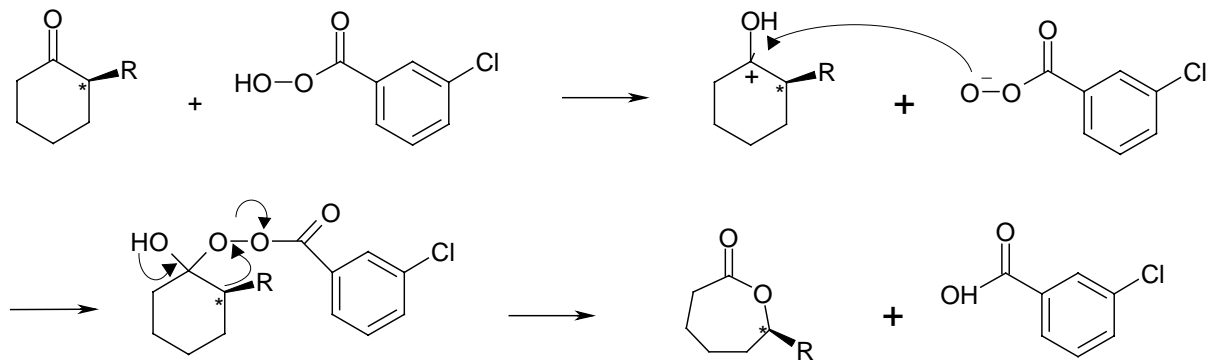


Bayer – Villiger – Oxidation

Peroxyverbindungen oxidieren säurekatalysiert Ketone zu Carbonsäureestern (bzw. Lactonen), welches formal einer Insertion eines Sauerstoffatoms in eine der C-C – Bindungen an der Carbonylgruppe entspricht.

Standardreagenzien sind [1] : 3 – Chlorperoxybenzoesäure (MCPBA)
Trifluorperoxyessigsäure (mit Na_2HPO_4 – Puffer)
Magnesiummonoperoxophtalat

Die Insertion des Sauerstoffatoms erfolgt durch Addition der Peroxycarbonsäure an die Carbonylgruppe und Wanderung eines Restes an den Sauerstoff, wie der Mechanismus nach Criegee [2] am Beispiel mit MCPBA zeigt:

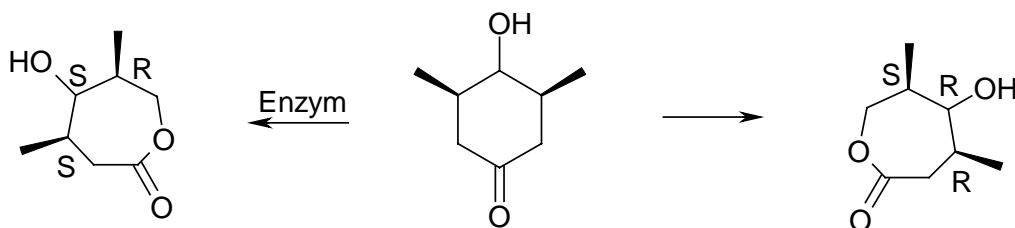


Wird in der Reaktion ein unsymmetrisches Keton eingesetzt, so hängt die Struktur des Produkts davon ab, welche der beiden Gruppen wandert. Aus kinetischen Studien [3] hat sich folgende Wanderungstendenz ergeben:

tert. Alkyl > sek. Alkyl > prim. Alkyl und tert. Alkyl > sek. Alkyl > Benzyl und Phenyl > prim. Alkyl > Methyl

Die Wanderung des Restes erfolgt unter Retention der Konfiguration.

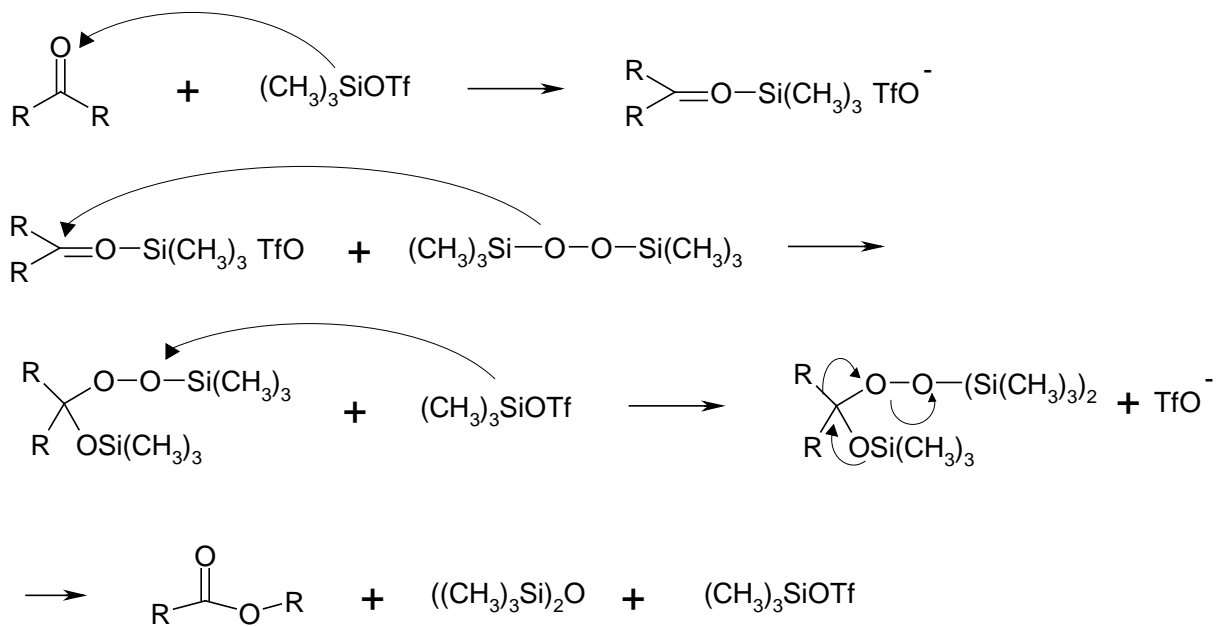
Enzymatische Bayer – Villiger – Oxidationen erlauben z.B. die hoch enantioselektive Synthese chiraler Lactone aus achiralen Ketonen (meso – Cyclohexanon) [4-6].



3S, 4S, 5R - Enantiomer

3R, 4R, 5S - Enantiomer

Mit Bis(trimethylsilylperoxid) können auch ungesättigte Ketone oxidiert werden [7], zumal die gängigen Standardreagenzien, wie Triflourperoxyessigsäure, hier sonst die C=C – Doppelbindung angreifen würden.



Die Reaktion läuft unter aprotischen Bedingungen in Gegenwart einer katalytischen Menge von Triflourmethansulfonat ab.

- Literatur: [1] March, S. 1098 f
 [2] R. Criegee, Ann., 560, 127 (1948)
 [3] W.D. Emmons, J.Am.Chem.Soc., 1958, 80, S. 6393 ff
 [4] M.J. Taschner, D.J. Black, J.Am.Chem.Soc., 1988, 110, S. 6892 f
 [5] C.T. Walsh, J. Chen, Angew. Chem., 1988, 100, S. 342 ff
 [6] M.M. Kayser, J. Chen, J.Org.Chem., 1998, 63, S. 7103 ff
 [7] M. Suzuki, H. Takada, R. Noyori, J.Org.Chem., 1982, 47, S. 902 f