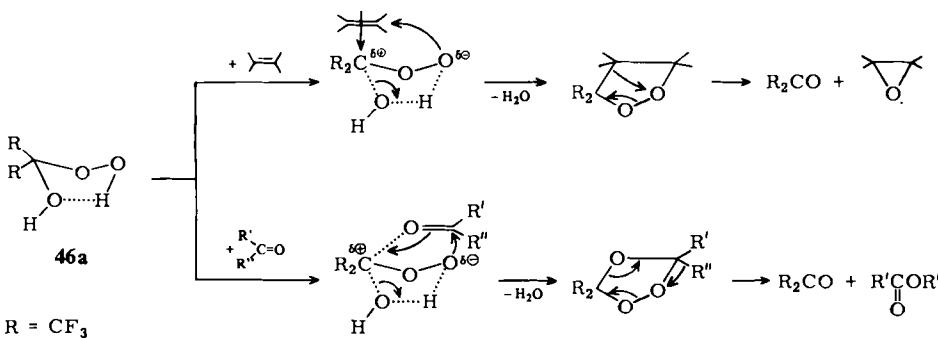
Ein analoger Mechanismus eignete sich auch zur Beschreibung der Baeyer-Villiger-Oxidation, d. h. der Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Peroxsäuren zu Estern<sup>[76]</sup>. Zwischen diesem Mechanismus (s) und der Bil-



dung stabiler Metalloczonide in der Reaktion von Peroxoplatin-Komplexen mit Ketonen [Reaktion (e)] besteht große Ähnlichkeit; dies gilt auch für die Baeyer-Villiger-Lactonisierung cyclischer Ketone mit Peroxomolybdän-Komplexen [Reaktion (d)].

### 3.2. Oxidation durch Dioxirane

Das herausragende gemeinsame Merkmal der in Tabelle 1 aufgeführten Peroxid-Reagentien besteht in ihrer Neigung, über sigmatrope Umlagerungen und oft auch unter Abspaltung von Wasser, Alkohol oder N<sub>2</sub> zu Dioxiranen zu reagieren. Als Sauerstoffquelle für die Dioxirane sind

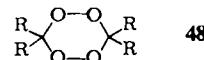


<sup>3</sup>O<sub>2</sub>, <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (Singulett-Sauerstoff), Ozon oder Wasserstoffperoxid geeignet. Die meisten Reagentien in Tabelle 1 enthalten Elektronenacceptor-Substituenten. Alle diese Peroxid-Spezies wirken als Oxidationsmittel: Sie epoxidieren Olefine, wandeln Ketone in Ester um (Baeyer-Villiger-Oxidation), oxidieren organische Schwefel- und Stickstoffverbindungen und hydroxylieren zum Teil auch nucleophile C—H-Gruppen.

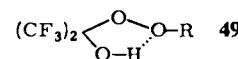
Die Verwendung einer wasserfreien Mischung aus Hexafluoracetron und Wasserstoffperoxid zur selektiven

Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen wurde zuerst von Chambers und Clark beschrieben<sup>[77]</sup>. Später zeigte sich, daß dieses Reagens auch Olefine selektiv epoxidiert<sup>[78]</sup>, Amine und Sulfide in ihre Oxide umwandelt<sup>[79]</sup> und Aldehyde zu Carbonsäuren oxidiert<sup>[80]</sup>. Ebenso erwies sich die Kombination aus Hexachloraceton<sup>[81]</sup> oder Carbonylditriazol<sup>[82]</sup> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als geeignet für die Olefin-Epoxidation. Solvens ist üblicherweise wasserfreies Dichlormethan. Zwar konnte bei der Reaktion von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> noch keine reaktive Zwischenstufe isoliert werden, doch handelt es sich dabei höchstwahrscheinlich um das Hydroxy-hydroperoxid 46a, das sich durch Wasserabspaltung in Bis(trifluormethyl)dioxiran 47a umwandelt (Tabelle 1).

Die Bildung von 47a entspricht der Reaktion von Übergangsmetallociden mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Peroxo-Komplexen 1; der vorteilhafte elektrophile Charakter des Kohlenstoffatoms im Dioxiran ergibt sich aus dem Elektronenacceptor-Effekt der beiden CF<sub>3</sub>-Gruppen. Dimere (oder trimere) cyclische Peroxide wie etwa 48 können formal als stabile Dioxiran-Oligomere aufgefaßt werden; man erhält sie durch Umsetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Carbonylverbindungen<sup>[83]</sup>.



Der Sauerstoff-Transfer von einem Dioxiran (z. B. 47a) auf nucleophile Substrate wie etwa Olefine oder Ketone könnte sich demnach in Analogie zum Mechanismus (r) (Umlagerung der Peroxsäure) vollziehen.



Bemerkenswert ist dabei, daß die zu 49 führende Kombination aus Alkylhydroperoxid und Hexafluoraceton Olefine *nicht* epoxidiert<sup>[78a]</sup>: Ein Dioxiran kann sich hier nicht bilden!

Epoxidationsreagentien erhält man auch aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und dehydratisierenden Orthoestern wie MeC(OEt)<sub>3</sub><sup>[84]</sup>; ihre Aktivität läßt sich auf die Bildung reaktiver Ethoxy-substituierter Dioxirane 50 zurückführen (Tabelle 1).

Reaktive Dioxirane entstehen ebenfalls bei Oxygenierungen mit O<sub>2</sub> oder O<sub>3</sub> in aprotischen Lösungsmitteln. So können z. B. Epidioxyfurane wie 51 (Tabelle 1) Olefin-Epoxidationen und Baeyer-Villiger-Lactonisierung cyclischer Ketone bewirken, vermutlich unter Beteiligung des intermediären Dioxirans 52<sup>[85]</sup>.

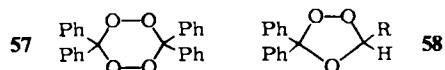
Tabelle 1. Organische Peroxid-Reagentien. Es bedeuten A: Olefin-Epoxidation; B: Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen zu Estern; C: Hydroxylierung von Kohlenwasserstoffen; D: Oxidation organischer Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen; E: Umwandlung von Carbonylverbindungen in Ozonide.

Edukte oder Synthese	normale Form	Dioxiranform	Reaktivität
$\text{RCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$ $\xrightarrow{\text{H}^+}$			Beliebiges R: A, B, D <sup>[56]</sup> R = CF <sub>3</sub> , 4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> : C <sup>[127]</sup>
$\text{RC}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O}_2$ $\longrightarrow$			R = CH <sub>3</sub> , CCl <sub>3</sub> , Ph: A <sup>[128]</sup>
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} + \text{H}_2\text{O}_2$ $\longrightarrow$			a, R = CF <sub>3</sub> : A <sup>[78]</sup> , B <sup>[77]</sup> , D <sup>[79]</sup> R = CCl <sub>3</sub> : A <sup>[81]</sup> R = Triazolyl: A <sup>[82]</sup>
$\text{RC(OEt)}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ $\longrightarrow$			R = Me: A <sup>[84]</sup>
<sup>1</sup> O <sub>2</sub> - oder O <sub>3</sub> -Oxygenierung			A, B, D <sup>[85]</sup>
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} + \text{O}_3$ $\longrightarrow$			mit O <sub>3</sub> : R = Me: A <sup>[86]</sup> mit <sup>1</sup> O <sub>2</sub> : R = Ph: B, D <sup>[87]</sup>
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{N}_2)-\text{R} + {}^1\text{O}_2$ $\longrightarrow$			

Die Ozonolyse von Alkinen ergibt ebenfalls Olefin-epoxidierende Zwischenstufen<sup>[86]</sup>, die sich als Acyl-substituierte Dioxirane **55**, entstanden durch Umlagerung des Primärozonids **53** (Tabelle 1), interpretieren lassen<sup>[86]</sup>.

Die Spezies **55** wird im übrigen auch durch photosensibilisierte Oxygenierung von Benzoylphenyldiazomethan über **54** erhalten (Tabelle 1)<sup>[87]</sup>.

Photolyse von Diphenyldiazomethan in Gegenwart von Sauerstoff (Tabelle 1) ergibt Diphenyldioxiran **56**<sup>[88]</sup>, welches als cyclisches Dimer **57** isoliert oder mit Aldehyden als Ozonid **58** abgefangen werden kann<sup>[89]</sup>.



Das Dioxiran **56** epoxidiert Olefine<sup>[129]</sup>, hydroxyliert Alkane<sup>[90]</sup> und Naphthalin<sup>[91]</sup> und oxidiert Sulfide zu Sulfoxiden sowie Ketone zu Estern<sup>[87]</sup>.

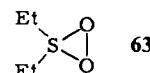
Die Epoxidation elektronenreicher Olefine wie 2,3-Dimethyl-2-butene durch 3,3'-Dibrombenzoylperoxid<sup>[92]</sup> wurde von Kwart et al. als Folge der Bildung eines Acyloxy-substituierten Dioxirans **59** interpretiert (Tabelle 1)<sup>[61]</sup>.

Die Peroxsäure-ähnliche Reaktivität der N-, S-, Se- und As-Peroxide in Tabelle 1 lässt sich entsprechend auf die

Bildung intermediärer, reaktiver Heterodioxirane zurückführen.

Die Olefin-Epoxidation mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Tetramethyl-2-tetrazen und ZnCl<sub>2</sub> verläuft vermutlich über einen Dimethylaminoperoxid/ZnCl<sub>2</sub>-Komplex **60**, in dem das Zinkchlorid am Stickstoffatom als Elektronenacceptor fungiert (Tabelle 1)<sup>[93]</sup>.

Die Umsetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit dem *S,S*-Dialkoxy-2,1λ<sup>4</sup>-benzoxathiol **61** bei -78 °C ergibt die reaktive Spezies **62** (Tabelle 1), welche Sulfide oxidiert und Olefine epoxidiert<sup>[94]</sup>. Vom gleichen Verbindungstyp wie **62** ist das 1,2,3λ<sup>4</sup>-Dioxathiiran **63**, das sich auch als Zwischenstufe der Oxidation von Diethylsulfid mit Singulett-Sauerstoff nachweisen ließ<sup>[95]</sup>.



Gleichartige Heterodioxirane können bei der Umlagerung von Peroxseleninsäuren **64**<sup>[96, 97]</sup> und Peroxyarsonsäuren **65** entstehen (Tabelle 1)<sup>[98]</sup>.

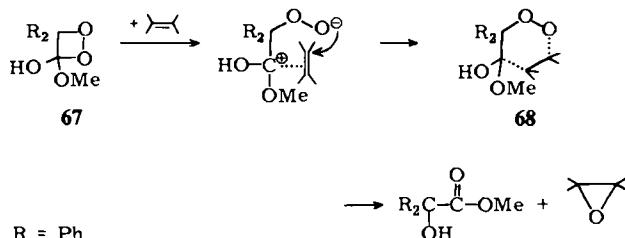
Bei der Keton-katalysierten Zersetzung von Kaliumperoxomonosulfat konnte die Beteiligung reaktiver Dioxiran-Zwischenstufen durch <sup>18</sup>O-Markierungsexperimente und

Tabelle 1. (Fortsetzung) Organische Peroxid-Reagentien. Es bedeuten A: Olefin-Epoxidation; B: Baeyer-Villiger-Oxidation von Ketonen zu Estern; C: Hydroxylierung von Kohlenwasserstoffen; D: Oxidation organischer Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen; E: Umwandlung von Carbonylverbindungen in Ozonide.

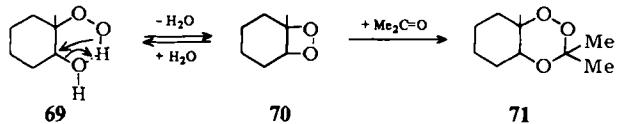
Edukte oder Synthese	normale Form	Dioxiranform	Reaktivität
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}_2 + {}^1\text{O}_2 \longrightarrow$			A <sup>[129]</sup> , C <sup>[90]</sup> , D <sup>[87]</sup> , E <sup>[89]</sup>
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \rightleftharpoons$ R = Aryl			A <sup>[92]</sup>
$\text{Me}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NMe}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{ZnCl}_2}$			A <sup>[93]</sup>
$\text{OR}-\text{S}-\text{OR} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{-2\text{ROH}}$ <b>61</b>			A, D <sup>[94]</sup>
$\text{RSeOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow$ R = Aryl			A <sup>[96]</sup> , B <sup>[97]</sup>
$\text{R-As(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow$			A, B <sup>[98]</sup>
$\text{Ph}_2\text{CCO}_2\text{Me} + \text{O}_2 \longrightarrow$			A <sup>[100]</sup>

kinetische Untersuchungen nachgewiesen werden<sup>[99]</sup>. Selbst wenig nucleophile Olefine werden durch solche Dioxirane unter milden Bedingungen und mit hoher Stereoselektivität epoxidiert<sup>[99]</sup>.

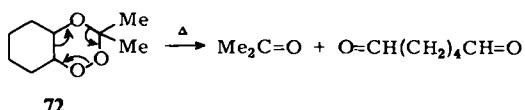
$\alpha$ -Hydroperoxy-ether, -ester (z. B. 66) und -nitrile können ebenfalls Olefine epoxidieren<sup>[100]</sup>. Diese Verbindungen lagern sich in 1,2-Dioxetane (z. B. 67) mit Acceptor-Substituenten an einem Ring-Kohlenstoffatom um (Tabelle 1). Die Epoxidation durch das Dioxetan könnte über eine 1,4-Cycloaddition verlaufen, wobei der sechsgliedrige Übergangszustand 68 in Epoxid und  $\alpha$ -Hydroxyester zerfällt.



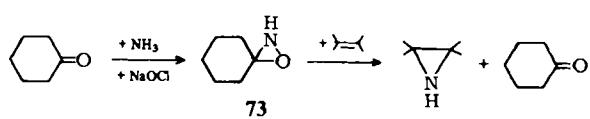
Eine derartige Einschiebung wurde bei der Reaktion des  $\alpha$ -Hydroxyhydroperoxids **69** mit Aceton beobachtet; das entstehende Ozonid **71** ist wahrscheinlich ein Folgeprodukt des intermediären Dioxetans **70**<sup>[83, 101]</sup>.



Die Thermolyse des ähnlich strukturierten Perhydro-1,2,4-trioxans **72** bei 160–180 °C führt zu Aceton und Adipaldehyd<sup>[102]</sup>.

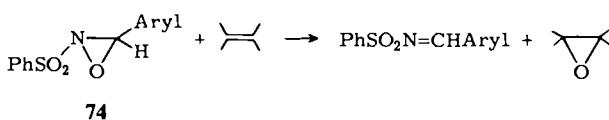


Schließlich sollen auch Reaktionen nucleophiler Substrate mit Oxaziridinen erwähnt werden. Das Oxaziridin 73, das aus Cyclohexanon mit Ammoniak und Hypochlorit zu erhalten ist, reagiert mit Olefinen zu Aziridinen<sup>[103]</sup>.



Diese „Epaminierung“ von Olefinen durch **73** entspricht der Epoxidierung durch Peroxsäuren.

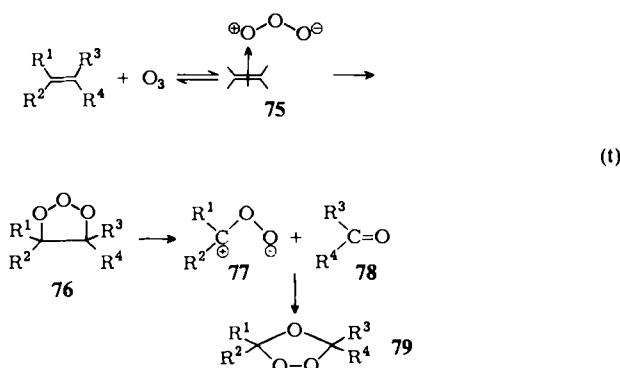
Vor kurzem wurde berichtet, daß Aryl(phenylsulfonyl)oxaziridine wie **74** die asymmetrische Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden<sup>[104]</sup> sowie die Epoxidation von Olefinen bewirken<sup>[130]</sup>.



Die Bildung von Dioxiranen (oder 1,2-Dioxetanen) als reaktive Zwischenstufen scheint somit ein gemeinsames Merkmal der meisten organischen Peroxid-Oxidationsmittel zu sein. Die zahlreichen Erzeugungsmethoden, die unterschiedliche Herkunft des zu übertragenden Sauerstoffs (aus  $^3\text{O}_2$ ,  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und die auffallende Ähnlichkeit zwischen diesen Reagentien und den Peroxsäuren ermöglichen eine konsistente Erklärung der Reaktivität im Sinne intermediärer Dioxirane.

### 3.3. Ozonisierung von Olefinen

Die Reaktion von Ozon mit Olefinen ist seit langem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>[105]</sup>. Es sollen hier nur solche Aspekte behandelt werden, die für Oxidationen durch Dioxiran-Reagentien von Interesse sind. Der 1949 von Criegee vorgeschlagene Mechanismus der Ozonolyse<sup>[63a]</sup> ist in (t) dargestellt.



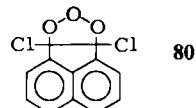
#### 3.3.1. Ozon-Olefin- $\pi$ -Komplexe

Farbige  $\pi$ -Komplexe vom Typ **75** sind bei den Reaktionen von Ozon mit 1-Mesityl-1-phenylethen bei  $-150\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[106]</sup>, mit Arenen<sup>[107]</sup> oder mit anderen Olefinen bei tiefen Temperaturen beobachtet worden<sup>[108, 109]</sup>. Eine reversible  $\pi$ -Komplexbildung zwischen Olefin und Ozon schließen auch Cvetanovic et al.<sup>[110]</sup> und Fliszar et al.<sup>[111]</sup> als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Olefin-Ozonolyse vor; die Auswertung kinetischer Untersuchungen zeigte, daß Elektronenacceptor-Gruppen am Olefin die Geschwindigkeit der Reaktion herabsetzen, während Elektronendonator-Substituenten die Ozonisierung beschleunigen. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Olefin-Ozonolyse ähneln somit denen für die Olefin-Epoxidierung durch Peroxsäuren,  $\text{MoO}_5$  und verwandte Dioxiran-Reagentien.

#### 3.3.2. Primärozonide (1,2,3-Trioxolane)

Nach der Bildung des  $\pi$ -Komplexes **75** findet der nucleophile Angriff des terminalen Sauerstoffatoms am stärker substituierten Kohlenstoffatom des Olefins statt; es entsteht ein 1,2,3-Trioxolan **76**. Weist das Olefin an dieser Position sehr stark raumerfüllende Gruppen auf, wie z. B. in 1-Mesityl-1-phenylethen<sup>[112]</sup> oder in Adamantylidenadamantan<sup>[113]</sup>, dann verliert der  $\pi$ -Komplex **75** direkt molekularen Sauerstoff, und man erhält das Epoxid.

Kürzlich konnte bei der Reaktion von Ozon mit 1,2-Dichloracenaphthylen das 1,2,3-Trioxolan **80** isoliert werden<sup>[114]</sup>.



Eine kristalline Verbindung, die bei der Ozonolyse von (*E*)-2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexen ((*E*)-Di-*tert*-butylethen) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  entsteht und zu racemischem 2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-hexandiol (Di-*tert*-butylethylenglykol) reduziert werden kann, erwies sich ebenfalls als 1,2,3-Trioxolan<sup>[115]</sup>.

#### 3.3.3. Zerfall von Primärozoniden in Carbonylverbindung und „Carbonyloxid“

Das Trioxolan **76**, das durch  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition von Ozon an ein Olefin über einen Übergangszustand mit Envelope-Konformation **39**<sup>[66]</sup> entsteht, zerfällt anschließend unter 1,3-dipolarer Cycloreversion in Carbonyloid **77** und Carbonylverbindung **78**.

Der ursprüngliche, in (t) dargestellte Criegee-Mechanismus vermag jedoch nicht alle Beobachtungen bei der Olefin-Ozonolyse zu erklären. Dies betrifft zunächst den erheblichen Einfluß der Geometrie des Olefins auf die Stereochemie des Ozonids **79**, insbesondere bei Olefinen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten. Beispielsweise ergibt (*E*)-Di-*tert*-butylethen in unpolaren Lösungsmitteln hauptsächlich *trans*-Ozonide, während man aus dem (*Z*)-Isomer 70% *cis*- und 30% *trans*-Ozonid erhält<sup>[117, 118]</sup>. Diese Beobachtung veranlaßte Kuczkowski et al.<sup>[66]</sup> und Bailey et al.<sup>[105a, 116]</sup> zu einer stereochemischen Modifizierung des Criegee-Schemas: Beim Zerfall des Primärozonids **76** entstehen ungleiche Mengen der *anti*- (**81**) und *syn*-isomeren (**82**) Carbonyloxide **77** (vgl. die Isomerie bei Oximen); diese können mit der Carbonylverbindung stereoselektiv zu *cis*- und *trans*-Ozoniden **79** rekombinieren<sup>[116]</sup>.

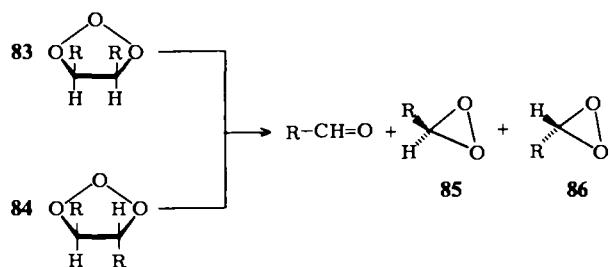


Nicht alle Beobachtungen lassen sich jedoch so leicht in das Criegee-Schema einpassen<sup>[119]</sup>. Dies gilt beispielsweise für Lösungsmittelfekte und stereochemische Effekte: Die Menge des aus Di-*tert*-butylethen gebildeten Ozonids ist in polaren Lösungsmitteln geringer<sup>[118]</sup>; das *cis/trans*-Verhältnis hängt von der Olefin-Konzentration, vom Solvens und von der Aufwärmgeschwindigkeit ab<sup>[120]</sup>. Diese Ergebnisse lassen sich durch Annahme einer nicht-konzertierte Addition des Carbonyloxids an die Carbonylverbindung interpretieren<sup>[118b, 65a]</sup>; Bailey et al.<sup>[120]</sup> haben dagegen ein Gleichgewicht zwischen *syn*- und *anti*-Carbonyloid in Er-

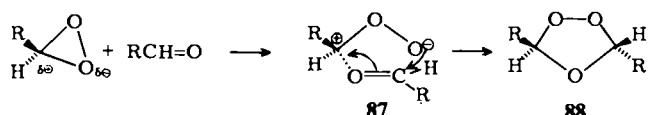
wägung gezogen. Solch eine Isomerisierung zwischen **82** und **81** ist nach theoretischen Untersuchungen unwahrscheinlich: Die Rotations- und Inversionsbarrieren von **82** bzw. **81** (31 bzw. 41 kcal/mol) sind recht erheblich<sup>[65c]</sup>.

Auf der Basis des hier entwickelten Konzepts läßt sich ein alternativer Mechanismus vorschlagen:

1. Der Zerfall der *cis*- und *trans*-Primärozonide **83** bzw. **84** verläuft über eine konzertierte 1,3-dipolare Cycloreversion und ergibt dabei die Carbonylverbindung sowie ungleiche Mengen der beiden enantiomeren Dioxirane **85** und **86**, in denen die C—O-Abstände differieren.



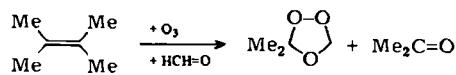
2. Die Carbonylverbindung bildet im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit dem Dioxiran einen Charge-Transfer- $\pi$ -Komplex **87**; die zum Ozonid **88** führende 1,3-dipolare Cycloaddition schließt sich an.



Theoretische Untersuchungen haben gezeigt, daß der Dioxiranring die stabilste Form der Peroxymethylen-Spezies aus dem Zerfall von Primärozoniden ist<sup>[65]</sup>. Dioxirane sind auch bei der Gasphasen-Ozonolyse von Ethen nachgewiesen worden<sup>[64]</sup>. Wenn sich die C—O-Abstände unterscheiden, können Enantiomere auftreten. Da Dioxirane isoelektronisch mit Ozon sind, kann auch erwartet werden, daß die Carbonylverbindung sich vor der Cycloaddition an das elektronenarme Kohlenstoffatom des Dioxiranrings koordiniert. Diese Koordination sollte durch komplexierende Reagentien stark beeinträchtigt werden, auch sollten Lösungsmittelleffekte sowie sterische Effekte der Substituenten am Dioxiran und an der Carbonylverbindung diese Koordination beeinflussen. Bemerkenswert ist im übrigen die Ähnlichkeit zwischen der Ozonidbildung aus Dioxiran und Carbonylverbindung und den Mechanismen sowohl der Baeyer-Villiger-Oxidation [Reaktion (s)] als auch der Bildung stabiler Metallozonide aus Peroxoplatin-Komplexen [Reaktion (e)].

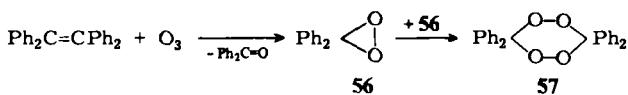
### 3.3.4. Reaktivität der Dioxirane aus der Olefin-Ozonolyse

Dioxirane lassen sich durch „fremde“ Aldehyde abfangen, insbesondere dann, wenn die Olefin-Ozonolyse zu Ketonen führt<sup>[105]</sup>.

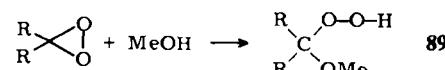


Die Ozonspaltung tetrasubstituierter Olefine ergibt Dioxirane, die als cyclische Dimere (z. B. **57**) isoliert werden

können<sup>[105, 121]</sup>; man erhält ähnliche Spezies aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Ketonen<sup>[83]</sup>.



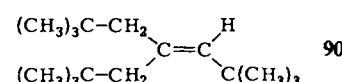
Führt man die Olefin-Ozonolyse in Gegenwart protischer Verbindungen (ROH, RCOOH, NH<sub>3</sub>, HCN) durch, dann werden durch Protonierung des Dioxirans Hydroperoxide **89** gebildet<sup>[105]</sup>. Diese Reaktion entspricht der Protonierung von Peroxoübergangsmetall-Komplexen.



Es ist somit zu erwarten, daß die bei der Olefin-Ozonolyse entstehenden Dioxirane, ähnlich wie die Spezies in Tabelle 1, Olefine epoxidieren und Carbonylverbindungen durch Baeyer-Villiger-Oxidation in Ester umwandeln können<sup>[61]</sup>.

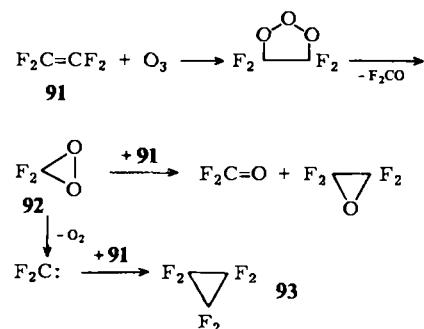
Von den vielen „anomalen“ Ozonolyseprodukten sollen Epoxide und Baeyer-Villiger-Oxidationsprodukte als Beispiele besprochen werden. Die Bildung von Epoxiden während der Olefin-Ozonolyse wird hauptsächlich in zwei Fällen beobachtet:

- Bei sterisch stark gehinderten Olefinen, zum Beispiel **90**<sup>[122]</sup>. Das Epoxid entsteht wahrscheinlich durch direkten Zerfall des Olefin-Ozon- $\pi$ -Komplexes **75**, wenn



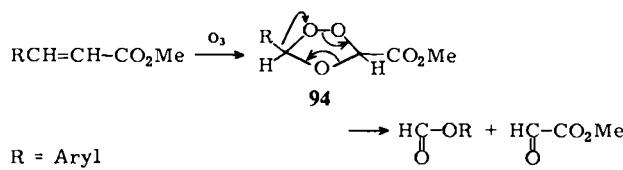
der nucleophile Angriff des negativ geladenen Sauerstoffatoms durch sterische Gegebenheiten beeinträchtigt ist [Reaktion (t)].

- Bei elektronenarmen Olefinen<sup>[105]</sup>, d. h. wenn die Ozonolyse Dioxirane mit einem sehr stark elektrophilen Kohlenstoffatom im Ring ergibt. Ein repräsentatives Beispiel ist die Ozonolyse von Tetrafluorethen **91**, die hauptsächlich zu F<sub>2</sub>C=O und Epoxiden führt<sup>[123]</sup>. Das dabei auftretende Disfluordioxiran **92** entspricht der Spezies **47a**, die aus Hexafluoraceton und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzeugt wird (Tabelle 1). Das Nebenprodukt **93** entsteht ver-

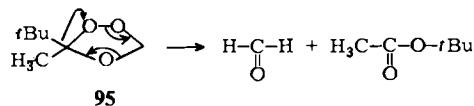


mutlich aus dem Carben F<sub>2</sub>C: (Zersetzung von **92**) und **91**.

Bei der Ozonolyse von Zimtsäureestern wurden Produkte einer Baeyer-Villiger-Oxidation beobachtet<sup>[124]</sup>. Diese bilden sich wahrscheinlich durch Zerfall des Ozonids 94, begünstigt durch die Umlagerungsneigung des Arylsubstituenten<sup>[105]</sup>.

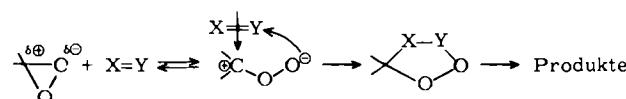


Eine derartige Zerfallsreaktion ist auch für das Ozonid 95 anzunehmen<sup>[125]</sup>.



#### 4. Schlußbemerkungen

Der Sauerstoff-Transfer von organischen Peroxiden auf nucleophile organische Substrate lässt sich durch einen zweistufigen Mechanismus beschreiben: Zuerst bildet sich reversibel im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Charge-Transfer-Komplex zwischen dem nucleophilen Substrat und dem elektrophilen Kohlenstoffatom im Dioxiranring. Im zweiten Schritt greift das nucleophile terminale Sauerstoffatom am „koordinierten“ Substrat an, und es entsteht ein cyclisches Peroxid.



Die Charge-Transfer-Komplexbildung wird durch zunehmende Nucleophilie des Substrats und durch wachsende Elektrophilie des Dioxiran-Kohlenstoffatoms gefördert; komplexierende Reagentien, die mit dem Substrat konkurrieren können, hemmen diesen Schritt. Der nucleophile Angriff im zweiten Schritt findet stereoselektiv am stärker substituierten Kohlenstoffatom des Substrats statt. Dieser Angriff kann durch sterische Behinderung beeinträchtigt werden. Das entstehende cyclische Peroxid ist entweder beständig (z. B. Ozonide, X=Y=C=O), oder es reagiert unter 1,3-dipolarer Cycloreversion zu oxidiertem Substrat und reduziertem Peroxid-Reagens. Über diesen Zerfallsschritt gibt es zwar erst wenige Informationen, doch scheint er stark von der Geometrie im cyclischen Übergangszustand (Envelope-Konformation) und von der Art der Substituenten am Dioxiran und am Substrat abzuhängen.

Struktur und Reaktivität der Dioxirane offenbaren ihre Verwandtschaft mit den Peroxoübergangsmetall-Komplexen. Diese bilden ebenfalls mit Ketonen stabile „Metallozonide“ (vgl. 5) und mit elektrophilen Olefinen Metallaacylen (mit Metallen der 8. Nebengruppe, vgl. 7); ihre Reaktivität wird analog durch Nucleophilie des Substrats und Elektrophilie des Metalls erhöht und durch komple-

xierende Reagentien gehemmt. Wesentlich sind freie Koordinationsstellen am Metall. Diese Oxametallaacylen zersetzen sich je nach Art des Metalls und der Substituenten des Substrats.

Die Reaktivität der Alkylperoxid- oder Hydroperoxid-Komplexe gegenüber Olefinen unterscheidet sich von denjenigen der Peroxo-Komplexe; der zweite Reaktionsschritt ist eine *cis*-Insertion statt einer 1,3-dipolaren Cycloaddition. Die „pseudo“-Dioxametallaacylen zerfallen jedoch analog wie die cyclischen Systeme aus den Peroxo-Komplexen; man erhält die gleichen Oxidationsprodukte.

Ziel dieses Beitrags war die Vorstellung eines Konzeptes zum Verständnis selektiver Sauerstoff-Übertragungs-Reaktionen von organischen und anorganischen Peroxiden auf organische Substrate. Wir sind uns bewußt, daß die gemeinsame Behandlung dieser unterschiedlichen Gebiete dem Leser etwas willkürlich und spekulativ erscheinen mag, wir glauben jedoch, daß die Entwicklung in beiden Bereichen zur Kommunikation zwischen Organikern und Anorganikern ermutigt.

Der Aufsatz ist insofern unvollständig, als hier nicht näher auf Hydroxylierungen eingegangen wurde, die ebenfalls sowohl durch organische<sup>[90, 127]</sup> als auch durch anorganische Reagentien<sup>[128]</sup> bewirkt werden.

Wenn gleich zahlreiche Argumente für eine einheitliche Beschreibung der Sauerstoff-Transferreaktionen durch Peroxide existieren, wird der endgültige Beweis doch erst die hoffentlich mögliche Isolierung wohldefinierter, reaktiver Dioxirane sein.

Im anorganischen Bereich bleibt die Synthese maßgeschneiderter Katalysatoren für die selektive Oxidation organischer Verbindungen ein aktuelles Ziel. Die Verwendung des Systems Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub>-Diethyltartrat für die asymmetrische Epoxidierung von Allylalkoholen durch *t*BuOOH<sup>[131]</sup> sei als Beispiel für die Nützlichkeit und Überlegenheit von Peroxoübergangsmetall-Reagentien angeführt.

Seit der Fertigstellung dieses Manuskripts sind mehrere relevante Beiträge erschienen. Auf dem Gebiet der Übergangsmetall-Oxidationsreaktionen gehören dazu das wichtige und nützliche Buch von Sheldon und Kochi<sup>[132]</sup> sowie Beiträge über: Titan-katalysierte asymmetrische Epoxidation von Allylalkoholen durch *t*BuOOH<sup>[131]</sup>; Manganporphyrin-katalysierte Olefin-Epoxidierungen mit O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub><sup>[133]</sup>, O<sub>2</sub>+NaBH<sub>4</sub><sup>[134]</sup>, PhIO<sup>[135]</sup> und NaOCl<sup>[136]</sup>; katalytische Epoxidierungen von Olefinen mit Alkylhydroperoxiden<sup>[137]</sup>; Olefin-Ketonisierungen katalysiert durch Metalle der 8. Nebengruppe<sup>[138]</sup>, durch Palladiumnitrit-Komplexe (einschließlich der Charakterisierung des intermediären fünfgliedrigen Metallaacyclus<sup>[139]</sup>, durch Pt-OOrBu-Spezies<sup>[140]</sup> sowie durch O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> in Gegenwart von Iridium-Komplexen<sup>[141, 145]</sup>.

Auch der Sauerstoff-Transfer von organischen Peroxid-Reagentien war Gegenstand wichtiger neuerer Untersuchungen: Carbonyloxide, durch Photolyse von Diazoverbindungen erzeugt, erwiesen sich als effektive nucleophile Reagentien zur Sauerstoff-Übertragung<sup>[142]</sup> und als Decarbonylierungsmittel für  $\alpha$ -Ketoester<sup>[143]</sup>. Ebenso konnte gezeigt werden, daß im dreistufigen Criegee-Mechanismus [Reaktion (t)] die Stereochemie für die niederen Olefine durch das Carbonyloid, für die höheren Olefine durch das Primärozonid bestimmt wird<sup>[144]</sup>.

*Mein Dank gilt den in den eigenen Beiträgen zitierten Mitarbeitern, die an den Untersuchungen in unserem Laboratorium wesentlich beteiligt waren. Sir D. H. R. Barton, Professor H. J. Kagan und Professor Harold Kwart danke ich für ihr Interesse an dieser Arbeit sowie für Anmerkungen und Kritik.*

Eingegangen am 27. Februar 1981,  
ergänzt am 12. Mai 1982 [A 427]  
Übersetzt von Dr. Wolfgang Kaim, Frankfurt am Main

- [1] Übersichten über Monoxygenasen: a) G. A. Hamilton in O. Hayaishi: *Molecular Mechanisms of Oxygen Activation*, Academic Press, New York 1974, S. 405; b) G. A. Hamilton, *Adv. Enzymol.* 1969, 55; c) V. Ullrich, *Angew. Chem.* 84 (1972) 689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 701.
- [2] Übersichten über Dioxygenasen: a) O. Hayaishi in [1a], Kapitel 1; b) M. Nozaki in [1a], Kapitel 4; c) P. Feigelson, F. O. Brady, in [1a], Kapitel 3; d) L. Que, Jr., *Struct. Bond.* 40 (1980) 39.
- [3] Übersichten über Metall-Disauerstoff-Komplexe: a) R. D. Jones, D. A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.* 79 (1979) 139; b) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 175; c) J. S. Valentine, *Chem. Rev.* 73 (1973) 235; d) E. Bayer, P. Stretzmann, *Struct. Bond.* 2 (1967) 181; e) J. A. McGinnetti, *Int. Rev. Sci. Inorg. Chem.* 15 (1972) 229; f) V. Y. Choy, C. J. O'Connor, *Coord. Chem. Rev.* 9 (1972) 145; g) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 86 (1974) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 29; h) A. V. Savitskii, V. I. Nelyubin, *Russ. Chem. Rev.* 44 (1975) 110; i) R. W. Erskine, B. O. Field, *Struct. Bond.* 28 (1976) 1.
- [4] a) T. Matsuura, *Tetrahedron* 33 (1977) 2869; b) H. Mimoun, *Rev. Inst. Fr. Pet.* 33 (1978) 259; vgl. auch [1c].
- [5] G. Franz in *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie*, Bd. 17, Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 483.
- [6] Trotz ständiger Bemühungen konnten die Alkylperoxy-molybdän-Komplexe noch nicht isoliert werden. Ursache hierfür ist vermutlich die Bildung unbeständiger, unlöslicher, über das endständige Sauerstoffatom der Alkyldioxy-Gruppe verbrückter Verbindungen: a) H. Mimoun, unveröffentlicht; b) A. O. Chong, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1587.
- [7] H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 1481.
- [8] J. M. Le Carpentier, A. Mitschler, R. Weiss, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 1288.
- [9] H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* 26 (1970) 37.
- [10] H. Arakawa, Y. Moro-Oka, A. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974) 2958.
- [11] K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 295.
- [12] P. D. Bartlett, *Rec. Chem. Prog.* 18 (1957) 111.
- [13] M. Tsutsui, A. Courtney, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 241.
- [14] a) R. H. Grubbs, A. Miyashita in M. Tsutsui: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Plenum Press, New York 1979, Vol. 3, S. 151; b) S. J. McLain, C. D. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4558.
- [15] a) H. B. Kagan, H. Mimoun, C. Mark, V. Schurig, *Angew. Chem.* 91 (1979) 511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1979) 485; b) W. Winter, C. Mark, V. Schurig, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2045.
- [16] H. Mimoun, *J. Mol. Catal.* 7 (1980) 1.
- [17] E. Vedejs, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5944; E. Vedejs, D. A. Engle, J. E. Tolschow, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 188.
- [18] S. E. Jacobson, R. Tang, F. Mares, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 888.
- [19] L. Vaska, *Science* 140 (1963) 809.
- [20] J. A. McGinnetti, N. C. Payne, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6301; S. J. La Placa, J. A. Ibers, *Science* 145 (1964) 920; *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 2581; J. A. McGinnetti, R. J. Doeders, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2243.
- [21] a) G. Wilke, H. Scholt, P. Heimbach, *Angew. Chem.* 79 (1967) 62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 92; b) J. P. Kirk, J. Halpern, A. L. Pickard, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4491; c) B. W. Graham, K. R. Laing, C. J. O'Connor, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 1237; d) A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8337.
- [22] a) S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsumi, *Chem. Commun.* 1967, 836; b) *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6994.
- [23] a) A. Fusi, R. Ugo, A. Pasini, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.* 26 (1971) 417; b) J. E. Lyons, J. O. Turner, *ibid.* 37 (1972) 2881; *Tetrahedron Lett.* 1972, 2903; c) K. Takao, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43 (1970) 1153; d) K. Taneda, T. Itoh, Y. Fujiwara, S. Teranishi, *ibid.* 46 (1973) 3810; e) K. Takao, M. Wayaku, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi, *ibid.* 43 (1970) 3898.
- [24] a) R. Ugo, F. Conti, R. Mason, G. Robertson, *Chem. Commun.* 1968, 1498; b) G. M. Zanderighi, R. Ugo, A. Fusi, Y. Ben Taarit, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 12 (1976) 729; c) R. Ugo, G. M. Zanderighi, A. Fusi, D. Carreri, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3745.
- [25] a) R. Ugo, *Engelhard Ind. Tech. Bull.* 11 (1971) Nr. 2, S. 45; b) R. A. Sheldon, J. A. Van Doorn, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) 115.
- [26] a) P. J. Hayward, C. J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 617; b) P. J. Hayward, S. J. Saftich, C. J. Nyman, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1311; c) W. B. Beaulieu, G. D. Mercer, D. M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1147.
- [27] F. Igersheim, H. Mimoun, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 559.
- [28] a) C. Dudley, G. Read, *Tetrahedron Lett.* 1972, 5273; b) C. Dudley, G. Read, P. J. C. Walker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 883; c) M. T. Atlay, L. R. Graham, K. Kite, K. Moss, G. Read, *J. Mol. Catal.* 7 (1980) 31.
- [29] H. Mimoun, M. M. Perez-Machirant, I. Seree de Roch, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5437.
- [30] F. Igersheim, H. Mimoun, *Nouv. J. Chim.* 4 (1980) 161.
- [31] R. Tang, F. Mares, N. Neary, D. E. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 274.
- [32] A. Van der Ent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Chim. Acta* 7 (1973) 203.
- [33] J. Sala-Pala, J. Roue, J. E. Guerchais, *J. Mol. Catal.* 7 (1980) 141.
- [34] a) H. Ledon, M. Bonnet, J. Y. Lallemand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 702; b) B. Chevrier, T. Diebold, R. Weiss, *Inorg. Chim. Acta* 19 (1976) L57.
- [35] J. C. Marchon, J. M. Latour, C. J. Boreham, *J. Mol. Catal.* 7 (1980) 227, zit. Lit.
- [36] H. Mimoun, R. Charpentier, A. Mitschler, J. Fischer, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1047.
- [37] A. J. Bloodworth, I. M. Griffin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1975, 195; A. J. Bloodworth, M. E. Lowett, *ibid.* I 1977, 1031.
- [38] J. Halfpenny, R. W. H. Small, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 879.
- [39] G. T. Rodeheaver, D. F. Hunt, *Chem. Commun.* 1971, 818; J. E. Plevyak, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2454.
- [40] H. Mimoun, R. Charpentier, Fr. Pat.-Anm. 79008828 (1979); P. G. Field, D. A. Lock, US-Pat. 3 891 711 (1975).
- [41] M. Roussel, H. Mimoun, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5381.
- [42] V. I. Sokolov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Div.* 1972, 1043.
- [43] F. Igersheim, H. Mimoun, *Nouv. J. Chim.* 4 (1980) 711.
- [44] a) S. Muto, H. Ogata, Y. Kamiya, *Chem. Lett.* 1975, 809; b) S. Badhuri, L. Casella, R. Ugo, R. Raithby, C. Zuccaro, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1624; R. Ugo, A. Fusi, G. M. Zanderighi, L. Casella, *J. Mol. Catal.* 7 (1980) 51.
- [45] J. Kollar, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Prepr.* 23 (1978) 106.
- [46] a) R. Hiatt in D. Swern: *Organic Peroxides*, Vol. 2, Wiley, New York 1971; b) J. E. Lyons, *Aspects Homogeneous Catal.* 3 (1978) 1; R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* 7 (1980) 107.
- [47] K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6136; T. Itoh, K. Jitsuwaru, K. Kaneda, S. Teranishi, *ibid.* 101 (1979) 159.
- [48] R. A. Sheldon, J. A. Van Doorn, *J. Catal.* 34 (1974) 242; P. F. Wolf, J. E. McKeon, D. W. Connel, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1875.
- [49] J. C. Brunie, N. Grenne, Fr. Pat. 1477267 (1966).
- [50] K. Takai, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1657.
- [51] a) G. A. Razuvaev, L. P. Stepovik, V. A. Dodonov, *Zh. Obshch. Khim.* 39 (1969) 1595; b) D. Swern: *Organic Peroxides*, Vol. 3, Wiley, New York 1972, S. 141.
- [52] H. Kropf, M. Ball, *Angew. Chem.* 83 (1971) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1971) 840; *Tetrahedron* 28 (1972) 1391, zit. Lit.
- [53] F. Bertini, P. Granelli, G. Zubiani, G. Cainelli, *Chem. Commun.* 1969, 1047.
- [54] J. B. Lee, B. C. Uff, *Q. Rev. Chem. Soc.* 1967, 429.
- [55] P. D. Bartlett, *Rec. Chem. Prog.* 11 (1950) 47.
- [56] Übersichten zur Epoxidation mit Peroxsäuren: a) D. Swern in [46a], S. 355; b) P. Plezničar: *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1978, Part C, S. 211; c) A. Rosowsky in A. Weissberger: *Heterocyclic Compounds with Three and Four Membered Rings*, Part I, Interscience, New York 1964, S. 1; d) D. I. Metelitsa, *Russ. Chem. Rev.* 41 (1972) 807.
- [57] a) R. D. Bach, C. L. Willis, J. M. Domagala, *Prog. Theor. Org. Chem.* 2 (1977) 221; andere theoretische Untersuchungen waren weniger aufschlußreich: b) A. Azman, B. Borštník, B. Plesničar, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 971; c) T. Yonezawa, H. Kato, O. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40 (1967) 307; d) B. Plesničar, M. Tasevski, A. Azman, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 744.
- [58] M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1959, 1401; Y. Ogata, I. Tabushi, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3440.
- [59] L. M. Hjelmeland, G. Loew, *Tetrahedron* 33 (1977) 1029.
- [60] a) C. A. Bunton, T. A. Lewis, D. R. Llewellyn, *J. Chem. Soc.* 1956, 1226; b) D. M. Jerina, J. W. Daly, B. Witkop, *Biochemistry* 10 (1971) 366.
- [61] H. Kwart, D. M. Hoffman, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 419.
- [62] H. Kwart, P. S. Starcher, S. W. Tinsley, *Chem. Commun.* 1967, 335.

- [63] a) R. Criegee, G. Wenner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 546 (1949) 9; b) R. Criegee, *Angew. Chem.* 87 (1975) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 745.
- [64] R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5117.
- [65] a) W. R. Wadt, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3015; b) L. B. Harding, W. A. Goddard, *ibid.* 100 (1978) 7180; c) D. Cremer, *ibid.* 101 (1979) 7199.
- [66] R. P. Lattimer, R. L. Kuczkowski, C. W. Gillies, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 348.
- [67] R. P. Hanzlik, G. O. Shearer, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5231.
- [68] a) B. M. Lynch, K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.* 1955, 1525; b) D. R. Campbell, J. O. Edwards, J. MacLachlan, K. Polgar, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 5308.
- [69] V. G. Dryuk, *Tetrahedron* 32 (1976) 2855.
- [70] R. Kavčič, B. Plesničar, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 2033.
- [71] a) B. Plesničar, K. Kavčič, D. Hadži, *J. Mol. Struct.* 20 (1974) 457; b) J. Škerjanc, A. Regent, B. Plesničar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1007; c) V. I. Pansevich-Kolyada, *J. Gen. Chem. USSR* 37 (1967) 700.
- [72] H. Mimoun, J. Guibourd, A. Mitschler, J. Fischer, noch unveröffentlicht. Wichtige Abstände [Å]: C1C2 1.497(5), C1O1 1.191(5), C1O2 1.347(5), O2O3 1.450(4), O3O6 2.609(4), O6P 1.498(2). Ausgewählte Winkel [°]: C2C1O1 124.6(4), C2C1O2 110.4(3), O1C1O2 124.8(4), C1O2O3 111.5(3).
- [73] H. Kropf, M. R. Yazdanbachsch, *Tetrahedron* 30 (1974) 3455.
- [74] K. D. Bingham, G. D. Meakins, G. H. Whitham, *Chem. Commun.* 1966, 445.
- [75] F. Freeman, *Chem. Rev.* 75 (1975) 439.
- [76] Übersichten zur Baeyer-Villiger-Reaktion: a) J. E. Leffler, *Chem. Rev.* 45 (1949) 385; b) P. A. S. Smith in P. de Mayo: *Molecular Rearrangements*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York 1963, S. 568; vgl. auch [56b].
- [77] R. D. Chambers, M. Clark, *Tetrahedron Lett.* 1970, 274.
- [78] a) L. Kim, Fr. Pat. 2201187, Shell; b) B. Ganem, R. P. Heggs, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2484.
- [79] B. Ganem, A. J. Bilovski, R. P. Heggs, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 689.
- [80] B. Ganem, R. P. Heggs, A. J. Bilovski, D. R. Schwartz, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 685.
- [81] G. Costerousse, J. G. Teutsch, Eur. Pat. 5100, Roussel Uclaf.
- [82] J. Rebek, R. McCready, S. Wolf, A. Mossman, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1485.
- [83] M. Schulz, K. Kirschke in [51b], S. 67.
- [84] J. Rebek, R. McCready, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1001; 21 (1980) 2491.
- [85] W. Adam, A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 404.
- [86] R. E. Keay, G. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6578.
- [87] W. Ando, H. Miyazaki, S. Kohmoto, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1317.
- [88] P. D. Bartlett, T. G. T. Trayler, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3408.
- [89] R. W. Murray, A. Suzui, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3347.
- [90] G. A. Hamilton, J. R. Giacin, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1584.
- [91] S. K. Chaudhary, R. A. Hoyt, R. W. Murray, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4235.
- [92] F. D. Greene, W. Adam, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 136.
- [93] C. J. Michejda, D. H. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6728.
- [94] L. D. Martin, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3511.
- [95] C. S. Foote, J. W. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3795.
- [96] H. J. Reich, F. Chow, S. L. Peake, *Synthesis* 1978, 299.
- [97] P. A. Grieco, Y. Yokoyama, S. Gilman, Y. Ohfume, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 870.
- [98] S. E. Jacobson, F. Mares, P. M. Zambri, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6946, 6938.
- [99] J. O. Edwards, R. H. Pater, R. Curci, F. di Furia, *Photochem. Photobiol.* 30 (1979) 63; R. Curci, M. Firentino, L. Troisi, J. O. Edwards, R. Pater, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4758; G. Cicala, R. Curci, M. Fiorentino, O. Laricchia, *ibid.* 47 (1982) 2670.
- [100] J. Rebek, R. McCready, R. Wolak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 705; J. Rebek, R. McCready, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5602.
- [101] F. Nittel, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1961.
- [102] G. B. Schuster, L. A. Bryant, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 521.
- [103] E. Schmitz, K. Jahnisch, *Zh. Get. Soedin.* 1974, 1629; E. Schmitz, U. Bicker, S. Schramm, K. P. Dietz, *J. Prakt. Chem.* 320 (1978) 413.
- [104] F. A. Davis, R. Jenkins, S. Rizvi, T. W. Panunto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 600.
- [105] Neuere Übersichten zur Olefin-Ozonolyse: a) P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York 1978; b) R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 313; vgl. auch [63b].
- [106] P. S. Bailey, J. W. Ward, R. E. Hornish, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3552.
- [107] P. S. Bailey, J. W. Ward, T. P. Carter, E. Nieh, C. M. Fisher, A. Y. Kashab, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6136.
- [108] W. G. Alcock, B. Mile, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 5.
- [109] L. A. Hull, I. C. Hisatsune, J. Heickler, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4856.
- [110] T. Vrbarski, R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.* 38 (1960) 1053; D. G. Williamson, R. J. Cvetanovic, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 424.
- [111] J. Carles, S. Fliszar, *Adv. Chem. Ser.* 112 (1972) 35.
- [112] P. S. Bailey, A. G. Lane, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4473.
- [113] H. Keul, *Chem. Ber.* 108 (1975) 1207.
- [114] H. Seltzer, S. Gäb, F. Korte, *Angew. Chem.* 92 (1980) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 474.
- [115] R. Criegee, G. Schröder, *Chem. Ber.* 93 (1960) 689.
- [116] P. S. Bailey, T. M. Ferrell, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 899.
- [117] G. Schröder, *Chem. Ber.* 95 (1962) 733.
- [118] a) N. L. Bauld, J. A. Thompson, C. E. Hudson, P. S. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1822; b) N. Ramachandran, R. W. Murray, *ibid.* 100 (1978) 2197.
- [119] G. D. Fong, R. L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4763.
- [120] P. S. Bailey, T. M. Ferrel, A. Rustaiyan, S. Seyhan, L. E. Unruh, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 894.
- [121] L. A. Paquette, R. V. C. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7553.
- [122] P. S. Bailey, J. W. Ward, R. E. Hornish, F. E. Potts, *Adv. Chem. Ser.* 112 (1972) 1.
- [123] F. Gozzo, G. Camaggi, *Chim. Ind. (Milano)* 50 (1968) 197; C. W. Gillies, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7239; J. W. Agopovich, C. W. Gillies, *ibid.* 102 (1980) 7572.
- [124] E. Späth, M. Pailer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 73 (1940) 238, 795.
- [125] R. Criegee, A. Kerckow, H. Zinke, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1878.
- [126] Neuere Übersichten zur Hydroxylierung von Kohlenwasserstoffen: a) H. Mimoun in: *Chemical and Physical Aspects of Catalytic Oxidation*, Herausgeber: CNRS, Paris 1980, S. 19; b) J. T. Groves in T. Spiro: *Metal Ion Activation of Dioxygen*, Wiley, New York 1980, S. 125; vgl. auch [1]; c) R. E. White, M. J. Coon, *Annu. Rev. Biochem.* 49 (1980) 315.
- [127] U. Frommer, V. Ullrich, *Z. Naturforsch. B* 26 (1971) 322; N. C. Deno, E. D. Jedziniak, L. A. Messer, M. D. Meyer, S. G. Stroud, E. S. Tomesko, *Tetrahedron* 33 (1977) 2503; H. Hart, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 357; W. Müller, H. J. Schneider, *Angew. Chem.* 91 (1981) 438; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 407.
- [128] G. B. Payne, P. H. Deming, P. H. Williams, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 659; Y. Ogata, Y. Sawaki, *Tetrahedron* 20 (1964) 2065.
- [129] T. A. Hinrichs, V. Ramachandran, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1282.
- [130] F. A. Davis, N. F. Abdul-Malik, S. W. Awad, M. E. Harakal, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 917.
- [131] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5976.
- [132] R. A. Sheldon, J. K. Kochi: *Metal-catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York 1981.
- [133] I. Tabushi, A. Yazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7371.
- [134] I. Tabushi, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6456; M. Perree-Fauvet, A. Gaudemer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 874.
- [135] J. T. Groves, W. J. Kruper, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6375.
- [136] E. Guilmet, B. Meunier, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4449.
- [137] J. Sobczak, J. J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal.* 13 (1981) 11; H. J. Ledon, P. Durbut, F. Varescon, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3601.
- [138] H. Mimoun, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 2389.
- [139] a) M. A. Andrews, K. P. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2894; b) M. A. Andrews, C. W. F. Cheng, *ibid.* 104 (1982) 4268; c) A. Heumann, F. Chauvet, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2767; d) S. E. Diamond, F. Mares, A. Szalkiewicz, D. A. Muccigrosso, J. P. Solar, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4266.
- [140] J. M. Bregeault, H. Mimoun, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 287; G. Strukul, R. Ros, R. A. Michelin, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 495; Y. Tatsumi, S. Otuka, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5832.
- [141] M. T. Atlay, M. Preece, G. Strukul, B. R. James, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 406.
- [142] Y. Sawaki, H. Kato, Y. Ogata, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3832.
- [143] W. Ando, H. Miyazaki, T. Akasaka, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1197.
- [144] D. Cremer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 888; *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3627, 3619.
- [145] Anmerkung bei der Korrektur: Wir haben kürzlich gefunden, daß kovalente Peroxovanadium(v)-Komplexe wirkungsvolle und vielseitige Oxidationsmittel sind: a) für die nicht-stereoselektive Epoxidation von Olefinen (z. B. *cis*-Olefine → *cis*- + *trans*-Epoxid), b) für die Hydroxylierung von Arenen (z. B. Benzol → Phenol), c) für die Hydroxylierung von Alkanen unter erheblicher Epimerisierung am funktionalisierten C-Atom (z. B. *cis*-Decalin → *cis*- + *trans*-4a-Decanol). Dieses Verhalten, das sich stark von dem der Peroxomolybdänkomplexe unterscheidet, wird auf die Diradikal-Spezies  $\text{V}^{\text{IV}}\text{OO}$  zurückgeführt (durch homolytische Spaltung der Peroxovanadium(v)-Gruppe erzeugt), die sich an Alkene und Arene addieren und H-Atome von Alkanen abstrahieren kann. Besonders erstaunlich verhalten sich einige Dioxiranen wie 56 ähnlich, d.h. sie können in homolytisch dissoziierter Form  $\text{R}_2\text{C}-\text{OO}^\cdot$  reagieren. Dies erinnert an die Reaktivität enzymatischer Cytochrome-P<sub>450</sub>-Monoxygenasen (H. Mimoun, L. Saussine, E. Daire, M. Postel, J. Fischer, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck).