

UMSETZUNG ADSORBIERTER AROMATEN MIT OZON

Harald Klein^x und Arthur Steinmetz

Lehrstuhl für Strukturchemie, Ruhr-Universität, D-463 Bochum

(Received in Germany 1 October 1975, received in UK for publication 16 October 1975)

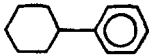
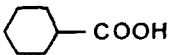
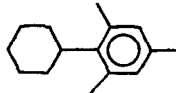
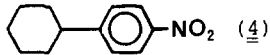
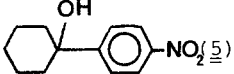
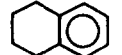
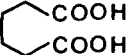
Es sind bisher kaum präparativ auswertbare Verfahren bekannt, mit denen man nichtaktivierte Aromaten zu Carbonsäuren abbauen kann. So liefert Phenylcyclohexan (1) bei der Oxidation mit RuO_4 ¹⁾ nur zu 25% Cyclohexancarbonsäure (2). Im allgemeinen führt eine Umsetzung von aromatischen Verbindungen mit Ozon nur in geringen Ausbeuten zu den gewünschten Säuren²⁾

Eine kürzlich erschienene Mitteilung von Mazur et al.³⁾ beschreibt die Reaktion von an Kieselgel adsorbierten gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Ozon bei tiefen Temperaturen. Dabei wurden die entsprechenden tertiären Alkohole erhalten. Es gelang uns durch Anwendung analoger Bedingungen, aromatische Verbindungen zu Carbonsäuren zu oxidieren.



In einem typischen Experiment wurden 10 mMol (1) auf 100 g Kieselgel (50 - 100 mesh) mit Hilfe von n-Pentan aufgezogen und das Lösungsmittel i.V. entfernt. Bei -75° wurde ein O_2 -Strom mit ca. 4% O_3 durch das Kieselgel geleitet, bis das Trägermaterial eine gleichmäßig dunkelblaue Färbung angenommen hatte. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurden die Reaktionsprodukte mit Essigester eluiert. Das NMR-Spektrum zeigte eine weitgehende Umsetzung zu (2) an. Der Vorteil der hier beschriebenen Methode liegt in den befriedigenden Ausbeuten an Säure und der einfachen Durchführung. Insbesondere besteht keine Notwendigkeit Ozonide oder Hydroperoxide zu zerstören, da diese bereits auf dem Kieselgel zersetzt werden.

Tabelle 1

Aromat		Bedingungen	Umsatz ^{a)}	Produkt	Ausbeute ^{a)}
	(<u>1</u>)	A	85-90%		(<u>2</u>) 60-80%
	(<u>1</u>)	B	95%	(<u>2</u>)	90%
	(<u>1</u>)	C ¹⁾		(<u>2</u>)	25%
	(<u>3</u>)	B	90%	(<u>2</u>)	70%
	(<u>4</u>)	B	20-25%		(<u>5</u>) 20%
	(<u>6</u>)	B	95%		(<u>7</u>) 50%
	(<u>6</u>)	D	95%	(<u>7</u>)	75%

A 10 mMol/100 g SiO₂, -75°, B wie A, jedoch 2-3maliges Sattigen des SiO₂ mit O₃; C Oxidation mit RuO₄, D wie B, SiO₂ mit ca. 25% H₂O belegt.

a) Bestimmt durch Integration der NMR-Spektren, sowie durch Gaschromatographie (2 m, 10% SE 30) des mit Diazomethan veresterten Rohprodukts

Die abweichende Reaktion des (4) liegt wohl in der geringen Reaktivität des Nitrophenylsystems gegenüber elektrophilem Angriff begründet, wobei dann analog Lit³⁾ der tertiäre Kohlenstoff hydroxyliert wird

Untersuchungen über den Einfluß verschiedener anderer Trägermaterialien auf die Reaktion werden noch durchgeführt.

Literatur

- 1) J.A. Caputo, R. Fuchs, *Tetrahedron Letters*, 4729 (1967)
- 2) O. Bayer in *Houben-Weyl*, VII/1, 333 (1954)
H. Rupe, H. Hirschmann, *Helv. Chim. Acta*, 14, 49 (1931)
- 3) Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, T. H. Varkony, *J. Org. Chem.*, 40, 2141 (1975)