

## Überraschende Ergebnisse bei der Nachprüfung der Bildung und Zersetzung von Tripten-ozonid

von Kurt Schank\*, Claude Marson, Thomas Heisel, Klaus Martens und Christiane Wagner

FR 11.2 – Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-66041 Saarbrücken  
(Tel.: +49(0)681-3023439; Fax: +49(0)681-3024747; e-mail: kschank@rz.uni-sb.de)

---

### Surprising Results during the Re-investigation of the Formation and Decomposition of Triptene Ozonide

Revision of the ozonolysis of triptene (=2,3,3-trimethylbut-1-ene; **1**) revealed that molecular oxygen of an applied ozone/oxygen gas mixture participates as well in the cleavage of the C=C bond as in the ozonide formation. Ozone-to-olefin stoichiometry varies in the range of 0.64–0.95:1 in terms of complete olefin consumption, depending on solvents, on reaction temperature, and on reaction conditions. Thermal decomposition of distilled monomeric triptene ozonide (**2**) does not lead to 3,6-di(*tert*-butyl)-3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetroxane (**5**), which is formed by formaldehyde extrusion from an unstable oligomeric (probably dimeric) triptene ozonide **2'**. Acid-catalyzed decomposition of **2** exclusively yields pinacolone (**7**) and formic acid (**9**).

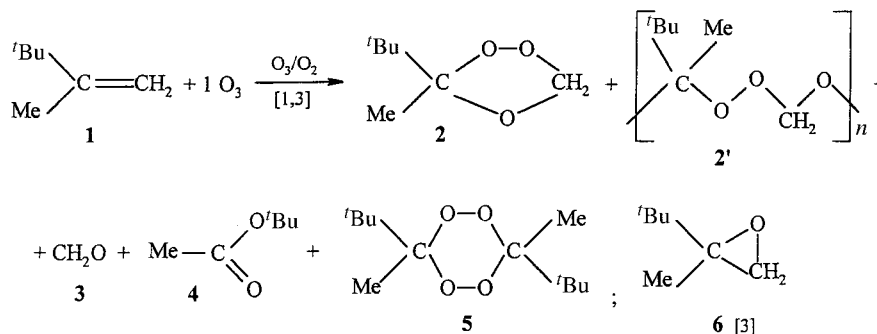
---

**Einleitung.** – Im Hinblick auf den ‘Bildungsbereich monomerer Ozonide’ ozonisierten Criegee *et al.* [1] 1955 u. a. auch Tripten (=2,3,3-Trimethylbut-1-en) (**1**) in flüssigem CH<sub>3</sub>Cl bei –70° zum monomeren Tripten-ozonid (**2**; Ausbeute 52%, Sdp. 37°/11 Torr). Trotz der Reinigungsmöglichkeit von **2** durch Vakuumdestillation wurde auf die relative Unbeständigkeit von **2** im Gegensatz zu Isobuten-ozonid [2] hingewiesen. Als Zersetzungsprodukte wurden polymerer Formaldehyd (**3**), *tert*-Butyl-acetat (**4**) und 3,6-Di(*tert*-butyl)-3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetroxan (**5**) angegeben. Der exakte Ozon-Verbrauch wurde nicht bestimmt, auf die Bildung von Ozonid-Polymeren **2'** wurde nur orientierend im Zusammenhang mit deren partieller Löslichkeit in CHCl<sub>3</sub> und CCl<sub>4</sub> hingewiesen.

Bailey und Lane [3] wiederholten 1967 die Ozonolyse von **1** im Zusammenhang mit ‘Competition between Complete and Partial Cleavage during Ozonation of Olefins’. Das wenig attraktive aprotische Lösungsmittel CH<sub>3</sub>Cl ersetzten sie durch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, und die Bestimmung von ‘aktivem Sauerstoff’ führten sie nach Ozonisierung in Gegenwart von MeOH durch. Im Hinblick auf die Ozonisierung von **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erwähnten sie nur die Bildung von **5** (ohne Ausbeuteangabe) sowie von Tripten-epoxid (**6**) (10%, gemäss Tab. III von [3]). Allgemein wurde festgestellt: ‘Ozone absorption was quantitative, and the ratio of ozone to olefin reacting was unity throughout the reaction’ (Schema 1).

Aufgrund beider Arbeiten war die Bildung von **5** im Verlauf der Ozonolyse von **1** gesichert, erscheint jedoch im Hinblick auf eine Bildung aus monomerem **2** unter *thermischen* Bedingungen sehr ungewöhnlich. So wurde dann später auch von Bailey [4] für die Bildung von **3** und **4** aus **2** durch thermische Umlagerung mechanistisch sowohl eine radikalische als auch eine ionische Variante diskutiert; die Bildung von **5** aus Baileys eigener früherer Arbeit [3] wurde dabei jedoch überraschenderweise nicht erwähnt. Die Bildung von Ozoniden und/oder Tetroxanen bei der Einwirkung von

Schema 1. Reaktionsprodukte bei Tripten-Ozonolysen und routinemässiger Aufarbeitung gemäss Criegee et al. [1] und Bailey und Lane [3]



Ozon auf Alkene ist allgemein bekannt [5]. Desgleichen wurde die *Dimerisierung* von Ozoniden bestimmter Struktur in geeigneten Lösungsmitteln [6] bzw. unter Säure-Katalyse [7] beschrieben. Aus diesen Dimeren können dann letztlich auch Tetroxane nach zweifacher (C=O)-Extrusion entstehen, wie schon *Rieche* und *Meister* 1932 [8a] (dort als ‘Verkrackung’ bezeichnet) und später [8b] festgestellt haben. Das allgemeine Schema für Ozonid-Thermolysen [9] sieht eine primäre *O,O*-Homolyse vor, bei der die peroxidische Funktion verloren geht. Somit fällt die beschriebene thermische Bildung von Tetroxan **5** (das sogar zwei Peroxid-Funktionen im Molekül enthält) aus Ozonid **2** völlig aus der Reihe, und es überrascht, dass dieses ungewöhnliche Beispiel mechanistisch nicht näher untersucht worden ist. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit zwei Ziele angestrebt: 1) Ausarbeitung einer attraktiven Synthese für Ozonid **2** unter Vermeidung von flüssigem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als unüblichem Lösungsmittel; 2) Zersetzung von spektralreinem Ozonid **2**, Bestimmung von Zerfallsprodukten sowie der Zerfallsgeschwindigkeit unter unterschiedlichen Bedingungen.

**Resultate.** – 1. *Herstellung von monomerem Ozonid 2.* Da *Bailey* und *Lane* [3] bei der Ozonolyse von **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  keinen konkreten Hinweis auf die Bildung von **2** gegeben hatten, wurde zunächst die Ozonolyse von **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-50^\circ$  (Kühlung mit einer Kältemischung aus Aceton und Trockeneisstückchen) sowie bei  $-78^\circ$  (Kühlung mit einer viskosen Mischung aus MeOH und Kohlensäureschnee) wiederholt. Dabei wurden einige ungewöhnliche Beobachtungen gemacht:

a) Obwohl für eine Lösung von 40 mmol **1** in 140 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , in die ein  $\text{O}_3/\text{O}_2$ -Gemisch mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/min und einem titrierten Ozon-Gehalt von 1,7 mmol Ozon/min eingeleitet wurde, bei einer vorausgesetzten (1:1)-Stöchiometrie zwischen Ozon und Alken, eine Ozonisierungsdauer von knapp 24 min berechnet worden war, begann schon bei  $-50^\circ$  nach ca. 5 min eine schwache Iod-Abscheidung in einer nachgeschalteten Waschflasche mit KI-Lösung.

b) Nach der berechneten Ozonolyse-Dauer von 24 min war **1** quantitativ umgesetzt, die Ozon-Zufuhr wurde unterbrochen und die ausgeschiedene Iod-Menge titriert. Unter der Annahme, dass diese die nicht verbrauchte Ozon-Menge wiedergibt, errechnete sich ein Ozon-Verbrauch durch die Olefin-Lösung von 84%. Nach Einrotieren der Lösung bei tiefer Temperatur in Vakuum (ohne zusätzliche Wärme-

zufuhr) wurde bei der orientierenden  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse des Rohgemischs in  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  festgestellt, dass die Signale im Ozonid-Bereich auf Ozonide **2** und **2'** ( $\delta = 5,22, 4,96$ , je 1 H; 1,39, 3 H; 1,03, 9 H) als Hauptprodukte schliessen liessen, während verhältnismässig wenig Tetroxan **5** ( $\delta = 1,74, 6\text{ H}; 1,04, 18\text{ H}$ ) zu erkennen war.

c) Bei einem 60-mmol-Ansatz von **1** in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei entsprechender Ozonolyse bei  $-78^\circ$  und quantitativer Umsetzung von **1** nunmehr noch ein Ozon-Verbrauch von 65% ermittelt. Bei gleicher Aufarbeitung wurde ein farbloses, viskoses Öl erhalten, das sich bei Erreichen von Raumtemperatur unter Aufschäumen (Formaldehyd-Bildung) und Selbsterwärmung auf *ca.*  $70^\circ$  zersetzte. Gleichzeitig gebildetes farbloses, festes Tetroxan **5**, das aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in kaltem MeOH vom Reaktionsgemisch leicht abgetrennt werden konnte, fiel dabei in 35% Ausbeute an.

Da aufgrund dieser Ergebnisse in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eine Isolierung von Ozonid **2** nicht ratsam erschien, wurde ein entsprechender Tripten-Ozonolyse-Ansatz in  $\text{CCl}_4$  bei  $-18^\circ$  durchgeführt. In diesem Fall betrug die Ozon-Aufnahme zur quantitativen Spaltung von **1** 85%, auch hier begann schon eine schwache Iod-Abscheidung nach Einleiten von *ca.* 1/5 der berechneten Ozon-Menge. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des rohen Ozonisats zeigte neben Hauptprodukt Ozonid (**2** und **2'**) die Bildung von noch weniger Tetroxan **5** als zuvor an. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels in Vakuum und anschliessender Vakuum-Destillation konnte das monomere Ozonid **2** in 31% Ausbeute (Sdp.  $40-41^\circ/15$  Torr, Badtemperatur von maximal  $65^\circ$ ) erhalten werden, während aus dem Destillationsrückstand 11% Tetroxan **5** gewonnen wurden. Bei keinem der vorgeannten Ansätze konnte die von *Bailey* und *Lane* [3] (vgl. auch [4] auf S. 208) erwähnte Bildung von Tripten-epoxid (**6**), das hier zum Vergleichszweck eigens aus **1** und *meta*-Chloroperbenzoesäure (MCPBA) auf bewährte Weise hergestellt worden war, mittels NMR-Nachweis bestätigt werden.

Da die so erzielte Ausbeute an monomerem Ozonid **2** die von *Criegee et al.* [1] beschriebene bei weitem nicht erreichte (31% gegenüber 52%), wurde anstelle des bei *Criegee* benutzten flüssigen  $\text{CH}_3\text{Cl}$  bei  $-75^\circ$  in einem weiteren Versuch das leicht handhabbare  $\text{CFCl}_3$  als Lösungsmittel eingesetzt. Die schon in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CCl}_4$  beobachteten Minderverbräuche an Ozon bezüglich einer (1:1)-Stöchiometrie wurden hierin noch deutlicher. Bei  $-78^\circ$  wurden nur 64%, bei  $-18^\circ$  75% und bei  $0^\circ$  77% Ozon verbraucht (vgl. *Tab. 1*). Wäre der Minderverbrauch an Ozon auf die mit steigender Temperatur zunehmende Flüchtigkeit des Triptens (**1**) im Lösungsmitteldampf-Gasstrom zurückzuführen gewesen, so wäre die umgekehrte prozentuale Reihenfolge zu erwarten gewesen.

Wegen der entscheidenden Bedeutung für den Tripten-Ozonolyse-Mechanismus wurde auf eine etwaige *Flüchtigkeit* des Triptens im  $\text{O}_3/\text{O}_2$ -Strom mittels einer etwas veränderten Versuchsanordnung geprüft. Die Veränderungen bestanden darin, dass erstens vor und während der Ozonisierung in  $\text{CFCl}_3$  exakte Innentemperatur-Messungen durchgeführt wurden, und dass zweitens zwischen das Reaktionsgefäss und eine KI/AcOH-Lösung (anstelle der zu verdünnten DIN-Lösung) noch eine auf  $-75^\circ$  gekühlte Abfänglösung für flüchtige Bestandteile, bestehend aus 120 ml  $\text{CFCl}_3$  von  $-75^\circ$ , geschaltet wurde. Im Roh-Ozonisat des Reaktionsgefässes (Lösung A) wurden nach quantitativem Tripten-Umsatz *nur* Ozonid **2** und **2'** neben Pinakolon **7** im Verhältnis von *ca.* 7:1 durch  $^1\text{H}$ -NMR nachgewiesen (*Schema 2*). In der Abfänglösung

Tab. 1. Ozonolyse von Tripten (**1**) mit  $O_3/O_2$ -Gemisch<sup>a)</sup> unter verschiedenen Bedingungen [12]

| Ansatz | Lösungs-<br>mittel              | Temp. im<br>Reaktions-<br>gemisch | Ozon-Ver-<br>brauch pro<br>Doppel-<br>bindung | Hauptprodukt(e)                                    | Nebenprodukte                                                                             | Spuren<br>(< 1%)                                                  |
|--------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 1      | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | – 50°                             | 84%                                           | Poly- und monomeres<br>Ozonid <b>2'</b> , <b>2</b> | Tetroxan <b>5</b><br>(16% isoliert) <sup>b)</sup>                                         | <i>tert</i> -Butyl-acetat ( <b>4</b> ),<br>Pinakolon ( <b>7</b> ) |
| 2      | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | – 78°                             | 65%                                           | Poly- und monomeres<br>Ozonid <b>2'</b> , <b>2</b> | Tetroxan <b>5</b><br>(35% isoliert) <sup>c)</sup>                                         |                                                                   |
| 3      | CFCl <sub>3</sub>               | – 78°                             | 64%                                           | Monomeres Ozonid <b>2</b><br>(75% isoliert)        | Polymeres Ozonid <b>2'</b>                                                                | Pinakolon ( <b>7</b> )                                            |
| 4      | CFCl <sub>3</sub>               | – 18°                             | 75%                                           | Monomeres Ozonid <b>2</b>                          | Tetroxan <b>5</b> + <i>tert</i> -<br>Butylacetat ( <b>4</b> )<br>+ Pinakolon ( <b>7</b> ) |                                                                   |
| 5      | CFCl <sub>3</sub>               | 0°                                | 77%                                           | wie Ansatz 4, zusätzlich                           | Essigsäure ( <b>8</b> )                                                                   |                                                                   |
| 6      | C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>  | 0°                                | 68%                                           | wie Ansatz 4, zusätzlich                           | Essigsäure ( <b>8</b> )                                                                   | Ameisensäure ( <b>9</b> )                                         |
| 7      | CFCl <sub>3</sub><br>(invers)   | – 78°                             | <sup>d)</sup>                                 | Monomeres Ozonid <b>2</b><br>(30% isoliert)        | <sup>e)</sup>                                                                             |                                                                   |

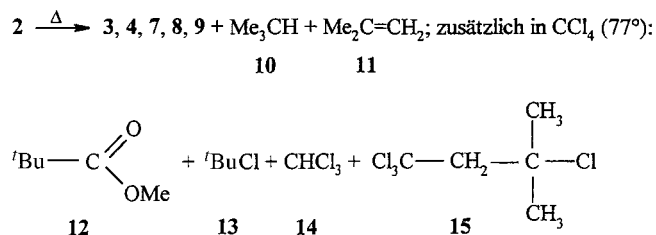
<sup>a)</sup> 1 l/min, 1,7 mmol Ozon/min, entsprechend 3,81 Vol.-% O<sub>3</sub> in O<sub>2</sub>. <sup>b)</sup> Kristallisiert bei Abrotieren des Lösungsmittels < 0°, isoliert durch Abfiltrieren. <sup>c)</sup> Abrotieren des Lösungsmittels bei Raumtemperatur, das zurückbleibende viskose Öl zersetzte sich unter heftigem Aufschäumen (Formaldehyd-Bildung) und Erwärmung auf ca. 70°, wobei farbloses Tetroxan **5** entsteht, das in MeOH von – 20° schwerlöslich ist und direkt durch Abfiltrieren isoliert wurde. Tetroxan **5** entsteht nicht durch Thermolyse aus monomerem Ozonid **2**, sondern aus polymerem **2'**. <sup>d)</sup> Wegen Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit des Ozons bei der exergonischen Ozonisierung nicht direkt messbar. <sup>e)</sup> Nur im Vakuum flüchtige Nebenprodukte, die nicht bestimmt wurden.

(Lösung B) wurden qualitativ nachgewiesen: wenig Ozonid **2** ( $\delta$  = 5,14 (1 H), 4,88 (1 H), 1,36 (3 H) und 1,03 (9 H) ppm) neben Pinakolon (= 3,3-Dimethylbutan-2-on; **7**; 2,09 (3 H), 1,13 (9 H) ppm), zusätzlich monomerer Formaldehyd (**3**;  $\delta$  = 9,71 ppm) sowie dessen cyclisches Trimeres ( $\delta$  = 5,08 ppm; übereinstimmend mit einer Vergleichsprobe) und Ameisensäure (**9**;  $\delta$  = 7,92 (CH) ppm) als Oxidationsprodukt von **3**. Weder in Lösung A noch in Lösung B konnten Tetroxan **5** oder Tripten-epoxid **6** identifiziert werden. Der bei dieser Reaktionsanordnung gefundene Ozon-Verbrauch lag bei 95% des berechneten Wertes, jedoch kann keine quantitative Aussage darüber gemacht werden, welcher Anteil des Ozon-Verbrauchs dabei auf die Oxidation des Formaldehyds sowohl in den flüssigen Phasen als auch in der dazwischengeschalteten Gas-Phase entfällt. Abgesichert ist nur, dass weniger als die stöchiometrische Menge Ozon für die Tripten-Spaltung im O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Strom verbraucht wurde, und dass Formaldehyd (**3**) und Pinakolon (**7**) neben Ozonid **2** die flüchtigsten Primärprodukte sind. Wurde CFCl<sub>3</sub> aus Lösung A bei 20° im Vakuum entfernt und der Rückstand zur <sup>1</sup>H-NMR-Analyse in CDCl<sub>3</sub>/TMS aufgenommen (Lösung C), dann konnten nunmehr schon als Zersetzungsprodukte (neben Ozonid **2** und **2'** mit  $\delta$  = 5,21 (1 H) und 4,91 (1 H) ppm als ausgewählten Bezugssignalen ohne Überlagerung mit Fremdsignalen und Pinakolon **7** mit  $\delta$  = 2,14 (3 H) ppm als ausgewähltem Bezugssignal ohne Überlagerung mit Fremdsignalen (**2,2'** und **7**) jetzt allerdings aufgrund der besonders hohen Flüchtigkeit von **7** im Verhältnis von ca. 12 : 1) identifiziert werden: Tetroxan **5**



in einem orientierenden Versuch sich selbst und untersuchten die Lösung in bestimmten Zeitintervallen mittels  $^1\text{H}$ -NMR [11]. Nach 10 Tagen wurde der bei diesem bestätigten Zerfall gebildete, unlösliche Paraformaldehyd (**3**) abfiltriert und charakterisiert. Gleichzeitig hatte sich *ca.* die Hälfte des eingesetzten **2** zersetzt, und ausser den von *Criegee* schon erwähnten Zersetzungsprodukten **3** und **4** wurden (unter Absicherung durch Vergleichssubstanzen) noch des weiteren mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (die *Criegee* seinerzeit nicht zur Verfügung stand) identifiziert: Pinakolon (**7**), Essigsäure (**8**), Isobutan (**10**) und Isobuten (**11**). Tetroxan **5** wurde jedoch *nicht* gefunden. Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse war hier Vorsicht geboten, weil das Me-Signal des Tetroxans **5** ( $\delta(\text{CDCl}_3) = 1,74$  ppm) in den Bereich des Me-Signals des Isobutens (**11**) ( $\delta(\text{CDCl}_3) = 1,72$  ppm) fällt und das Signal der H-Atome der (*t*-Bu)-Gruppe von **5** ( $\delta(\text{CDCl}_3) = 1,04$  ppm) mit dem Signal der (*t*-Bu)-Gruppe des Ozonids **2** ( $\delta(\text{CDCl}_3) = 1,03$  ppm) überlappen kann. In einem weiteren orientierenden Versuch wurde eine Lösung von **2** (1 g, 68,4 mmol) in abs.  $\text{CCl}_4$  (10 ml) 5 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt [12]. Danach waren zwar noch Spuren von Ozonid **2** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennbar, die iodometrische Probe zeigte jedoch kein Peroxid mehr an. Zusätzlich zu den zuvor schon erwähnten Zersetzungsprodukten waren bei diesem Ansatz noch geringe Mengen an Ameisensäure (**9**) und Methyl-pivalat (**12**) als primäre Ozonid-Zersetzungsprodukte entstanden. Als *sekundäre* Zersetzungsprodukte und Reaktionsprodukte mit dem Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  [13] wurden darüber hinaus noch *tert*-Butyl-chlorid (**13**), Chloroform (**14**) sowie 1,1,1,3-Tetrachloro-3-methylbutan (**15**) [14] identifiziert (*Schema 3*). Eine quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte erwies sich als unzweckmässig, weil einerseits der gebildete Formaldehyd (**3**) gasförmig entwich und sich im Rückflusskühler als Paraformaldehyd abschied und andererseits Isobuten (**11**) zwar eindeutig im Reaktionsgemisch (und in einer nachgeschalteten Kühlfalle) nachgewiesen werden konnte, sich aber in der Reaktionslösung mit der Zeit in einer Folgereaktion radikalisch mit  $\text{CCl}_4$  zu **15** umsetzte.

Schema 3. In dieser Arbeit beobachtete primäre und sekundäre (Beteiligung von  $\text{CCl}_4$ ) Thermolyseprodukte von monomerem Ozonid **2** in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$  bei unterschiedlichen Temperaturen. Tetroxan **5** wurde nicht gebildet.



In einem weiteren orientierenden Zersetzungsversuch von **2** in siedendem  $\text{CCl}_4$  in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Säureabfang-Reagenz [12] wurde das  $\text{CCl}_4$ -Addukt **15** an Isobuten [14] sogar zu einem Hauptprodukt und konnte destillativ abgetrennt werden. Ausser den Signalen für die schon erwähnten Produkte wiesen noch sehr kleine Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ ) des Reaktionsgemischs bei  $\delta$  2,20 und  $\delta$  2,23 ppm ggf. auf Spurenverunreinigungen mit Diacetyl-peroxid (**16**) und Acetanhydrid (**17**) [15] hin, die Mengen waren jedoch für einen sicheren Nachweis nicht ausreichend.

Um die Temperaturabhängigkeit der Thermolyse von **2** in  $\text{CCl}_4$  zu studieren, wurde in zwei Messreihen der Zerfall bei  $60^\circ$  sowie in von Beginn an siedendem  $\text{CCl}_4$  bei  $77^\circ$  studiert [12]. Bei  $60^\circ$  wurden alle bislang erwähnten Reaktionsprodukte mit Ausnahme von Methyl-pivalat (**12**) NMR-spektroskopisch identifiziert (durch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Zuordnung und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Absicherung). Die Zersetzungen gehorchten wie bei anderen Ozoniden [16] einem Zerfall 1. Ordnung mit Geschwindigkeitskonstanten von  $k_{60^\circ} \approx 5,6 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  und  $k_{77^\circ} \approx 9,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , woraus sich eine Aktivierungsenergie  $E_A \approx 160 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $38 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) abschätzen lässt, die dem Zahlenwert bei der Zersetzung von Bis(*tert*-butyl)-peroxid entspricht (Fig. 1).

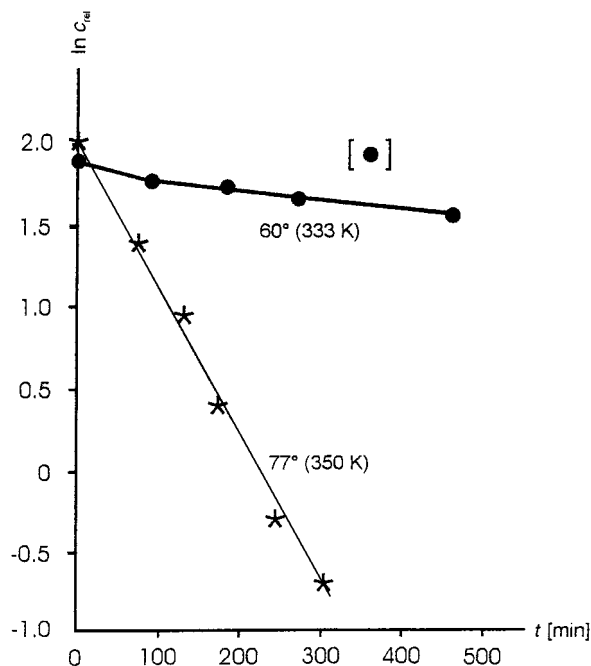
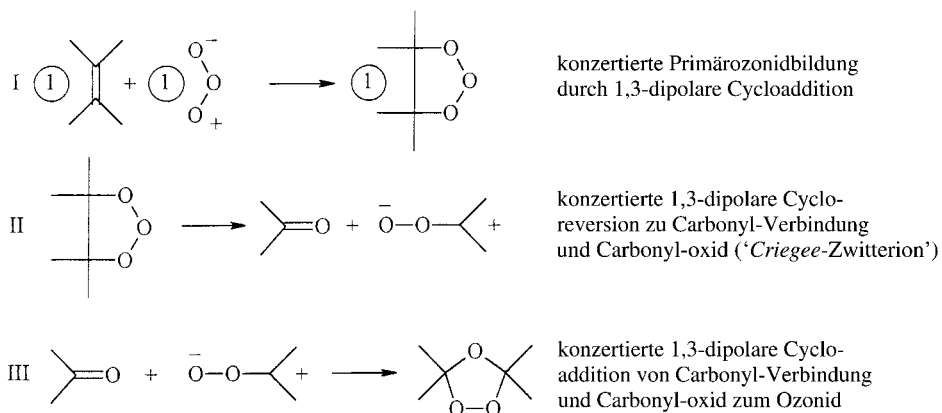


Fig. 1. Abnahme der (relativen) Konzentration des Ozonids **2** bei  $60^\circ$  und  $70^\circ$  in Abhängigkeit von der Zeit [12]

3. *Protonen-katalysierte Zersetzung von monomerem Ozonid 2.* Da bei den Thermolysen von **2** die zuvor [1][3] nicht erwähnten Säuren **8** und **9** gebildet wurden, Säure-Katalyse aber ebenfalls einen Ozonid-Zerfall auslösen kann [17], wurde Ozonid **2** sowohl in  $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$  2:1 mit einer katalytischen Menge konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , als auch in  $\text{CFCl}_3$  mit einer katalytischen Menge Trifluormethansulfonsäure versetzt. In exothermer Reaktion, wobei der Ansatz in  $\text{CFCl}_3$  sogar zu sieden begann, erfolgte dabei nahezu quantitative Umsetzung zu Pinakolon (**7**) und Ameisensäure (**9**). Damit war nachgewiesen, dass bei den Thermolysen, bei denen auch **8** und **9** gebildet werden, ausser **7** und **9** kein anderes der nachgewiesenen Reaktionsprodukte auf einen säurekatalysierten Zerfall zurückzuführen ist. Die Bildung von **4** gemäss der *ionischen* Variante nach Bailey [4] ist danach wenig wahrscheinlich.

**Diskussion.** – Die Ozonolyse von Alkenen wird inzwischen in jedem Lehrbuch der organischen Chemie gemäss dem Vorschlag von *Criegee* [18] formuliert. Dieser Vorschlag basiert auf einer Folge konzertierter 1,3-dipolarer Cycloadditionen und Cycloreversionen (*Schema 4*). Die experimentellen Fakten für die Aufstellung dieses

Schema 4. Alkenozonolyse-Schema nach Criegee [18]



Schemas lieferten die Befunde bei der Ozonolyse von *trans*-1,2-Di(*tert*-butyl)ethylen (=2,2,5,5-Tetramethylhex-3-en) [19]. Dieses Beispiel ist bis heute das einzige geblieben, bei dem ein 1,2,3-Trioxolan ('Primärozonid') schon bei  $-75^\circ$  isoliert werden konnte, das sich dann exotherm *teilweise* zum entsprechenden 1,2,4-Trioxolan ('Sekundärozonid' oder nur 'Ozonid') umlagerte. Die Ursache für die besondere Stabilisierung dieses *trans*-4,5-Di(*tert*-butyl)-1,2,3-trioxolans ist möglicherweise auf die konformative Stabilisierung durch die (*t*-Bu)-Gruppe zurückzuführen, die wegen ihrer beispiellosen Fähigkeit zur Einengung konformationeller Freiräume sogar als 'konformativer Anker' bezeichnet wurde [20]. Die optimale Stabilisierung obigen Primärozonids durch zwei (*t*-Bu)-Gruppen kommt in der *Newman*-Projektion am deutlichsten zum Ausdruck (*Fig. 2*).

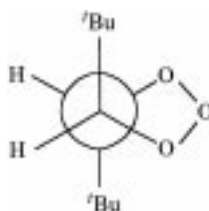


Fig. 2. Primärozonid von *trans*-1,2-Di(*tert*-butyl)ethylen

Das *Criegee*-Konzept verlangt Folgendes: 1) Exakte (1:1)-Stöchiometrie zwischen Ozon und Olefin bei der [3 + 2]-Cycloaddition. 2) Ausschliessliche Geradzahligkeit der Elektronenanordnungen auf dem gesamten Reaktionsweg. 3) Ozonid-Bildung durch konzertierte [3 + 2]-Cycloaddition von Carbonyl-oxiden (sog. 'Criegee-Zwitterionen') an Carbonyl-Verbindungen.

Diese Punkte verdienen jedoch eine genauere Betrachtung:

1) In der überwiegenden Zahl der Mitteilungen über Alken-Ozonolysen stand die Doppelbindungsspaltung präparativ im Vordergrund, meist wurde bis zur ersten Blaufärbung der Alken-Lösung Ozon eingeleitet, danach wurde direkt aufgearbeitet, eine (1:1)-Stöchiometrie als selbstverständlich voraussetzend. In vielen Experimenten lässt sich in der Tat durch exakte Bestimmung des Ozon-Verbrauchs nach vollständiger Umsetzung des Olefins (1:1)-Stöchiometrie ermitteln. Es sind aber auch Ozon-Spaltungen von Doppelbindungen bekannt, in denen keine (1:1)-Stöchiometrie erreicht wurde [21]. Ozonolysen von *Feists* Ester in verschiedenen Lösungsmitteln verliefen ebenfalls bei einem Ozonminderverbrauch (0,65–0,86:1) [21d], jedoch führte der Ozonminderverbrauch dort zur Oxiran-Bildung, die im Fall von Tripten hier nicht gefunden werden konnte. Auf die allgemeine Akzeptanz des beeindruckend einfachen Mechanismus hatten diese ‘Ausnahmen’ jedoch keinen Einfluss. Im übrigen zeigen organische Sulfide, deren Ionisationspotentiale in etwa denen verwandter Alkene entsprechen, bei Umsetzung mit Ozon ähnliche Abweichungen von der (1:1)-Stöchiometrie [22], was auf eine gewisse Reaktionsverwandtschaft schliessen lässt, ohne dass eine [3+2]-Cycloaddition möglich ist.

2) Die ausschliessliche Geradzahligkeit der Elektronenverteilung ist schon beim Ozon trotz seines diamagnetischen Charakters nicht mehr gewährleistet. Berechnungen und die Umsetzung mit dem persistenten Radikal *Galvinoxyl* weisen auf Singulett-Diradikal-Charakter hin [23]. Bislang steht jedoch noch eine folgerichtige Einordnung dieses Radikal-Charakters und von radikalischen Zwischenstufen bei der Alken-Ozonolyse aus, obwohl *Pryor et al.* [24] freie Radikale bei der Umsetzung von Ozon mit einfachen Olefinen abgefangen haben. Auch im Verlauf der ‘Cycloreversionsstufe’ wurde beim Zerfall von *trans*-4,5-Di(*tert*-butyl)-1,2,3-trioxolan das Postulat vom ausschliesslichen Auftreten von Zwischenstufen mit geschlossener Elektronenschale durch das Abfangen von Radikalen [25] in Frage gestellt. Die Reaktion von *trans*-1,2-Di(*tert*-butyl)ethylen mit Ozon ist ohnehin von zweifelhafter Aussagekraft. Bei einer experimentellen Nachprüfung fanden *Ramachandran* und *Murray* [26], dass das schon erwähnte 1,2,3-Trioxolan bei –75° nur in *Kohlenwasserstoffen* gebildet wird, während sich z.B. in den meistens bei Ozonolysen benutzten aprotischen Lösungsmitteln *AcOEt*, *CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>* oder *CFCl<sub>3</sub>* weder das 1,2,3-Trioxolan bildet, noch bei dessen unabhängiger Zersetzung das 1,2,4-Trioxolan entsteht. Darüber hinaus führten die Autoren das Auftreten von Polyozoniden (‘Ozonidoligomere’) auf eine *nicht*-konzertierte dritte Reaktionsstufe zurück. In einer Folgearbeit [27] wurde hervorgehoben, dass bei der Ozonolyse von *trans*-1,2-Di(*tert*-butyl)ethylen in *CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>* weder monomeres noch polymeres Ozonid gebildet wurde, neben Isobutyraldehyd wurde nur *polymeres Peroxid* isoliert (Polymerisationsgrad 6 oder 7). Demgegenüber fanden dann aber *Murray* und *Su* [28] bei Ozonolysen der verwandten Hex-3-ene und 2,5-Dimethylenhex-3-ene in *unterschiedlichen Lösungsmitteln* (einschliesslich *CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*) neben Epoxiden polymere Ozonide anstelle der zuvor isolierten polymeren Peroxide.

3) Letztlich sollen monomere Ozonide durch konzertierte Cycloadditionen zwitterionischer Carbonyl-oxide mit gleichzeitig gebildeten Carbonyl-Verbindungen entstehen. Das durch Mesomeriestabilisierung etwas langlebigere Benzophenon-oxid, das auf unzweideutige Weise durch Dioxygenierung von Diphenylcarben erzeugt werden kann, zerfällt jedoch in exergonischer Reaktion *ausschliesslich* zu Benzophe-

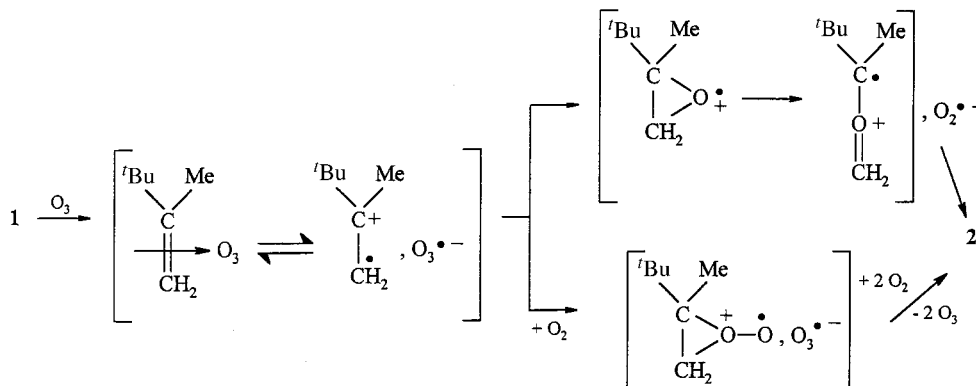
non und Sauerstoff [29], ohne dass dabei nicht zerfallenes Benzophenon-oxid an entstandenes Benzophenon zu Tetraphenylethylen-ozonid cycloaddiert. Dies jedoch wird bei der Ozonolyse von Tetraphenylethylen im Sinne des klassischen Mechanismus gefordert [30]. Auch sogenannte nucleophile Carbene sind sauerstoffempfindlich und reagieren mit Luftsauerstoff spontan zu Carbonyl-Verbindungen, ohne dass, trotz Mesomeriestabilisierungsmöglichkeit für ein Carbenium-ion, ein Carbonyl-oxid nachweisbar gewesen wäre. Genauere Untersuchungen hierzu so wie im Fall von Diphenylcarben sind jedoch nicht bekannt.

Als Fazit vorgenannter Ergebnisse, die im Hinblick auf den derzeit allgemein akzeptierten Alkenozonolyse-Mechanismus keine Berücksichtigung fanden, kann festgestellt werden, dass hier eine solide Basis fehlt, auch wenn das Schema *grosso modo* auf viele Fälle zutrifft. Im Zusammenhang mit unseren Ergebnissen bei Ozonolysen von Enol-ethern [31], Cyclopenten [32] und aryl-substituierten Ethylenen [23] wurde in der Vergangenheit schon wiederholt auf entsprechende Unstimmigkeiten zum klassischen Mechanismus hingewiesen. Es soll deshalb in dieser Arbeit auf Basis der Ergebnisse bei der Ozonolyse von 2-(*tert*-Butyl)prop-1-en (**1**; = Tripten, 2,3,3-Trimethylbut-1-en) als einfachem Olefin ein Alternativvorschlag vorgestellt werden, der auf folgenden Überlegungen basiert:

Ozon ist ein bekannt starkes Oxidationsmittel (d.h. Elektronenakzeptor, A), und Alkene sind aufgrund der  $\pi$ -Elektronen ihrer (C=C)-Bindungen mehr oder weniger reaktive Elektronenüberträger (Reduktionsmittel, Elektronendonatoren, D:), sofern nicht Substituenten mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Akzeptoreffekten wie z.B. in Tetracyanoethylen (TCNE) die (C=C)-Bindung selbst zum Elektronenakzeptor umfunktionieren. Zwischen Ozon und einfachen Olefinen sollte es somit zur Bildung von ‘charge-transfer’ (CT)-Komplexen kommen. Solche CT-Komplexe wurden bei tiefer Temperatur sowohl in Lösung bei 2-Neopentylprop-2-en (= 2,4,4-Trimethylpenten) [33], dem Homologen von **1**, als auch in kryogener Edelgasmatrix bei etlichen anderen einfachen Alkenen [34] beobachtet. Da die *Taft*- $\sigma^*$ -Konstante für die (*t*-Bu)-Gruppe ( $\sigma^* = -0,30$ ) eine wesentlich höhere Elektronendonorfähigkeit als die Neopentyl-Gruppe ( $\sigma^* = -0,165$ ) [35] ausweist, ist die Annahme eines CT-Komplexes zwischen **1** und Ozon analog zu [33] naheliegend. Wenngleich ein ‘single-electron transfer’ (SET) zwischen den Grenzorbitalen zweier Neutramoleküle endergonisch und reversibel ist, sollte dennoch bei ausreichend hoher Elektronenaffinität (EA) des Acceptors und ausreichend niedrigem Ionisationspotential (IP) des Donors gemäss dem Energieverteilungsprinzip von *Maxwell* ein bestimmter Anteil der Moleküle einen SET zeigen können. Dies sollte insbesondere dann der Fall sein, wenn sich an den endergonischen Elektronenaustausch irreversible exergonische Sekundärreaktionen anschliessen. Im Fall der intermediären Bildung von Kohlenstoff-Radikalen in Gegenwart beliebiger Sauerstoff-Radikale ist die mit hoher Energieabgabe verbundene Bildung von C,O-Bindungen zu erwarten. Im Hinblick auf das Zusammentreffen von **1** mit Ozon ist eine primäre Redox-Reaktion, gefolgt von einer energieliefernden sekundären Oxygenierung zu erwarten (*Schema 5*).

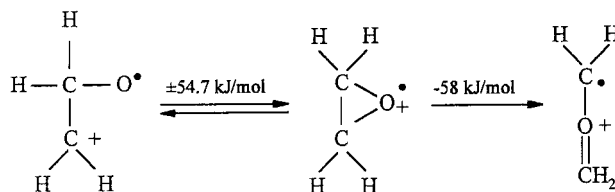
Ozon ist ein *metastabiles* Molekül und erfordert eine Aktivierungsenergie von *ca.* 25 kcal/mol (105 kJ/mol) zur exergonischen O,O-Spaltung. CT bzw. SET können aber prinzipiell Bindungsspaltungen erleichtern bzw. bewirken [36], Ozon speziell sollte als Idealfall für einen ‘*self-destructive electron acceptor*’ [37] anzusehen sein. Im Einklang

Schema 5. Elektronen-Transfer-Oxygenierung ohne und mit Beteiligung von molekularem Sauerstoff als mögliche Erklärung für die Abweichung von der Tripten/Ozon-(1:1)-Stöchiometrie bei der Ozonolyse von **1** gemäss Tab. 1



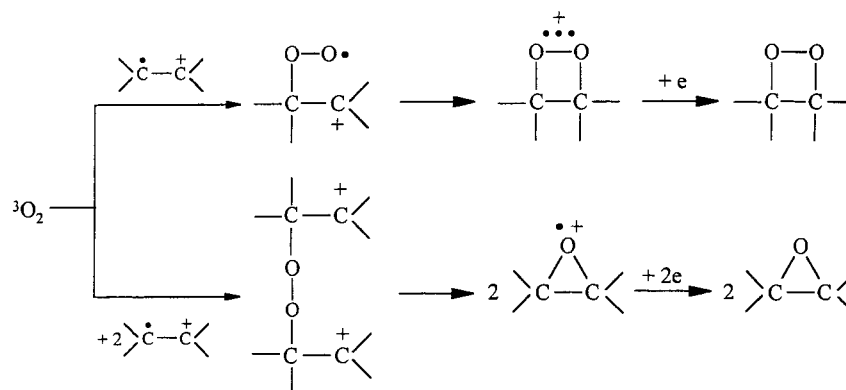
damit steht die Verlängerung des (O---O)-Abstands in  $\text{O}_3$  (128 pm) beim Übergang in  $\text{O}_3^{\cdot-}$  (135 pm) sowie der Selbstzerfall von kristallinem rotem  $\text{NaO}_3$  zu blassgelbem  $\text{NaO}_2$  und Sauerstoff bei Raumtemperatur [38]. Monooxygenierte Alken-Kationradikale entsprechen C,O-gespaltenen Oxiran-Kationradikalen, für die im einfachsten Fall Radom *et al.* [39] folgende Zusammenhänge zwischen ringoffenen und ringgeschlossener Form berechnet haben (s. Schema 6). Bekanntlich können Alken-Kationradikale

Schema 6. Berechnete Zusammenhänge zwischen dem Oxiran-Kationradikal und seinen ringoffenen Isomeren nach Radom und Mitarbeitern [39]

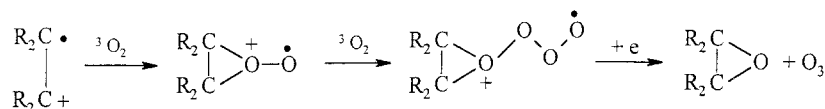


durch molekularen Sauerstoff sowohl di- als auch monooxygeniert werden, Elektronenrücktransfer (BET) führt dann letztlich zu Dioxetanen [40] und/oder Oxiranen [41] (Schema 7). Alken-Kationradikale wurden auch mit anderen Sauerstoff-Überträgern [42] monooxygeniert. In Schema 4 wurden sowohl Ozon-Verbrauch als auch Ozon-Bildung formuliert. Auf eine mögliche alken-kationradikal-katalysierte Bildung von Ozon aus molekularem Sauerstoff wurde schon von Bartlett [43] hingewiesen (Schema 8). Jedoch wurde hier keine Oxiran-Bildung (vgl. 6) beobachtet. Nach den Berechnungen von Radom und Mitarbeitern [39] (Schema 6) ist zwar die C,C-Spaltung im Oxiran-Kationradikal exergonisch, erfordert aber eine gewisse Aktivierungsenergie (105–120 kJ/mol bzw. 25–29 kcal/mol). BET vor einer C,C-Spaltung sollte zu Oxiranen führen, das C,C-gespaltenes Oxiran-Kationradikal jedoch sollte als Kohlenstoff-Radikal gemäss den Vorstellungen von Ohta und Mitarbeitern [44a] (dort Gleichung 9 in Scheme 3) sowie von Miyashi *et al.* [44b] an aryl-substituierten

Schema 7. Di- und Monooxygenierung von Alken-Kationradikalen mittels molekularem Sauerstoff zu Dioxetanen und Oxiranen [40][41]



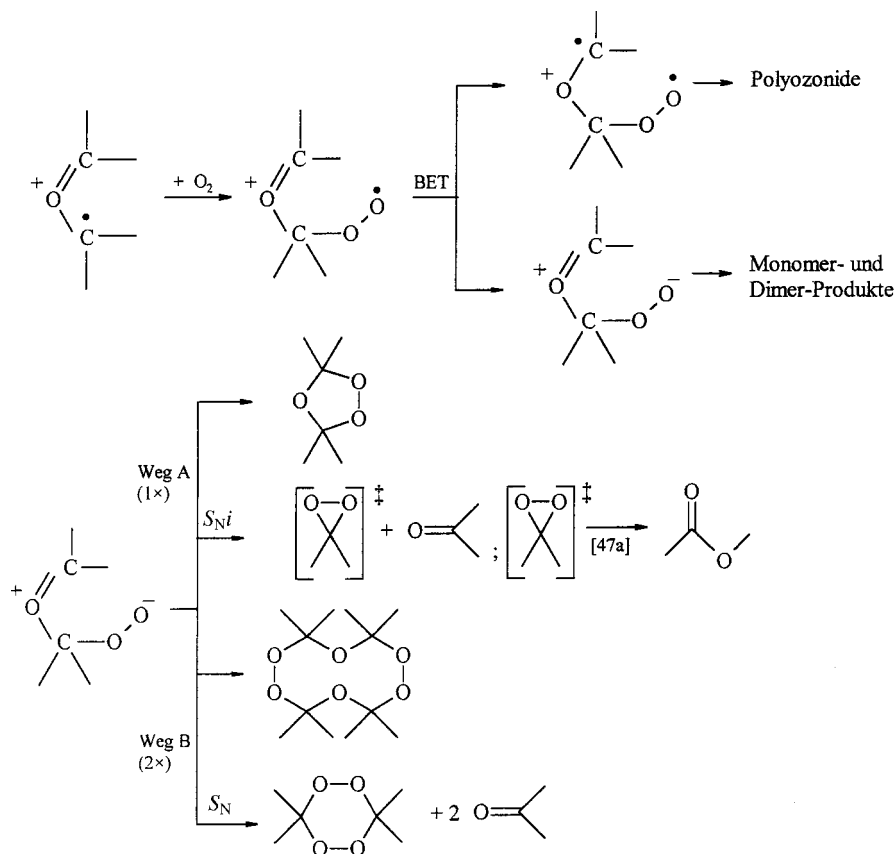
Schema 8. Alken-kationradikal-katalysierte Ozon-Bildung aus molekularem Sauerstoff nach einem Vorschlag von Bartlett [44]



Zwischenstufen mit molekularem Sauerstoff reagieren. Reaktionen mit  $^1\text{O}_2$  oder  $\text{O}_2^{\bullet-}$  als Disauerstoffspezies wurden von den Autoren ausgeschlossen. Ein abschliessender BET nach der Dioxygenierung sollte dann bekannterweise [45] zu Ozoniden führen (Schema 9).

Im Hinblick auf die bisher ungeklärte Bildung von Tetroxan **5** bei der Tripten-Ozonolyse könnte der Carboxonium-peroxid-Zwischenstufe (vgl. auch [32b]) eine wichtige Rolle zukommen. Monomolekularer Ladungsausgleich nach Weg A sollte zum Ozonid führen, bimolekularer (reversibel) nach Weg B zum Ozonid-Dimeren. Jedoch sollte eine monomolekulare  $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ -Reaktion nach Weg A zu einer beim Tripten nicht beobachteten Dioxiran-Bildung führen, hier wurde nur der isomere Ester **4** (vgl. [46a]) beobachtet, der jedoch aus angeregtem Dioxiran entstanden sein könnte. Eine solche Dioxiran-Bildung wurde bei der Ozonolyse von 2,3-Dimethylbut-2-en vermutet [46b], bei der Ozonolyse der Stilbendioldimethyl-ether nachgewiesen [47c]. Zwar wurden in diesen Fällen Carbonyl-oxid-Dioxiran-Ringschlüsse formuliert, jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass C,O-heterolysierte Oxirane keine Cyclisierung mehr zeigen, sondern es erfolgen in der Regel Gerüst-Umlagerungen (nach Wagner und Meerwein). Die Dioxiran-Bildung sollte hier ebenso wie die Oxiran-Bildung (aus Halogenhydrin-Anionen) nur über nucleophile Substitution möglich sein, wobei Carbonyl-Verbindungen als vorzügliche Nucleofuge zur Verfügung stehen. Diese Vorstellungen stehen im Einklang mit der allgemeinen Reaktionsweise von Carboxonium-Ionen mit Nucleophilen [47]. Auf dem intermolekularem Weg B sollte auch eine zweifache bimolekulare nucleophile Substitution zum Tetroxan-Ring und zwei Mol Carbonyl-Verbindung als Nucleofug führen (Schema 9).

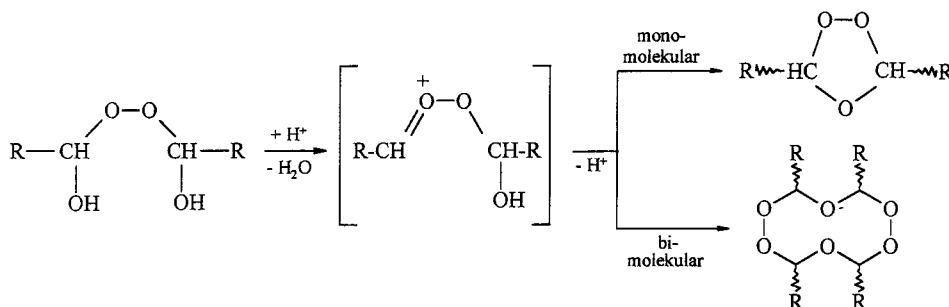
Schema 9. Vorschlag einer möglichen Bildung von monomeren, dimeren und polymeren Ozoniden sowie von Estern und 1,2,4,5-Tetroxanen



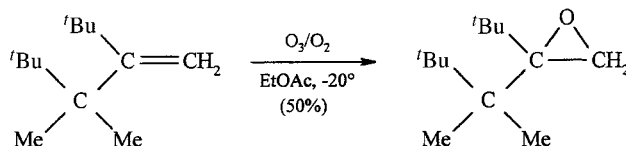
Es muss jedoch in diesem Zusammenhang erwähnt werden, dass die historisch erste gesicherte Synthese von dimeren Ozoniden (vgl. [8], insbesondere [8c]) nicht über die Carboxonium-Peroxid-Zwischenstufe erfolgte, sondern dort wurde wahrscheinlicher eine Peroxycarbenium-Zwischenstufe durchlaufen, wie sie gegenwärtig von *Dussault et al.* [48] diskutiert wird (*Schema 10*). Möglicherweise spielte in der vorliegenden Arbeit eine solche Peroxycarbenium-Zwischenstufe bei der protonenkatalysierten Zersetzung des Tripten-ozonids (**2**) zu Pinakolon (**7**) und Ameisensäure (**9**) eine entscheidende Rolle, obwohl auch hier eine protonierte Carboxonium-Peroxid-Zwischenstufe nicht ausgeschlossen werden kann. Dieses Problem bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Ungeklärt bleibt jedoch der hier beschriebene Befund, dass die von *Bailey und Lane* [3] postulierte Bildung von Tripten-epoxid (**6**) nicht auftrat, um so mehr, als *Bartlett und Stiles* [49] beim verwandten Beispiel der Ozonisierung von 2-(*tert*-Butyl)-3,3,4,4-tetramethylpent-1-en *nur* die Bildung des entsprechenden Epoxids (in 50% Ausb. gegenüber 55,5% durch Perbenzoesäure-Oxidation) fanden (*Schema 11*).

Schema 10. Bildung von monomeren und dimeren Ozoniden ohne Ozon-Beteiligung nach Rieche und Meister [8] über Peroxycarbenium-Ionen nach Dussault et al. [48]



Schema 11. Epoxid-Bildung bei der Ozonisierung von 2-(tert-Butyl)-3,3,4,4-tetramethylpent-1-en nach Bartlett und Stiles [49]



**Zusammenfassung und Ausblick.** – Die bei der Tripten-Ozonolyse gefundenen experimentellen Ergebnisse lassen sich bezüglich der Reaktionsbeteiligung von molekularem Sauerstoff nicht mehr unter ausschliesslicher Berücksichtigung von Zwischenstufen mit geradzahlgiger Elektronenanordnung interpretieren. Eine Besinnung auf die schon über ein Jahrhundert bekannten typischen Eigenschaften des Ozons gegenüber u.a. organischen Verbindungen [50] scheint unerlässlich: 1) Starkes Oxidationsmittel, d.h. Elektronenakzeptor und damit verbundene CT-Komplexbildung und Bildung von Radikationenpaaren mit einfachen Alkenen. 2) Effizientes Monooxygenierungsreagenz (vgl. *Schema 5*). Diese Eigenschaften gewährleisten (C=C)-Bindungsspaltungen, ohne dass *Schema 4*, das auf fiktive Postulate (vgl. Diskussion in [27] auf S. 2200) zurückgreift, bemüht werden muss. Was die Beteiligung des Sauerstoffs angeht, so wird in diesem Zusammenhang an die längst vergessene, aber immer noch hochaktuelle Serie experimenteller Arbeiten von *Engler et al.* [51] über die ‘Aktivierung von Sauerstoff und Superoxidbildung’ hingewiesen, die schon ein Jahrhundert zurückliegt. *Fischer, Düll und Volz* [21a] stellten bereits 1931 fest: ‘Auch bei der Einwirkung von Ozon auf die olefinische Doppelbindung kann der molekulare Sauerstoff in die Reaktion miteinbezogen werden’! Der hier vorgestellte Ozonolyse-Mechanismus für einfache Olefine darf jedoch nicht uneingeschränkt auf alle (C=C)-Bindungen übertragen werden, die mit Ozon reagieren. *Hall* [52] hat 1983 das ‘Periodensystem der spontanen Reaktionen von Alkenen’ in drei Bereiche unterteilt: 1) Diradikalisch, 2) Zwitterionisch und 3) Mit Radikationenpaar. Während hiernach die Tripten-Ozonolyse dem Bereich 3 zuzurechnen ist, sollte die Ozonolyse von z.B. Tetrafluoroethylen [53] dem Bereich 1 zukommen. Wenngleich somit die Ergebnisse bei der Tripten-Ozonolyse ebenso wie die Ergebnisse früherer Arbeiten

[21][23][31][32] das klassische Konzept in Frage stellen, können sie für die Ozon-Spaltung beliebiger (C=C)-Bindungen nur einen partiellen Ersatz anbieten. Weitere Forschungen in dieser Richtung sind unerlässlich.

Wie das hier nachgewiesene Fehlen von Tripten-epoxid **6** bei der Tripten-Ozonolyse ausweist, trifft auch das Schema einer ‘partial cleavage’ nicht zu, wo ebenfalls eine strikte (1:1)-Stöchiometrie vorauszusetzen wäre.

Letztlich trifft auch die Annahme einer Bildung von Tetroxan **5** aus monomerem Ozonid **2** nicht zu, das bei der Ozonolyse auftretende **5** ist ein Folgeprodukt des (vermutlich) dimeren Ozonids **2'**, das sich jedoch infolge seiner hohen Zersetzlichkeit und seiner spektralen Verwandtschaft zum monomeren **2** nicht näher untersuchen liess.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Alle in dieser Arbeit bei Ozonolysen und Thermolysen verwendeten Lsgm. waren absolutiert. Ozon wurde aus trockenem Sauerstoff in einem *Sander-301.7*-Laborozonisator erzeugt (Strömungsgeschwindigkeit 1 l/min, gemessen mittels eines *McMillan-110*-Flow-Meters, Stromstärke 0,6 A, Wasserkühlung bei ca. 15°). Unter diesen Bedingungen wurde eine Ozon-Menge von 1,7 mmol/min im O<sub>2</sub>-Strom erhalten, was einem Gehalt von 3,81 Volumenprozent entsprach. Die Gehaltsbestimmung wurde nach *DIN 19627* durchgeführt. Dazu wurde der Gasstrom eine bestimmte Zeit durch zwei hintereinander geschaltete Waschflaschen mit je 200 ml gepufferter KI-Lsg. geleitet. Die Puffer-Lsg. wurde aus 7 g KI, 7,3 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 3,2 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in 1 l dest. H<sub>2</sub>O bereitet. Nach erfolgter Iod-Ausscheidung wurden beide Lsg. vereinigt und nach Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 0,1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lsg. titriert. Zur genauen Endpunktsbestimmung wurde Stärke-Lsg. zugesetzt. Bei den Tripten-Ozonolysen wurde der O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Strom unter den angegebenen Bedingungen durch die Ozonolyse-Apparatur geleitet. Diese bestand aus einer Sicherheitswaschflasche, dem Reaktionsgefäss, einer zweiten Sicherheitswaschflasche, einem Trockenturm mit gekörntem CaCl<sub>2</sub> sowie den Waschflaschen mit gepufferter KI-Lsg. Zum Entfernen von nach der Ozonolyse noch in der Apparatur verbliebenem Ozon wurde nacheinander jeweils 10 min mit O<sub>2</sub> (Abschalten des elektrischen Stroms am Ozonisator) und trockenem N<sub>2</sub> gespült. Peroxid-Gehalte wurden durch iodometrische Titration von zuvor erhitzter wässrig-essigsaurer KI-Lsg. bestimmt oder durch Signal-Vergleiche bei NMR-Analysen. Alle Ozonolysen wurden im Freiluftlabor hinter einem Sicherheitsschild durchgeführt, die Aufarbeitung peroxidhaltiger Lösungen sowie Ozonid-Destillation im Abzug ebenfalls hinter einem Sicherheitsschild. Für die inverse Ozonolyse wurde der O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Strom bei –78° eine bestimmte Zeit durch CCl<sub>3</sub> durchgeleitet<sup>2)</sup>. Die tiefblaue Lsg. wurde dann tropfenweise mit einer kalten Tripten-Lsg. in CCl<sub>3</sub> von bekanntem Gehalt bei –78° so versetzt, dass die blaue Farbe des Ozons soeben noch bestehen blieb. Der Ozon-Überschuss wurde mit N<sub>2</sub> vertrieben und danach wurde wie üblich aufgearbeitet. Schmelz- und Zersetzungstemp. wurden mittels einer geeichten *Kofler-Bank* (*Heraeus*) bestimmt, IR-Spektren mittels eines FT-IR-Geräts *Excalibur FTS-3000 MX* von *Biorad* gemessen. Die NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker AM-400* Spektrometer (<sup>1</sup>H: 400 MHz, <sup>13</sup>C: 100 MHz) meist in CDCl<sub>3</sub> oder CDCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>-Gemischen gegen TMS als inneren Standard gemessen.

Tripten (**1**) ist zwar im Handel erhältlich (*Aldrich*), wegen der hohen Kosten und der für die Ozonidthermolyse-Versuche erforderlichen grösseren Mengen wurde **1** jedoch in dieser Arbeit nach zwei unabhängigen Methoden hergestellt. *Methode I* bestand in einer *Wittig-Olefinierung* von Pinakolon mit Methylidentriphenylphosphoran nach [55] mit einer erzielten Ausbeute von 62%. *Methode II* [56] benutzte den klassischen Weg über Bildung des tertiären Alkohols aus Pinakolon und Methyl-*Grignard*-Verbindung, gefolgt von H<sub>2</sub>O-Abspaltung in Gegenwart von 85%-iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Auf diesem Weg wurde **1** in 83% Ausbeute erhalten. Der von *Criegee et al.* [1] angegebene Siedebereich 80°–83° konnte nicht erreicht werden, hier wurde ein Bereich von 76°–77° wie in einer sehr frühen Arbeit [57] gefunden. Für charakteristische Spektraldaten, s. *Tab. 2*.

**Ozonolysen von 1 bei unterschiedlichen Bedingungen.** *Tripten-ozonid 2.* In eine Lsg. von **1** (10,1 g, 102,9 mmol) in CCl<sub>3</sub> (250 ml) wurde bei –78° bis zur Blau-Färbung der Lsg. (vgl. [1]) O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> eingeleitet (60,5 min). Der titrierte Ozon-Verbrauch zeigte einen gegenüber dem molar berechneten Wert um 15% geringeren Verbrauch an. Nach Entfernung des Lsgm. bei 20° und 800 mbar verblieben 13,2 g Rohprodukt, das

<sup>2)</sup> Gesättigte Ozon-Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –78° [54].

Tab. 2. NMR-Signale in  $CDCl_3$  bzw.  $CDCl_3/CCl_4$  gegen TMS

| Verbindung | $(CH_3)_3C$                       | $(CH_3)_2C$  | $CH_3$        | $CH_2$                         | CH            | C               |
|------------|-----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------------|---------------|-----------------|
| <b>1</b>   | 1.06 <sup>a</sup> )<br>35.7, 29.1 | –            | 1.75,<br>19.5 | 4.71, 4.65<br>107.5            | –             | –<br>154.2      |
| <b>2</b>   | 1.03 <sup>a</sup> )<br>37.7, 25.4 | –            | 1.39<br>19.5  | 5.22, 4.96<br>94.2             | –             | –<br>113.3      |
| <b>3</b>   |                                   |              |               | b)                             |               |                 |
| <b>4</b>   | 1.45<br>79.7, 28.0                | –            | 1.96<br>22.4  | –                              | –             | –<br>169.7      |
| <b>5</b>   | 1.04<br>38.9, 24.7                | –            | 1.74<br>15.4  | –                              | –             | –<br>111.8      |
| <b>6</b>   | 0.95<br>33.2, 25.9                | –            | 1.29<br>18.5  | 2.42, 2.43, 2.79, 2.80<br>51.6 | –             | –<br>61.7       |
| <b>7</b>   | 1.15<br>44.4, 26.4                | –            | 2.14<br>24.7  | –                              | –             | –<br>215.1      |
| <b>8</b>   | –                                 | –            | 2.08<br>20.8  | –                              | –             | –<br>[176.9]    |
| <b>9</b>   | –                                 | –            | –             | –                              | 8.01<br>164.2 | –               |
| <b>10</b>  | 0.88<br>23.3                      | –            | –             | –                              | 1.77<br>24.6  | –               |
| <b>11</b>  | –                                 | 1.72<br>24.2 | –             | 4.65<br>110.5                  | –             | –<br>142.5      |
| <b>12</b>  | 1.19<br>38.4, 27.0                | –            | 3.63<br>51.0  | –                              | –             | –<br>176.8      |
| <b>13</b>  | 1.61<br>34.5                      | –            | –             | –                              | –             | –<br>67.2       |
| <b>14</b>  | –                                 | –            | –             | –                              | 7.23<br>77.5  | –               |
| <b>15</b>  | –                                 | 1.86<br>33.1 | –             | 3.39<br>66.2                   | –             | –<br>67.6, 95.8 |

<sup>a</sup>) Obere Zahlen sind  $^1H$ -NMR-Daten, untere kursive Zahlen sind  $^{13}C$ -NMR-Daten. <sup>b</sup>) Wegen Schwerlöslichkeit wurde polymerer Formaldehyd **3** über sein IR-Spektrum durch direkten Vergleich mit Paraformaldehyd abgesichert.

zu 93% aus **2** und zu 7% (0,7 g) aus Pinakolon (**7**) bestand. Starke Vergrößerung des  $^1H$ -NMR-Spektrums liess desweiteren noch im Bereich der Me-Signale auf geringe Spuren von *tert*-Butyl-acetat (**4**) ( $\delta$  = 1,96, 1,44 ppm), Tetroxan **5** ( $\delta$  = 1,74 ppm), Essigsäure (**8**) ( $\delta$  = 2,09 ppm), Isobutan (**10**) ( $\delta$  = 0,87 ppm) sowie Isobuten (**11**) ( $\delta$  = 1,72 ppm) schliessen. Destillation des Rohprodukts bei 3 Torr lieferte 10,9 g (73%) reines Ozonid vom Sdp. 21–22°/3 Torr (Sdp. 37°/11 Torr [1]), das unterhalb 0° erstarrte und einen Schmp. –2° bis –1° [1] zeigte. Bei Destillationen unter anderem Druck wurden noch gefunden: Sdp. 30°/6 Torr, Sdp. 40–41°/15 Torr. Da Tetroxan **5** sogar durch Vakuumsublimation bei 11 Torr im Bad von 80°–90° [1] gereinigt wurde, empfahl sich zur Trennung von **2** und **5** eine möglichst niedrige Siedetemperatur für **2**. 3,6-Di(*tert*-butyl)-3,6-dimethyltetroxan (**5**) wurde nach [58b] hergestellt, um die Anwendung von 90%-igem  $H_2O_2$  [58a] zu vermeiden, Schmp. 124–125° (Schmp. 124–126° [58a], 123–127° [1][3], 122,5–123,5° [58b]).

*Gleichzeitige Erzeugung von 2 und 5 durch Ozonolyse von 1 in CCl<sub>4</sub>.* Eine Lsg. von **1** (2,0 g, 20 mmol) in  $CCl_4$  (60 ml) wurde bei –20° mit der molaren Menge Ozon in Sauerstoff (Ozonisierungsdauer: 12 min) umgesetzt. Bereits nach 2 min begann Iod-Abscheidung aus nachgeschalteter Iodid-Lsg. Durch Rücktitration bei Reaktionsende wurde ein Ozon-Verbrauch von 84% ermittelt. Unter den üblichen Schutzvorkehrungen im Umgang mit Peroxiden wurde zunächst das Lsgm. *i.v.* abdestilliert, danach **2** vom Sdp. <sup>15 Torr</sup> 40–41° (Heizbad maximal 65°) als farblose, stechend riechende Flüssigkeit isoliert, Ausbeute 900 mg (31%). Der nach dem Erkalten erstarrte Rückstand im Destillationskolben wurde mit kaltem MeOH verrührt und schwerlösliches Tetroxan **5** abgenutscht, Ausbeute 250 mg (11%), Schmp. 124–125°.

*Erzeugung von Tetroxan 5 durch Tripten-Ozonolyse in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.* Eine Lsg. von **1** (4,0 g, 40 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (140 ml) wurde bei ca. –50° wie zuvor 24 min mit O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisch versetzt. Nach ca. 5 min begann sich auch hier schon Iod in der nachgeschalteten Iodid-Lsg. abzuschcheiden. Die iodometrische Titration am Ende der Reaktion ergab eine Ozon-Aufnahme von 84% wie zuvor. Nach Erwärmen des Gemischs wurde das Lsgm. bei 37 Torr und RT. entfernt, dabei schieden sich farblose Kristalle von **5** ab. Diese wurden abgenutscht, mit kaltem (–20°) MeOH gewaschen und getrocknet, Ausbeute 700 mg (16%), Schmp. 126° (MeOH).

*Tripten-epoxid 6 (=2-(tert-Butyl)-2-methyloxiran)* wurde als Vergleichssubstanz nach der allgemein üblichen Methode zur Herstellung von Oxiranen aus Alkenen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mittels käuflicher *m*-Chloroperbenzoesäure hergestellt, Sdp. 114°. Wegen der hohen Flüchtigkeit von **6** sollte bei der Aufarbeitung das Lsgm. nicht unter Verwendung eines Wasserstrahlvakuaums entfernt werden.

*1,1,1,3-Tetrachloro-3-methylbutan (15)* war nach [59] leicht zugänglich. Sdp. 43–45°/3 Torr (Sdp. 61–62°/10 Torr [59]).

Für die in Tab. 1 angegebenen Daten wurden folgende Reaktionsbedingungen zur Ozonisierung von **1** mit O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisch gewählt: *Ansatz 1* (s. vorstehend die Tetroxan-Erzeugung durch Ozonolyse). *Ansatz 2:* Tripten (**1**; 6,0 g, 60 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 ml), –78°, 36 min, Ozon-Aufnahme gemäss Titration 65%. Das nach Entfernung des Lsgm. *i. v.* ohne zusätzliches Erwärmen resultierende viskose Öl zersetzte sich bei Erreichen von RT. unter Selbsterwärmung (auf ca. 70°) und kräftigem Aufschäumen, dabei entwich Formaldehyd (**3**) und kondensierte als Paraformaldehyd im Kühler, während der Rückstand farbloses Tetroxan fest ausschied. Nach Behandeln des Rückstands mit kaltem (–20°) MeOH liess sich 1,3 g (35%) **5** vom Schmp. 125° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) isolieren. Eine Wiederholung dieses Ansatzes im verkleinerten Maßstab (**1** (1,0 g, 10 mmol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 ml)) zeigte den exakt gleichen Ozon-Verbrauch (65%), bevor jedoch eine exergonische Zersetzung eingetreten war, wurde vom Rohprodukt unterhalb 0° eine Lsg. in CDCl<sub>3</sub>/TMS bereitet und ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. Dominierend waren darin die Ozonid-Signale, während nur vergleichsweise geringe Mengen an *tert*-Butyl-acetat (**4**), Tetroxan (**5**) und Pinakolon (**7**) zu erkennen waren. *Ansatz 3:* Tripten (**1**; 10,1 g, 102,9 mmol) in CFCl<sub>3</sub> (250 ml), –78°, 45 min, Ozon-Aufnahme gemäss Titration 64%, 12,1 g (80%) Rohprodukt, nach Destillation beim Sdp. 22°/3 Torr 11,3 g (75%) spektralreines Ozonid **2**. *Ansatz 4:* Tripten (**1**; 2,0 g, 20 mmol) in CFCl<sub>3</sub> (60 ml); 12 min O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Einleiten bei –18°, Ozonverbrauch gemäss Titration 75%, keine präp. Aufarbeitung, nur NMR-Analyse (gemäss Tab. 1 und 2). *Ansatz 5:* Wie *Ansatz 4*, jedoch bei 0° und in insgesamt 90 ml CFCl<sub>3</sub> zum Ausgleich des Lsgm.-Verdampfungsverlustes, Ozon-Verbrauch gemäss Titration 77%. *Ansatz 6:* Wie die *Ansätze 4* und *5*, jedoch in Perfluorohexan (50 ml) bei 0°, Ozon-Verbrauch gemäss Titration 68%. *Ansatz 7:* CFCl<sub>3</sub> (200 ml) wurde auf –78° gekühlt und 12 min lang ein O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Strom eingeleitet. Zur tiefblauen Lsg. wurde Tripten (**1**; 2,0 g, 20 mmol) in kaltem CFCl<sub>3</sub> (50 ml) getropft und 15 min gerührt. Nicht verbrauchtes Ozon wurde mit trockenem N<sub>2</sub> vertrieben und das Lsgm. nach Erwärmen auf RT. abdestilliert. Gebildetes Ozonid **2** destillierte im Bad von 45° bei Sdp. 30°/6 Torr, Ausbeute 890 mg (30%).

**Prüfung auf flüchtige Bestandteile im Gasstrom während der Ozonolyse von Tripten (1) in CFCl<sub>3</sub> bei –75° mittels einer zusätzlichen Abfangfalle aus CFCl<sub>3</sub> bei –75°.** Eine Lsg. von Tripten (**1**; 10,1 g, 102,9 mmol) in CFCl<sub>3</sub> (250 ml) wurde unter N<sub>2</sub> mit CO<sub>2</sub>-Schnee/MeOH innerhalb 1 h auf –75° gekühlt, desgleichen eine dahinter geschaltete Gaswaschflasche mit CFCl<sub>3</sub> (120 ml). Dann wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/min und einem unmittelbar zuvor bestimmten Ozon-Gehalt von 1,8 mmol Ozon/min in Sauerstoff mit der molaren Menge Ozon (Ozonolysedauer: 57 min, 20 s) versetzt. Nach 10 min war die Temp. im Gemisch auf –65° gestiegen, um dann bei Reaktionsende –73° zu erreichen. Die blassblaue Reaktionslsg. war in der Kälte trübe, wurde aber beim Erwärmen auf 0° klar. Die Titration des abgeschiedenen Iods in der nachgeschalteten KI-Lsg. ergab einen Ozon-Verbrauch von 95% für die Tripten-Spaltung sowie für die Weiteroxidation des bei der Reaktion gebildeten Formaldehyds zu Ameisensäure. Vakuum-Destillation des Ozonolyse-Gemischs aus Lösung A (s. theoretischer Teil) lieferte zunächst 10,3 g Ozonid **2** sowie nach Redestillation des Kondensats der flüchtigen Bestandteile aus einer mit flüssiger Luft gekühlten Gefrierfalle weitere 1,2 g d.h. zusammen 11,5 g (76,5%). Der Destillationsrückstand bestand überwiegend aus Tetroxan **5** neben wenig trimerem Formaldehyd (<sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle). Nach Zugabe von etwas MeOH und Aufbewahrung bei –4° konnten hieraus 125 mg (1%) Tetroxan **5** gewonnen werden.

**Thermolysen von monomerem Triptenozonid 2 bei unterschiedlichen Bedingungen.** a) *Orientierender Versuch zur Thermolyse von 2 in siedendem CCl<sub>4</sub> (77°).* Tripten-ozonid (**2**) (1,0 g, 68 mmol) wurde in CCl<sub>4</sub> (10 ml) 300 min unter Durchleiten von N<sub>2</sub> und Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der austretende N<sub>2</sub>-Strom wurde durch eine auf –78° gekühlte Kühlfalle und zur Prüfung auf CO durch wässrige PdCl<sub>2</sub>-Lsg. geleitet. Der Nachweis auf CO war negativ, in der Kühlfalle wurde Isobuten (**11**) und Chloroform (**14**) mittels <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (CDCl<sub>3</sub>/TMS) nachgewiesen. In der Lsg. wurden neben noch nicht quantitativ umgesetztem **2** folgende

Produkte identifiziert: *tert*-Butyl-acetat (**4**), Pinakolon (**7**), Essigsäure (**8**), Ameisensäure (**9**), Isobutan (**10**), Isobuten (**11**), Methyl-pivalat (**12**), *tert*-Butyl-chlorid (**13**), Chloroform (**14**; das jedoch partiell auch aus zugesetztem  $\text{CDCl}_3$  stammt) sowie 1,1,1,3-Tetrachloro-3-methylbutan (**15**). Da kein Hinweis auf Tetroxan **5** gefunden werden konnte, wurde in einem separaten Versuch **5** (250 mg, 1,1 mmol) in  $\text{CCl}_4$  (2 ml) 4 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei wurde **5** nicht verändert, in [60] beschriebene Thermolysen von **5** in verschiedenen Lsgm. ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , MeCN, Octan, AcOH) erforderten auch höhere Temp. (100–160°).

**Thermolysen von 2 in siedendem  $\text{CCl}_4$  in Gegenwart von festem  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .** Eine Lsg. von **2** (1,0 g, 68 mmol) in  $\text{CCl}_4$  (10 ml) wurde in Gegenwart von feingepulvertem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (ca. 500 mg) unter  $\text{N}_2$  über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach Abfiltrieren des anorg. Rückstands wurde das Lsgm. und leicht flüchtige Bestandteile *i. v.* (2 h bei 15 Torr und RT.) entfernt. Abgesehen von Spurenverunreinigungen erwies sich das verbleibende Öl gemäß  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse als weitgehend reines Abfangprodukt **15** des Isobutens (**11**) durch das Lsgm.  $\text{CCl}_4$  [14c,d]:  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) 1,86 (s), 3,39 (s) ppm im Verhältnis 3:1. Auch das IR-Spektrum stimmte abgesehen von zwei schwachen (C=O)-Banden bei 1593 und 1731  $\text{cm}^{-1}$  mit den beschriebenen [14b] Werten für **15** überein.

**Kinetik der Zersetzung des Ozonids 2 bei 77° und bei 60° in  $\text{CCl}_4$ .** Die Zerfallskinetik von **2** in  $\text{CCl}_4$  wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Dazu wurde der Messbereich zwischen 0,5 und 5,3 ppm, der alle relevanten Protonensignale von **2** sowie seiner hauptsächlichen Zersetzungsprodukte erfasst, integriert und der ermittelte Messbetrag als 100%-iges Äquivalent für die Ozonid-Konzentration festgelegt. Für die temp.-abhängige Zerfallskinetik wurde der Bereich von 4,8 bis 5,3 ppm kontinuierlich separat integriert, der den beiden  $\text{CH}_2$ -Protonen in **2** (s. Tab. 2) entsprach, d.h. der hälftige Betrag entsprach einem der 14 Ozonid-H-Atome in **2**. Daraus ergab sich dann die relative Konzentration  $c$  von **2** im Verlauf der Thermolyse. Die Auftragung von  $\ln c$  gegen die Zeit  $t$  für 77° (350 K) gemäss  $\ln c = -k_{77} \cdot t + \ln c_0$  lieferte eine Gerade, die einer Reaktion 1. Ordnung entspricht. Während die Zersetzung bei 77° (350 K) keine Induktionsphase zeigte, lag bei 60° (333 K) der Messpunkt für  $t=0$  oberhalb der für diese Zersetzungstemp. ermittelten Geraden. Für den Verlauf der Geraden wurde neben dem Messpunkt für  $t=0$  auch der bei  $t=360$  min nicht berücksichtigt, da es sich dabei um einen offenkundigen Messfehler handelte (Fig. 2). Aus den Steigungen der Zerfallsgeraden ergaben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_{77} = 9,42 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad (R = -0,99924)$$

$$k_{60} = 5,60 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \quad (R = -0,99985)$$

Im Vergleich hierzu fanden Pryor und Mitarbeiter [17c] für das Ozonid des Oct-1-ens in Gegenwart von Butan-1-thiol als H-Donor bei 98° Werte von  $k_{98} = 7,5 - 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ .

Aus den gemessenen Zerfallskonstanten bei 77° und 60° errechnete sich nach Gl. 1 [61]

$$\log k_1/k_2 = -E_a/2,303 \cdot 1/R \cdot [1/T_1 - 1/T_2] \quad (1)$$

eine Aktivierungsenergie  $E_a = 160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (38  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), die in etwa der von Cyclopenten-ozonid (36  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) entspricht [9].

**Säurekatalysierte Zersetzung von monomerem Ozonid 2.** In einem NMR-Messröhrchen wurde Ozonid **2** in  $\text{CFCl}_3/\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  gelöst und mit einer kat. Menge Trifluormethansulfonsäure versetzt. Das Ozonid **2** lagerte sich spontan in einer exothermen Reaktion um. Das nach Abklingen der exothermen Reaktion aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Fig. 3) [12] zeigte nahezu ausschliessliche Bildung von Pinakolon (**7**) und Ameisensäure (**9**) an (vgl. Signalwerte in Tab. 2). Die entsprechende Messung in  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ -Lsg. nach Zugabe einer katalytischen Menge konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [11] ergab das gleiche Ergebnis.

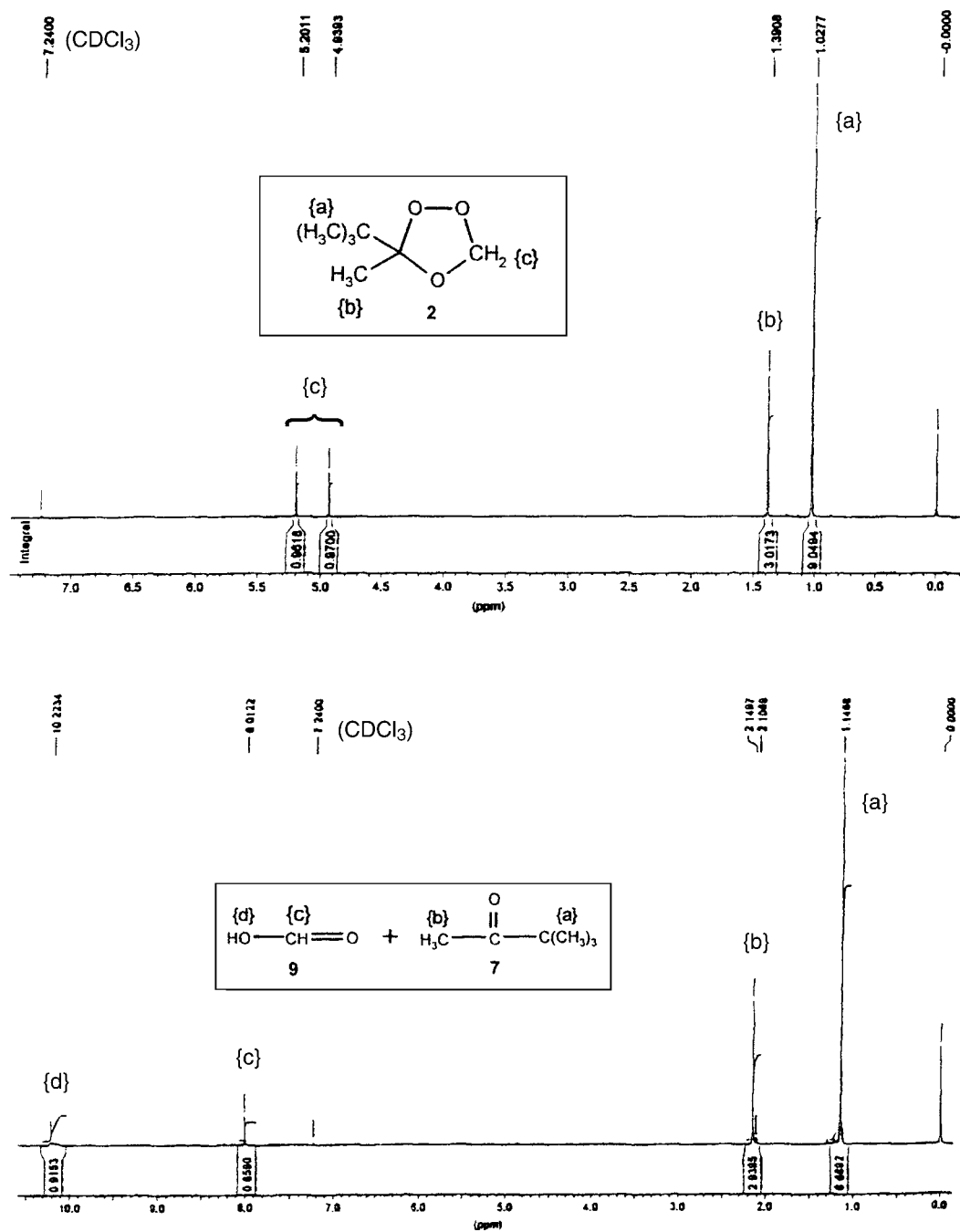


Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Ozonid **2** in CDCl<sub>3</sub> vor (oben) und nach (unten) Zugabe von CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H: Nahezu quantitative Bildung von Ameisensäure (**9**) und Pinakolon (**7**)

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Criegee, A. Kerckow, H. Zinke, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1878.  
[2] R. Criegee, G. Blust, H. Zinke, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 766.  
[3] P. S. Bailey, A. G. Lane, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4473.  
[4] P. S. Bailey, in 'Ozonation in Organic Chemistry', Vol. I, S. 181, Academic Press, 1978.  
[5] a) H. Keul, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 1198; b) K. Griesbaum, P. Krieger-Beck, J. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 391.  
[6] K. Schank, M. Buschlinger, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 196, und dort zitierte Arbeiten.  
[7] a) M. Miura, M. Nojima, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 288; b) K. Griesbaum, G. Kiesel, H. Mertens, P. Krieger-Beck, H. Henke, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 2198.  
[8] a) A. Rieche, R. Meister, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, 65, 1274; b) A. Rieche, R. Meister, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, 72, 1933; c) A. Rieche, R. Meister, H. Sauthoff, *Liebigs Ann. Chem.* **1942**, 553, 187.  
[9] P. S. Bailey, in 'Ozonation in Organic Chemistry', Vol. I, S. 142–144.  
[10] J. G. Riess, M. Le Blanc, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 2283.  
[11] C. Marson, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken, 1996.  
[12] K. Martens, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken, 1998.  
[13] C. Wagner, unabhängige Untersuchungen, Universität Saarbrücken, 1999.  
[14] a) P. P. Nicholas, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2741; b) M. Carles-Lorjou, A. Goursot-Leray, H. Bodot, R. Gaufres, *Spectrochim. Acta* **1973**, 29A, 329; c) Y. Nakada, Y. Yura, K. Murayama; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 1072; d) S. Raynal, G. Rigal, N. Platzer, *Makromol. Chem.* **1979**, 180, 809.  
[15] K. Griesbaum, K. Schlindwein, H. Bettinger, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 307; **16**:  $\delta$  2.20 ppm (s); **17**:  $\delta$  2.23 ppm (s).  
[16] a) P. S. Bailey, in 'Ozonations in Organic Chemistry', S. 140–146; b) Kohlenwasserstoffbildung: A. Greiner, U. Müller, *J. Prakt. Chem.* **1962**, 15, 313; c) J. C. Ewing, D. F. Church, W. A. Pryor, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5839; d) K. Griesbaum, P. Krieger-Beck, J. Beck, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 124, 391; e) K. Griesbaum, M. Hilß, J. Bosch, *Tetrahedron* **1996**, 52, 14813; Laser-photolytische Zersetzungen: f) L. Khachatryan, R. Fajgar, Y. Haas, J. Pola, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **1996**, 1981; g) L. Khachatryan, Y. Haas, J. Pola, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **1997**, 1147.  
[17] P. S. Bailey, in 'Ozonations in Organic Chemistry', S. 135–138.  
[18] R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 765; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 745.  
[19] R. Criegee, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 689.  
[20] H. Hopf, R. Hänel, M. Traetteberg, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1994**, 42, 856.  
[21] a) F. G. Fischer, H. Düll, J. L. Volz, *Liebigs Ann. Chem.* **1931**, 486, 80; b) R. Pummerer, H. Richtzenhain, *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, 529, 33; c) K. Schank, R. Kunde, unveröffentl.; R. Kunde, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken 1971; d) K. Schank, M. Weiter, unveröffentl.; M. Weiter, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken 1992; e) K. R. Kopecky, *Química Nova* **1993**, 321; f) K. Schank, R. Glock, unveröffentl.; R. Glock, Dissertation, Universität Saarbrücken 1995; g) R. E. Erickson, G. D. Mercer, in 'Ozone Reactions with Organic Compounds', *Adv. Chem. Ser.* **1972**, 112, Chapt. 9, 114–123, Table V, S. 122.  
[22] P. S. Bailey, A.-I. Y. Kashab, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 675.  
[23] K. Schank, H. Beck, M. Buschlinger, J. Eder, T. Heisel, S. Pistorius, C. Wagner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 801.  
[24] W. A. Pryor, J.-T. Gu, D. F. Church, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 185.  
[25] W. A. Pryor, C. K. Govindan, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7681.  
[26] V. Ramachandran, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2197.  
[27] R. W. Murray, V. Ramachandran, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 817.  
[28] R. W. Murray, J.-S. Su, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 185.  
[29] a) M. Girard, D. Griller, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 6801–6804; b) F. W. Hardstock, J. M. Kanabus-Kaminska, D. Griller, *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, 21, 157; c) D. D. M. Wayner, D. Griller, *Adv. Free Radical Chem.* **1990**, Vol. 1, 159, JAI Press Inc.  
[30] R. Criegee, H. Korber, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1812.  
[31] a) K. Schank, C. Schuhknecht, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2000; b) K. Schank, C. Schuhknecht, *Sulfur Lett.* **1990**, 12, 83; c) K. Schank, C. Schuhknecht, *Sulfur Lett.* **1990**, 12, 91; d) K. Schank, P. Beljan, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 558.

- [32] a) K. Schank, S. Moschel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1993**, 74, 419; b) K. Schank, M. Buschlinger, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 196; c) K. Schank, S. Pistorius, M. Weiter, F. Werner, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 409.
- [33] W. G. Alcock, B. Mile, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 5.
- [34] K. A. Singmaster, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5226.
- [35] J. Shorter, in 'Correlation Analysis in Organic Chemistry, an Introduction to Linear-Free Energy Relationships', Table 7, S. 35, Clarendon Press, Oxford 1973.
- [36] Vgl. 'Dissociative Charge Transfer' und 'Dissociative Electron-Transfer' bei: a) A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, in 'Electron Transfer in Chemistry and Biology', S. 129, 130, J. Wiley and Sons, Chichester 1999; b) Y. A. Maletin, R. D. Cannon, *Theoret. Experim. Chem.* **1998**, 34, 57; c) M. S. Workentin, F. Maran, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2120.
- [37] P. Maslak, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 168, 1.
- [38] W. Klein, K. Armbruster, M. Jansen, *Chem. Commun.* **1998**, 707.
- [39] W. J. Bouma, J. K. MacLeod, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5540.
- [40] a) S. F. Nelsen, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 269; b) S. F. Nelsen, *Adv. Oxygenat. Process.* **1990**, Vol. 2, 153, JAI Press Inc.; c) A. Krebs, in 'Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)', 4. Aufl., E13, 401–424, Thieme, Stuttgart 1988.
- [41] a) R. Akaba, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Lett.* **1984**, 1677; b) H. García, M. A. Miranda, F. Mojarrad, M.-J. Sabater, *Tetrahedron* **1994**, 50, 8773; c) D. J. Berger, J. M. Tanko, in 'The Chemistry of Functional Groups (Ed. S. Patai), Supplement A3: 'The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups (Ed. S. Patai)', 1281–1353, S. 1327–1334, J. Wiley and Sons Ltd., 1997.
- [42] N. L. Bauld, G. A. Mirafzahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3613.
- [43] P. D. Bartlett, in 'Organic Free Radicals' (Ed. W. A. Pryor), ACS Symp. Ser., Vol. 69, 15–32, S. 27, Washington DC, 1978.
- [44] a) S. Futamura, S. Kusunose, H. Ohta, Y. Kamiya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 15; b) T. Miyashi, M. Kamata, T. Mukai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1577.
- [45] L. Lopez, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 156, 117.
- [46] a) vgl. M. Singh, R. W. Murray, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4263; b) R. W. Murray, W. Kong, S. N. Rajadhyaksha, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 315; c) K. R. Kopecky, Y. Xie, J. Molina, *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 272.
- [47] a) H. Perst, in 'Oxonium Ions in Organic Chemistry', S. 81, Verlag Chemie-Academic Press, 1971; b) S. Hünig, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 400; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, 3, 548.
- [48] a) P. H. Dussault, X. Liu, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1391; b) P. H. Dussault, X. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 6553; c) P. H. Dussault, H.-J. Lee, Q. J. Niu, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 784; d) P. H. Dussault, *Synlett* **1995**, 997; e) P. H. Dussault, I. Q. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6458.
- [49] P. D. Bartlett, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2806.
- [50] M. Traube, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, 26, 1476.
- [51] a) C. Engler, W. Wild, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, 30, 1669; b) C. Engler, J. Weissberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 3046; c) C. Engler, J. Weissberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 3055; d) C. Engler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 1090; e) C. Engler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 1097; f) C. Engler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 1109; g) C. Engler, W. Frankenstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 2933.
- [52] R. K. Hall, Jr., *Angew. Chem.* **1983**, 95, 448; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1983**, 22, 440.
- [53] P. S. Bailey, in 'Ozonation in Organic Chemistry', Academic Press, 1982, Vol. II, S. 421.
- [54] P. D. Bartlett, G. D. Mendenhall, D. L. Durham, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4269.
- [55] L. Fitjer, U. Quabeck, *Synth. Commun.* **1985**, 855.
- [56] a) H. Quast, R. Frank, A. Heublein, E. Schmitt, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1814; b) T. Konakahara, K. Sato, X. Tagaki, K. Kuwata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 641.
- [57] G. Edgar, G. Calingaert, R. E. Marker, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1483.
- [58] a) K. J. McCullough, A. R. Morgan, D. C. Nonhebel, P. L. Pauson, G. J. White, *J. Chem. Res. (M)*, **1980**, 0619; b) P. D. Bartlett, A. L. Baumstark, M. E. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1890.
- [59] P. P. Nicholas, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2741.
- [60] a) L. F. R. Cafferata, G. N. Eyler, E. L. Svartman, A. I. Cañizo, E. J. Borkowski, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1058; b) L. F. R. Cafferata, G. N. Eyler, E. L. Svartman, A. I. Cañizo, E. Alvarez, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 411.
- [61] P. Sykes, in 'Reaktionsaufklärung, Methoden und Kriterien der organischen Reaktionsmechanistik', S. 22–23, Verlag Chemie – Physik Verlag, Weinheim 1973.