

## Der Mechanismus der Alken-Ozonolyse – eine kritische Betrachtung

von Kurt Schank

Fachrichtung Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Postfach 15 11 50, D-66041 Saarbrücken  
(E-Mail: ikuscha@aol.com)

---

### The Mechanism of Alkene Ozonolysis – a Critical Examination

Alkene ozonolyses have been carried out in experimental organic chemistry for more than a century, and a lucid description of the underlying reaction mechanism has been developed and integrated in most chemistry textbooks. Nevertheless, there are a great number of exceptions hard to rationalize by the accepted mechanism. Attempts in the past to give more-convincing answers to this problem failed. Therefore, the search for an alternative mechanistic model without contradictions is compelling. The present paper offers a redox model based upon the known properties of ozone both as a strong oxidant and an O-atom-transferring agent, especially when reacted with alkenes of sufficiently high electron density to act as reducing partners.

---

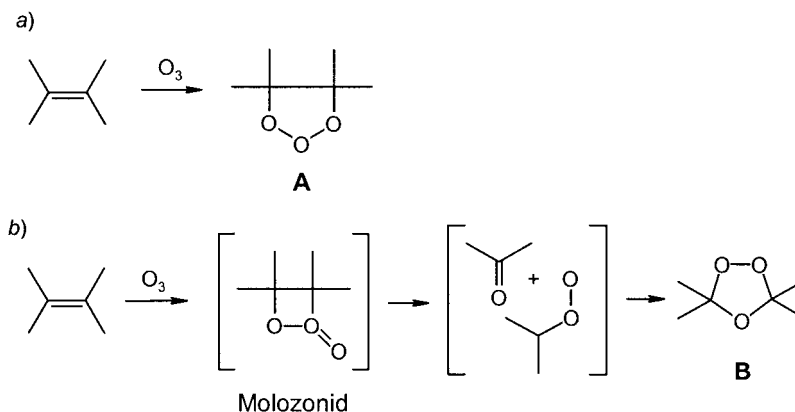
Die grösste Bedeutung der Alken-Ozonolyse kommt der gezielten oxidativen (C=C)-Spaltung in organischen Molekülketten zu. Die erhaltenen Bruchstücke geben Hinweise auf die Molekülstruktur. Auf diese Weise wurde u.a. die Polymerstruktur des natürlichen Kautschuks aufgeklärt. Die Alken-Ozonolyse wurde zu Beginn des 20. Jahrhunderts von *Harries* [1] in die organische Chemie eingeführt. Im Regelfall soll dabei eine (C=C)-Bindung genau die molare Menge Ozon ( $O_3$ ) unter Bildung von sogenannten Ozoniden aufnehmen. Schon *Pummerer* und *Richtzenhain* [2] (dort auf S. 47 und 67) stellten bei der exakten Nacharbeitung der Kautschuk-Ozonolyse jedoch fest, dass das stöchiometrische Verhältnis von  $O_3$  (in molekularem  $O_2$ ) zur jeweiligen Doppelbindung *nicht* den Wert 1 besitzt, denn es wurde weniger als ein Äquivalent  $O_3$  verbraucht. In den meisten Fällen wird jedoch exakt 1 Äquiv.  $O_3$  pro Doppelbindung verbraucht.

*Harries* [1b] formulierte im Jahr 1910 Ozonide als (Alken/Ozon)-Addukte des Typs **A** (= 1,2,3-Trioxolane) gemäss *Schema 1, a*.

*Staudinger* [3] wies allerdings 1925 nach, dass es sich bei den isolierbaren, meist explosiven Ozoniden nicht um 1,2,3- sondern um 1,2,4-Trioxolane des Typs **B** handelt (*Schema 1, b*), d.h. um formal cyclische Peroxyacetale. Damit begannen Spekulationen, wie denn wohl die  $O_3$ -Kette von Ozon durch ein eingeschobenes C-Atom einer (C=C)-Bindung im Ozonid verändert werden kann. Eine Zeitlang wurden dabei von *Staudinger* vorgeschlagene 1,2-Dioxetan-O-oxide als nicht fassbare sogenannte ‚Molozonide‘ (Primärozonide) favorisiert, die einen den 1,2-Dioxetanen analogen spontanen Zerfall in eine Carbonyl-Verbindung und ein sogenanntes Carbonyl-oxid erleiden sollten (*Schema 1, b*). Die Bruchstücke sollten dann durch erneute Cycloaddition zu 1,2,4-Trioxolanen (Isozonide; sekundäre oder einfach Ozonide) reagieren.

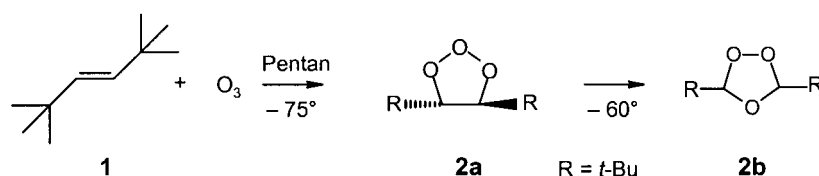
*Staudingers* Konzept wurde 1960 durch *Criegee* und *Schröder* [4] korrigiert. Die Ozonolyse von ‚*trans*-1,2-Di(*tert*-butyl)ethylen‘ (= (*E*)-2,2,5,5-Tetramethylhex-3-en; **1**)

Schema 1. Alken-Ozonid-Bildung gemäss a) Harries (1910) und b) Staudinger (1925)



bei  $-75^\circ$  in Pentan hatte zur Bildung des Primärozonids **2a** geführt (Schema 2). Bei  $-60^\circ$  lagerte sich dieses teilweise (58%) in das entsprechende Sekundärozonid **2b** um.

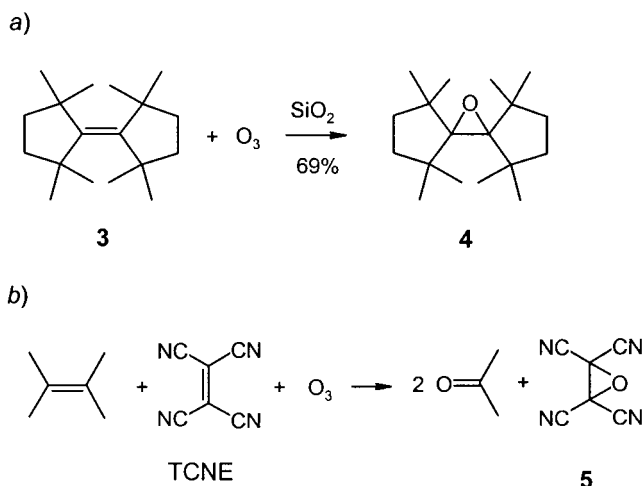
Weitere Untersuchungen zeigten überraschenderweise, dass bei Ozonolysen in  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{AcOEt}$  – also Lösungsmitteln, die normalerweise bei der Erzeugung von Ozoniden aus Alkenen verwendet werden – *kein* Ozonid gebildet wird. Als Nachweis für ein intermediäres Carbonyl-oxid wurde ein beim Arbeiten in  $\text{MeOH}$  isoliertes Ether-hydroperoxid angesehen (siehe Schema 5 weiter unten). Die Struktur des Primärozonids als 1,2,3-Trioxolan wurde 1966 von *Bailey et al.* [5]  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Eine weitere Bestätigung lieferten 1968 *Durham* und *Greenwood* [6] für verwandte (*Z*)- und (*E*)-Olefine in  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  bei  $-130^\circ$ . Trotzdem traten in den vorgenannten Arbeiten viele unerklärliche Resultate auf, weshalb 1978 *Ramachandran* und *Murray* [7] die Ozonolyse von **1** nochmals im Detail untersuchten. Sie kamen dabei zu folgendem Schluss: *‘In many ways, however, the ozonolysis of trans-di-tert-butylene is somewhat anomalous. What we presented are new data on this particular olefin along with some interpretative speculation. The possible further extension of such speculation to the general ozonolysis mechanism problem must await further experimentation’.*

Schema 2. Synthese des bislang einzigen isolierbaren 1,2,3-Trioxolans **2a** durch Criegee und Schröder (1960) und dessen Umlagerung zum 1,2,4-Trioxolan **2b**

In einer Folgearbeit von 1983 beschäftigten sich *Murray* und *Ramachandran* [8] mit einem peroxidischen Polymeren, das sie bei  $-90^\circ$  in Hexan in 47% Ausbeute neben dem erwarteten Ozonid (53%) erhalten hatten. Da es sich dabei um ein polymeres

Peroxid und nicht um ein polymeres Ozonid (wie in anderen Fällen) handelte, schlossen sie daraus, dass die dritte Stufe des *Criegee*-Mechanismus [9] der Ozonolyse von Alkenen in diesem Fall keine konzertierte Reaktion ist, wie sonst allgemein vorausgesetzt. Für zusätzliche Verwirrung sorgte dann der Befund, dass das mit **1** verwandte, sterisch gehinderte Bi(cyclopentyliden) **3** mit  $O_3$  überhaupt nicht reagiert, während bei Aktivierung durch  $SiO_2$  bloss das entsprechende Epoxid **4** in 69% Ausbeute entsteht (*Schema 3,a*) [10].

Schema 3. *Epoxidation eines beidseitig sterisch gehinderten Olefins mit  $O_3$  unter Aktivierung mit  $SiO_2$  nach Krebs et al. (1984) (a) sowie Ozonolyse von Alkenen in Gegenwart von TCNE nach Criegee und Günther (1963) (b)*

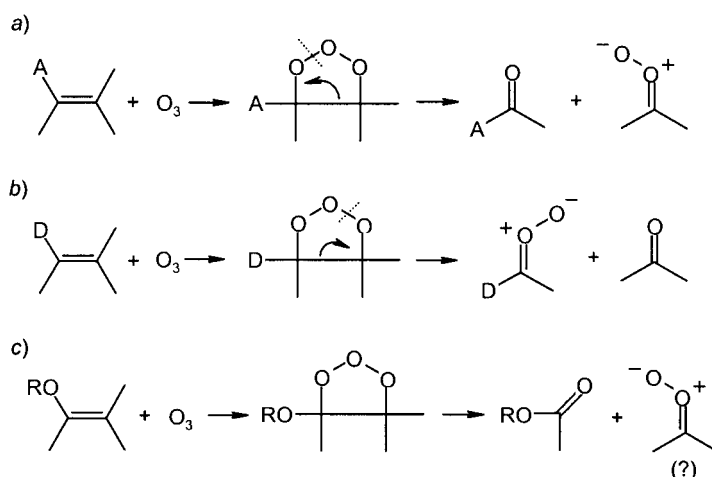


Ebenfalls keine Reaktion zeigte ‚Tetracyanoethylen‘ (= Ethen-1,1,2,2-tetracarbonitril; TCNE) mit  $O_3$  allein; jedoch konnten zahlreiche Alkene in Gegenwart von TCNE nach *Criegee* und *Günther* [11] direkt zu Carbonyl-Verbindungen gespalten werden, und zwar ohne das Auftreten von peroxidischen Reaktionsprodukten. Allerdings wurde das dritte O-Atom von  $O_3$  auf TCNE übertragen, was zum entsprechenden Oxiran **5** führte (*Schema 3,b*).

Mit der Ersetzung der unsymmetrischen *Staudinger*-Formel (Molozonide; *Schema 1,b*) durch die mehrfach experimentell nachgewiesene symmetrische *Harries*-Formel **A** ergab sich die Frage, wie sich solche Primärozonide aus unsymmetrischen Alkenen zu Carbonyl-Verbindung und Carbonyl-oxid spalten würden. Dies sollte nach *Bailey et al.* [12] sowie *Criegee et al.* [13] in der Weise erfolgen, dass in einem Primärozonid ein olefinisches C-Atom mit einem Elektronenakzeptor-Substituenten (A) die Carbonyl-Komponente liefert (*Schema 4,a*), während eins mit einem Elektronendonator-Substituenten (D) im Carbonyl-oxid zu finden ist (*Schema 4,b*)<sup>1)</sup>. Im Fall der Ozonolyse von Enothern als elektronenreiche Olefine verläuft die Spaltung durch  $O_3$  jedoch genau entgegengesetzt (*Schema 4,c*) zu den mechanistischen Vorhersagen, was in Übersichtsartikeln kommentarlos referiert wurde [15], da dies den

<sup>1)</sup> Man vergleiche mit der heute üblichen allgemeinen Formulierung in [14].

Schema 4. Selektivitätsregel für die Spaltung a) Akzeptor- oder b) Donor-substituierter formaler Primärozonide nach Bailey et al. und Criegee et al. (1960), sowie c) Sonderfall für Enolether



Wert der Enolether-Ozonolyse im Sinne erwünschter Selektivität der Spaltung nicht schmälerte.

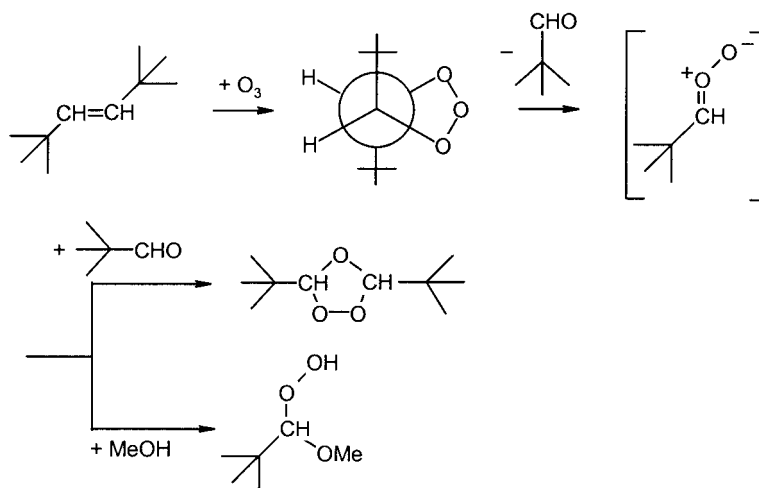
Auch die Ozonolyse-Charakteristik von isomeren (*E*)/(*Z*)-Olefinen blieb voller Widersprüche. Zunächst stellten *Criegee et al.* [16] fest, dass (*E*)- und (*Z*)-Stilben („Isostilben“) das gleiche kristalline Ozonid lieferten. Später jedoch zeigte es sich [4], dass die Ozonolysen stereoisomerer Olefine nicht exakt zum gleichen Ergebnis führten. Eine detaillierte Zusammenstellung der Ozonolysen von (*E*)- und (*Z*)-Olefinen wurde von *Bailey* [17] veröffentlicht. Die dort in den Tabellen VII (S. 53) und VIII (S. 54) angeführten Ergebnisse in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur erlauben jedoch keine quantitativen Rückschlüsse auf die Gesamtreaktion. So kann es nicht verwundern, dass nach neuen Erklärungen für das Alken-Ozonolyse-Problem gesucht wurde [18]. Die dabei aufgestellten Vorschläge hielten jedoch exakten Nachprüfungen nicht stand.

Die auch heute noch weitgehend unstrittige konzertierte 1,3-dipolare Cycloaddition von  $O_3$  an Alkene als erste Reaktionsstufe liess sich ferner nicht mit den kinetischen Untersuchungen von *Pritzkow* und *Schöppe* [19] bei  $-60^\circ$  in EtOH vereinbaren. Wie in einer vorangegangenen Arbeit gezeigt worden war [20], besitzen konzertierte *syn*-Additionen (somit auch 1,3-dipolare Cycloadditionen) an (*Z*)-Olefine eine höhere Aktivierungsenergie als an (*E*)-Olefine, da im Übergangszustand die *cis*-ständigen Substituenten ekliptisch, die *trans*-ständigen hingegen gestaffelt stehen. Daraus resultiert ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{(Z)}/k_{(E)} < 1$ . Für eine entsprechende *anti*-Addition (z.B. von  $Br_2$  an Olefine) gilt ein umgekehrtes Verhältnis. Bei Ozonolysen von (*E*)/(*Z*)-Isomerenpaaren wurden für die untersuchten Olefine jedoch keine signifikanten Unterschiede gefunden ( $k_{(Z)}/k_{(E)} \approx 1$ ), was sich mit primären, konzertierten 1,3-dipolaren Cycloadditionen nicht in Einklang bringen liess.

Die grosse Zahl der Ausnahmen vom *Criegee*-Mechanismus wurde von *Bailey* [17] (dort Kap. IX–XI), [21] bis 1982 sorgfältig zusammengestellt. Diese Daten wurden

aber nicht zur Suche nach einem alternativen, widerspruchsfreien Reaktionsmechanismus genutzt. Vielmehr wurde die von *Criegee* und *Schröder* [4] aufgezeichnete Reaktionsfolge (*Schema 5*) seither als Leitfaden für *alle* Alken-Ozonolysen benutzt.

Schema 5. Stereochemisch begünstigte Addition von  $O_3$  an **1** zum Primärozonid und dessen Cycloreversion zum Carbonyl-oxid. Dessen Abfangreaktion durch eine Carbonylverbindung oder MeOH gelten als 'Beweis' für den *Criegee*-Mechanismus.



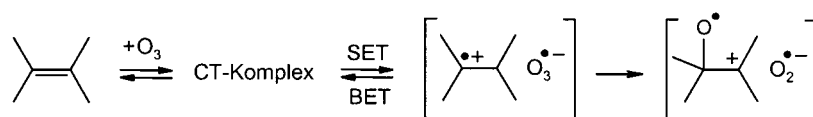
Wie aber lässt sich eine sinnvolle Alternative zum *Criegee*-Mechanismus auf wissenschaftlicher Basis formulieren? *Schank* und Mitarbeiter [22] haben in einer Serie von Arbeiten, unter Einbezug physikalisch-chemischer und photochemischer Gesichtspunkte, eine Alternative aufgezeigt, die zunächst den wichtigsten Eigenschaften von Ozon Rechnung trägt; immerhin handelt es sich dabei um eines der stärksten Oxidationsmittel<sup>2)</sup> [23] sowie um ein ausgezeichnetes O-Atom-übertragendes Agens. Ausgangspunkt für einen *alternativen* und *allgemeinen* Mechanismus der Ozonolyse sind Redox- bzw. SET-Reaktionen<sup>3)</sup> zwischen Alken und  $O_3$ . Das elektrophile  $O_3$  reagiert dabei mit ausreichend nucleophilen Alkenen unter Bildung von CT-Komplexen<sup>4)</sup> bzw., in diesem Fall, von  $\pi$ -Komplexen. Tatsächlich sind  $\pi$ -Komplexe bei Alken-Ozon-Reaktionen nachgewiesen worden [17] [21] (vgl. auch Zitate in [22j]). Der folgende Lehrsatz von *Pross* [24] und *Shaik* [25] gilt somit auch für die Ozon-Chemie: 'For almost any polar reaction between *D* and *A* is the ( $D^+A^-$ ) state an important descriptor of the transition state' (vgl. [26] auf S. 142). Entsprechend haben wir die erste Stufe der Alken-Ozon-Reaktion gemäss *Schema 6* als Redox-Aktivierung formuliert.

<sup>2)</sup> Man beachte, dass  $O_3$  dazu in der Lage ist, selbst NaOH (Ätznatron) zu intensiv gelbem, hochexplosivem Alkaliozonid zu oxidieren!

<sup>3)</sup> *Single-electron transfer*-Reaktionen; für einen Überblick, siehe [26].

<sup>4)</sup> *Charge-transfer*-Komplexe.

Schema 6. Übertragung eines  $\pi$ -Elektrons von einem Alken auf  $O_3$  mit vorgelagertem CT-Komplex und nachfolgendem O-Atom-Transfer

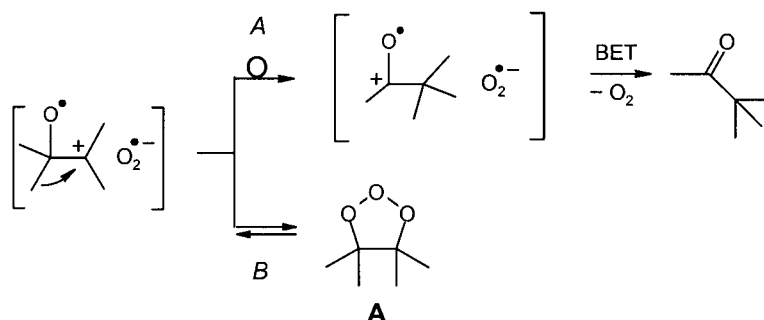


Auf eine solche Aktivierung – unverständlicherweise nur für die Epoxidation von Olefinen und Aromaten mittels  $O_3$  formuliert – wurde schon vor langer Zeit hingewiesen [27]. Ein neuerer, kinetischer Hinweis für einen solchen Mechanismus wurde ebenfalls erbracht [28]. Da zudem C-Radikale von  $O_3$  leicht oxygeniert werden (vgl. [21], dort auf S. 266), sollte das reaktivere Ozonid-Radikalanion mit Alken-Radikalkationen noch besser reagieren (Schema 6).

Bislang wurden (C,O)-geöffnete Oxiran-Radikalkationen meist durch reversible Ringöffnung von Oxiran-Radikalkationen selbst beschrieben, jedoch nur als instabile Spezies, die rasch zu (C,C)-geöffneten umlagern [29]. Der Strukturbeweis für (C,C)-ringoffene Spezies wurde durch ESR-Spektroskopie geliefert [30]. Durch NR-MS (neutralization/re-ionization mass spectrometry) wurden von *McLafferty et al.* [31] alle drei Spezies nebeneinander nachgewiesen und werden hier als Zwischenstufen bei Alken-Ozonolysen betrachtet.

Wie beobachtet, sollten (C,O)-geöffnete Radikalkationen in geeigneten Fällen [22j] [22m] Wagner–Meerwein-Umlagerung zeigen (Schema 7, Weg A), bevor ein BET (back electron transfer) von  $O_2^{\bullet-}$  erfolgt. Reversible Addition von  $O_2^{\bullet-}$  sollte aber auch zu 1,2,3-Trioxolanen **A** führen können (Weg B).

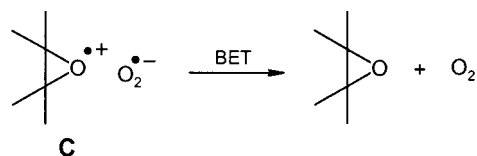
Schema 7. Reaktionsmöglichkeiten von offenkettigen mono-oxygenierten Alken-Radikalkationen mit  $O_2^{\bullet-}$  via  
a) Wagner–Meerwein-Umlagerung gefolgt von BET ('back electron transfer') unter Abspaltung von  $O_2$  oder via  
b) partiell reversible [3 + 2]-Cycloaddition zum 1,2,3-Trioxolan **A**



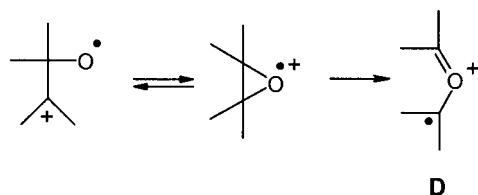
Ein BET-Prozess auf der Stufe von Oxiran-Radikalkationen **C** sollte bei geeigneten Voraussetzungen zu der von *Bailey et al.* [32] beobachteten stereospezifischen Bildung von Oxirananen aus Alkenen bei der Ozonisierung führen (Schema 8,a). Die (C,C)-geöffneten Oxiran-Radikalkationen **D**, quasi oxidierte Carbonylylide, sind, wie erwähnt, die thermodynamisch stabilsten der drei Isomeren (Schema 8,b).

Schema 8. a) Oxiran-Bildung bei der Alken-Ozonisierung nach Bailey et al. (1985). Der Prozess wurde hier als BET formuliert. b) (C,C)-Gespaltene, Mesomerie-stabilisierte Oxiran-Radikalkationen **D** als thermodynamisch stabilste der drei Isomere.

a)

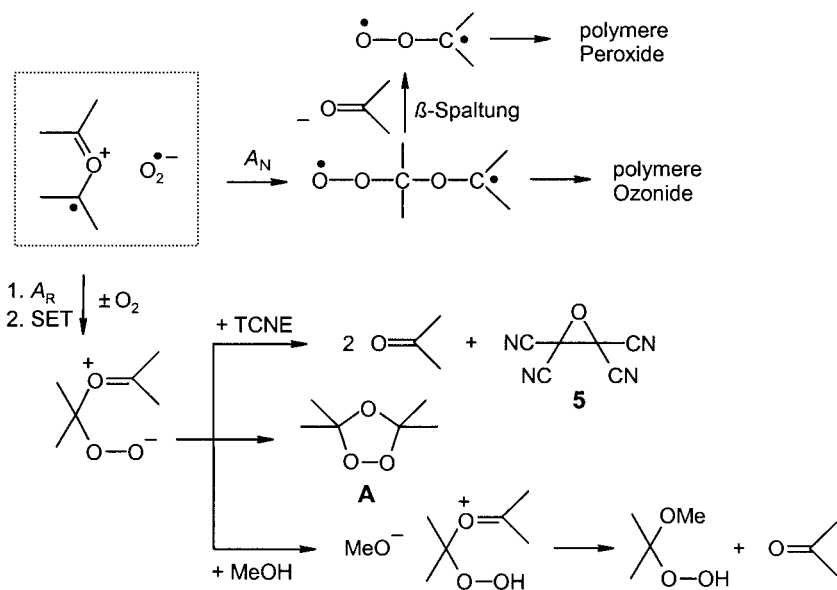


b)



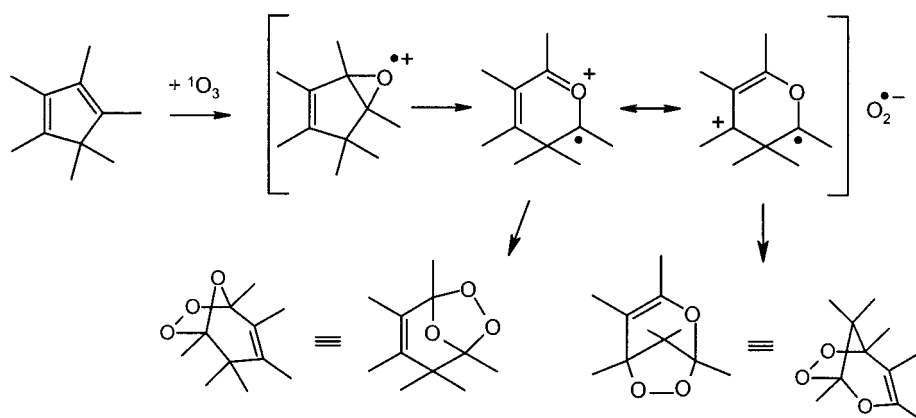
Ausgehend von Oxiran-Radikalkationen **D** sollten sich mit Hilfe des alternativen Mechanismus, je nach Reaktionsbedingungen, die in *Schema 9* dargestellten Verbindungstypen ableiten lassen. Dabei dürften Carboxonium-Peroxid-Betaine die wichtigsten Zwischenprodukte sein. Ferner liessen sich folgende Produkte erklären:

Schema 9. Carboxonium-Peroxid-Radikationen-Paar als Ausgangsspezies zur Erklärung diverser Ozonolyse-Produkte



monomere und polymere Ozonide, polymere Peroxide, peroxidfreie Carbonyl-Verbindungen bei Reaktion in Gegenwart von TCNE [11] oder Ether-hydroperoxide bei Ozonolysen in ROH [9]. Mit Hilfe der Regeln der angewandten Carboxonium-Chemie [33], welche der Enolat-Chemie im anionischen Bereich entspricht, lassen sich auch seltener beobachtete Reaktionsprodukte wie z.B. Dioxirane oder deren *Baeyer–Villiger*-Folgeprodukte (Carbonsäure-Derivate), cyclische Ozonid-Dimere sowie 1,2,4,5-Tetroxane erklären [22]. Ein besonders offensichtlicher Hinweis auf das intermediäre Auftreten (C,C)-geöffneter Oxiran-Radikalkationen **D** bei Alken-Ozonolysen ist die Bildung isomerer Peroxy-Derivate (Ozonide und Endoperoxide) bei der Ozonisierung von Cyclopentadien-Derivaten mit 1 Äquiv.  $O_3$  nach *Nojima et al.* [34], wie in *Schema 10* weiter ausgeführt.

Schema 10. Anwendung des alternativen Alken-Ozonolyse-Mechanismus auf experimentelle Befunde von Nojima et al. bei der Umsetzung substituierter Cyclopentadiene mit 1 Äquiv.  $O_3$



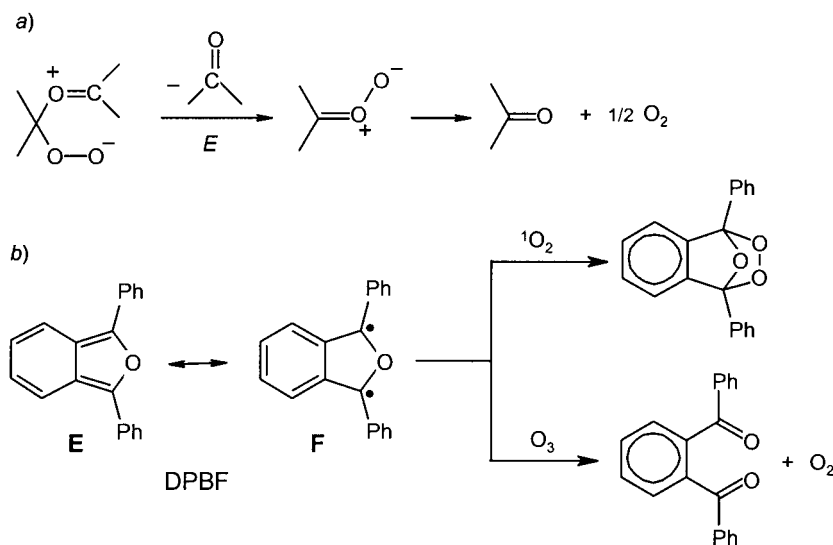
Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass Carboxonium-Peroxid-Betaine durch Carbonyl-Eliminierung auch Carbonyl-oxide bilden können (*Schema 11,a*). Dafür gibt es bisher allerdings nur eine einzige nachgewiesene Folgereaktion, den Zerfall in Carbonyl-Verbindung und  $O_2$  [35]. Eine *Grob*-Fragmentierung würde jedoch das gleiche Ergebnis auch ohne Annahme intermediärer Carbonyloxid-Bildung liefern. Dabei ist 1,3-Diphenyl-2-benzofuran (DPBF) ein bewährtes Abfangreagenz für Singlett- $O_2$  ( $^1O_2$ ) unter Bildung eines Ozonids (*Schema 11,b*) [36]. Für die intensiv gelbe Verbindung wird dabei stets die Grenzstruktur **E** benutzt, obwohl schon *Dufraisse* [37] nachdrücklich auf den diradikalischen Charakter von DPBF hingewiesen hatte (Grenzformel **F**).

Bei der Umsetzung von DPBF mit  $O_3$  [38] wurde jedoch der (nach Lehrmeinung heteroaromatische) Furan-Ring quantitativ durch Aufnahme eines O-Atoms (C,O)-gespalten; eine (C,C)-Spaltung, wie sie bei einem unzweifelhaft konjugierten Polyen zu erwarten gewesen wäre, trat jedoch *nicht* auf. Daraus lassen sich folgende beiden Schlüsse ziehen: DPBF reagiert wie das formale Diradikal **F**<sup>5)</sup> und, gemäss *Traube*

<sup>5)</sup> In Übereinstimmung mit der Aussage von *Box* [39], dass Furane weniger als Heteroaromaten denn als Cyclopentadien-Analoga zu betrachten sind.

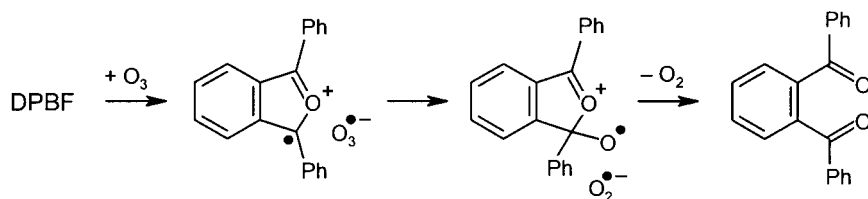


Schema 11. Denkbare Zerfall intermediärer Carboxonium-Peroxid-Betaine über Carbonyl-oxide zu Carbonyl-Verbindung und Sauerstoff (a) sowie Reaktion von DPBF mit  $^1\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$  (b)



[40], ‚bei den Reaktionen des Ozons gelangt meist nur ein Sauerstoffatom zur Wirkung, während die anderen beiden als Gas frei werden‘. Die Reaktion von DPBF mit  $\text{O}_3$  (bei  $-75^\circ$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) kann somit gemäss Schema 12 mit Hilfe des alternativen Mechanismus problemlos erklärt werden.

Schema 12. Mechanistische Vorstellung zum Ablauf der Oxygenierung von DPBF mit  $\text{O}_3$



Als Criegee 1975 in seiner letzten Publikation [9] seine Vorstellungen vom Alken-Ozonolyse-Mechanismus zusammenfasste, hatte er zwar keinen Zweifel mehr am geschilderten Grundprinzip, verwies jedoch in seinem Schlusswort auf ‚viele offene Fragen‘, die es noch zu klären gäbe. Obwohl faszinierend einfach, ist das Criegee-Konzept wissenschaftlich kaum haltbar. Allein die *Ausnahmen von der Regel* füllen verschiedene Kapitel zusammenfassender Monographien [17][21]. Die hier vorgestellte Alternative bietet hingegen einfache Erklärungen für viele experimentelle Befunde an, ohne den Anspruch auf absolute Gültigkeit zu erheben. Eine definitive Klärung können nur weitere gezielte Experimente bringen. Das einfache und sehr einprägsame Elektronenpaar-Verschiebungsprinzip der organischen Chemie dürfte indes für eine Erklärung des Reaktionsmechanismus bei der Alken-Ozonolyse nicht ausreichend sein.

Retrosynthetische Analysen sind wichtige Hilfsmittel bei der mechanistischen Aufklärung organischer Reaktionen. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, dass bei massenspektrometrischen Charakterisierungen von Ozoniden [41] in der Regel nicht das zu erwartende  $M^{+}$ -Signal gefunden wird, sondern jenes für  $[M - 32]^{+}$  durch Verlust von molekularem  $O_2$ . Dieses Fragmentierungsverhalten stellt damit automatisch eine Brücke zum hier vorgestellten Alken-Ozonolyse-Mechanismus (Schema 9) her.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) C. Harries, *Liebigs Ann. Chem.* **1906**, 343, 311; b) C. Harries, *Liebigs Ann. Chem.* **1910**, 374, 288.
- [2] R. Pummerer, H. Richtzenhain, *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, 529, 33.
- [3] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 1088.
- [4] R. Criegee, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 689.
- [5] P. S. Bailey, J. A. Thompson, B. A. Shoulders, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4098.
- [6] L. J. Durham, F. L. Greenwood, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1629.
- [7] V. Ramachandran, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2197.
- [8] R. W. Murray, V. Ramachandran, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 813.
- [9] R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 765 (*Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, 14, 745).
- [10] A. Krebs, W. Ruger, W.-U. Nickel, M. Wilke, U. Burkert, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 310.
- [11] R. Criegee, P. Günther, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1564.
- [12] P. S. Bailey, S. B. Mainthia, C. J. Abshire, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6136.
- [13] R. Criegee, S. S. Bath, B. von Bornhaupt, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 2891.
- [14] G. Zvilichovsky, B. Zvilichovsky, in 'The Chemistry of Functional Groups. Supplement E2: the Chemistry of Hydroxyl, Ether and Peroxide Groups', Ed. S. Patai, Wiley-Interscience, 1993, Kap. 13, S. 687–784 (auf S. 698).
- [15] R. L. Kuczkowski, 'Adv. Oxygenated Processes', Jai Press, 1991, Vol. 3, S. 1–42; M. Nojima, *Rev. Heteroat. Chem.* **1991**, 5, 23.
- [16] R. Criegee, A. Kerckow, H. Zinke, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1878.
- [17] P. S. Bailey, in 'Ozonation in Organic Chemistry', Academic Press, 1978, Band 1.
- [18] K.-D. Gundermann, L. Schwandt, in 'Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)', 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983, Band E3, S. 507.
- [19] W. Pritzkow, G. Schöppe, *J. Prakt. Chem.* **1969**, 311, 689.
- [20] G. Collin, U. Jahnke, G. Gust, G. Lorenz, W. Pritzkow, M. Röllig, L. Winguth, *J. Prakt. Chem.* **1969**, 311, 238.
- [21] P. S. Bailey, in 'Ozonation in Organic Chemistry', Academic Press, 1982, Band 2, Kap. 12, S. 371.
- [22] a) K. Schank, F. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1977; b) K. Schank, C. Schuhknecht, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2000; c) K. Schank, C. Schuhknecht, *Sulfur Lett.* **1990**, 12, 83; d) K. Schank, C. Schuhknecht, *Sulfur Lett.* **1990**, 12, 91; e) K. Schank, S. Moschel, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, 74, 419; f) K. Schank, M. Buschlinger, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 196; g) K. Schank, S. Pistorius, M. Weiter, F. Werner, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 409; h) K. Schank, P. Beljan, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 558; i) K. Schank, H. Beck, G. Himbert, *Synthesis* **1998**, 1718; j) K. Schank, H. Beck, M. Buschlinger, J. Eder, T. Heisel, S. Pistorius, C. Wagner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 801; k) K. Schank, H. Beck, F. Werner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 1611; l) K. Schank, C. Marson, T. Heisel, K. Martens, C. Wagner, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 3312; m) R. F. Langler, R. K. Raheja, K. Schank, H. Beck, *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 1943; n) K. Schank, M. Weiter, R. Keasalar, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 2105; o) K. Schank, *Recent Res. Dev. Heterocyclic Chem.* **2003**, 1, 1; p) K. Schank, H. Beck, S. Pistorius, *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 2025.
- [23] H. Kropf, E. Müller, A. Weickmann, in 'Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)', 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1981, Band 4/1a, S. 3–58.
- [24] A. Pross, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 212.
- [25] S. S. Shaik, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1985**, 15, 197.
- [26] L. Eberson, in 'Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry', Springer, 1987.
- [27] A. F. Morkovnik, O. Y. Okhlobystin, *Russ. Chem. Rev.* **1979**, 48, 1055.
- [28] X.-M. Zhang, Q. Zhu, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5934.
- [29] W. J. Bouma, D. Poppinger, S. Saebø, J. K. MacLeod, L. Radom, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 104, 198.

- [30] L. D. Snow, F. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 143, 521.
- [31] C. Wesdemiotis, D. Leyh, A. Fura, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8655.
- [32] P. S. Bailey, H. H. Hwang, C.-Y. Chiang, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 231.
- [33] S. Hünig, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 400 (*Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, 3, 548).
- [34] M. Mori, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4407; M. Mori, H. Yamakoshi, M. Nojima, S. Kusabayashi, K. J. McCullough, K. Griesbaum, P. Krieger-Beck, I.-C. Jung, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1335.
- [35] F. W. Hardstock, J. M. Kanabus-Kaminska, D. Griller, *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, 21, 157; D. D. Wayner, D. Griller, *Adv. Free-Radical Chem.* **1990**, 1, 159 (auf S. 182).
- [36] B. Rånby, J. F. Rabek, 'Singlet Oxygen – Reactions with Organic Compounds and Polymers', J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1978.
- [37] C. Dufraisse, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1934**, 67B, 1021.
- [38] K. Schank, M. Buschlinger, C. Geitner, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1991; M. Buschlinger, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1994; siehe [22o], S. 32.
- [39] V. G. S. Box, *Heterocycles* **1991**, 32, 2023.
- [40] M. Traube, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, 26, 1476.
- [41] H. Schwarz, H.-M. Schiebel, in 'The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of Peroxides', Ed. S. Patai, Wiley-Interscience, 1983, Kap. 4, S. 105–127 (auf S. 123).

Eingegangen am 10. Februar 2004