

CAS-Registry-Nummern:

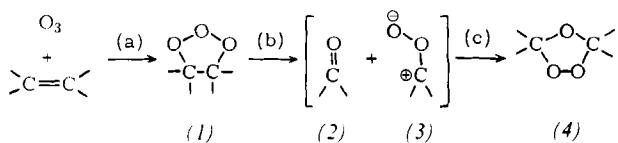
(1): 822-87-7 / (2a): 69763-36-6 / (3): 51595-54-1 / (4): 7429-44-9 / (5): 4630-80-2 / (6): 79043-65-5 / (7): 3719-53-7 / (8): 76002-23-8 / (9): 79043-66-6 / (10): 76002-26-1 / (11): 79043-67-7 / (12): 17687-63-7 / (13): 79043-68-8 / 2-Mercaptopropionsäure: 79-42-5.

- [1] a) *Houben-Weyl-Müller*: Methoden der Organischen Chemie, Bd. VII/2c, Thieme, Stuttgart 1977; b) *D. Mayer* in [1a], S. 2171; c) *D. Mayer* in [1a], S. 2251; d) *H. Horstmann* in [1a], S. 2317.
 [2] *D. Seebach, M. Teschner*, Chem. Ber. 109, 1601 (1976).
 [3] *L. Bateman, F. W. Shipley*, J. Chem. Soc. 1955, 1996; *M. Oki, W. Funakoski, A. Nakamura*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 828 (1971); *J. J. Looker*, J. Org. Chem. 31, 2973 (1966).
 [4] a) *M. Mousseron, R. Jacquier*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1950, 698; b) *J. Gasteiger, C. Herzig*, J. Chem. Res. (S) 1981, 113; (M) 1981, 1101.
 [5] *M. Mousseron, R. Jacquier, A. Fontaine*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1952, 767.
 [6] *M. Mousseron und R. Jacquier* (Bull. Soc. Chim. Fr. 1950, 698) erhielten aus (3) als Produkte (5) und (6). Nach unseren Untersuchungen entsteht hingegen aus (3) nur (4). Wahrscheinlich war bei diesen Autoren (3) bereits zu (1) umgelagert.
 [7] *J. Gasteiger, C. Herzig*, Tetrahedron Lett. 1980, 2687.

Stereochemie der Ozonolyse von Alkenen: Ozonid- contra Carboxyloxid-Kontrolle

Von Dieter Cremer^[*]

Die Umsetzung von Ozon mit Alkenen in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln verläuft überwiegend nach dem von Criegee^[1] vorgeschlagenen Dreistufenmechanismus: (a) Bildung von Primärozonid (1), (b) Zerfall von (1) zu Aldehyd (2) und Carboxyloxid (3), (c) Rekombination der Zerfallsprodukte zum eigentlichen Ozonid (4).



Von besonderem Interesse ist der Reaktionsschritt (b), dessen Energetik und Stereochemie wegen der Instabilität von (1) und (3) bisher nicht untersucht werden konnten. Während sich (1) und (4) in jeweils stark exothermer Reaktion bilden, hängt das Vorzeichen der Reaktionsenergie von (b) von den Substituenten an der Alkendoppelbindung ab. ab-initio-Rechnungen (Tabelle 1) zeigen, daß Schritt

Tabelle 1. ab-initio-Reaktionsenergien in kcal/mol berechnet für die Ozonolyse von Alkenen [a].

Reaktions-schritt	Ethen	Propen	2-Buten	
			trans	cis
(a)	-49.2	-50.5	-50.7	-51.2
(b)	13.7	6.4 [b]	1.2	-0.2
(c)	-63.1	-58.3	-55.9	-55.1
(a+b+c)	-98.6	-102.4	-105.3	-106.5

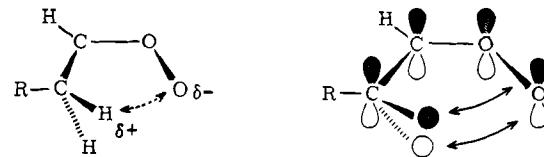
[a] Korrelationskorrigeerte Rechnungen mit augmentierter 6-31G*-Basis nach dem Møller-Plesset-Störungsverfahren (2. Ordnung). Für die Stammverbindungen ergeben sich als absolute Energien: -224.87683 (Ozon), -78.29431 (Ethen), -303.24952 (1), -114.17494 (2), -189.05283 (3), -303.32834 Hartree (4). Die Alkyleffekte wurden nach der Hartree-Fock-Methode berechnet. [b] Berechnet für die Bildung von Methylcarboxyloxid und Formaldehyd. Die Bildung von Acetaldehyd und Carboxyloxid ist um 2.3 kcal/mol stärker endotherm.

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Cremer
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Greinstraße 4. D-5000 Köln 41

(b) bei der Ozonolyse von Ethen endotherm verläuft. Der endotherme Charakter von (b) nimmt beim Übergang zu Propen und 2-Buten ab; im Fall von 2,5-Dimethyl-3-hexen ist (b) deutlich exotherm^[2]. Die Änderung der Reaktionsenergie resultiert aus der unterschiedlichen Stabilisierung von (1), (2) und (3) durch Alkylgruppen^[3-5].

Berücksichtigt man, daß der Übergangszustand nach dem Hammond-Postulat^[6] bei endothermen Reaktionen durch das Produkt, bei exothermen Reaktionen jedoch durch das Edukt beeinflußt wird, so lassen sich für (b) zwei Fälle unterscheiden:

1) Bei niederen Alkenen (Ethen, Propen, 2-Buten) wird die Stereochemie von (b) weitgehend durch die elektronischen Eigenschaften des entstehenden Carboxyloxids bestimmt. Quantenchemische Rechnungen an Alkylcarboxyloxiden^[4] zeigen, daß trotz scheinbar ungünstiger Abstoßung die *syn*-Isomere 3-4 kcal/mol stabiler sind als die entsprechenden *anti*-Formen. Dies ist auf die Anziehung zwischen negativ geladenem Endsauerstoff und positiv geladenen H-Atomen des Alkylsubstituenten zurückzuführen. Bindende π -Wechselwirkungen durch den Raum (Bildung eines homoaromatischen 6 π -Systems) tragen ebenfalls zur Stabilisierung der *syn*-Form bei^[4].



Diese Effekte sollten auch im Übergangszustand von (b) eine Rolle spielen und – unabhängig von der Konfiguration von (1) – zur bevorzugten Bildung von *syn*-(3) führen.

2) Bei höheren Alkenen bestimmen die konformativen Eigenschaften des Primärozonids (1) die Stereochemie von (b). Es können die von Bailey et al.^[7] und Kuczkowski et al.^[8] aufgestellten Regeln angewendet werden. Danach zerfällt *cis*-(1) vorzugsweise zu *anti*-(3), *trans*-(1) vorzugsweise zu *syn*-(3).

Über die Stereochemie der Schritte (a) und (c) läßt sich nach experimentellen^[1,6,7] und theoretischen Befunden^[2] folgendes aussagen: Die Bildung von (1) verläuft stereospezifisch unter Erhaltung der Alkenkonfiguration. Das Ozonid (4) wird dagegen stereoselektiv gebildet, wobei *syn*-(3) vorzugsweise in *trans*-(4), *anti*-(3) dagegen vorzugsweise in *cis*-(4) eingebaut wird.

Der Anteil von *cis*- und *trans*-(4) im Produktgemisch der Ozonolyse wird somit maßgeblich durch die Stereochemie des Schritts (b) beeinflußt. Bei „Carboxyloxid-Kontrolle“ (Ozonolyse niederer Alkene) wird – unabhängig von der Konfiguration des Alkens – überwiegend *trans*-(4) gebildet^[9]. Bei „Ozonid-Kontrolle“ (Ozonolyse höherer Alkene) überträgt sich die *cis*(*trans*)-Konfiguration des Alkens weitgehend auf das Ozonid (4). Diese quantenchemischen Voraussagen erklären die außergewöhnliche Stereochemie der Ozonolyse niederer Alkene^[1].

Eingegangen am 27. Februar 1981 [Z 868]

- [1] R. Criegee, Angew. Chem. 87, 765 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 716 (1975); vgl. auch P. S. Bailey: Ozonation in Organic Chemistry, Vol. 1, Olefinic Compounds, Academic Press, New York 1978.
 [2] D. Cremer, J. Am. Chem. Soc. 103, 3619, 3627, 3633 (1981).
 [3] D. Cremer, J. Chem. Phys. 70, 1898, 1911, 1928 (1979).
 [4] D. Cremer, J. Am. Chem. Soc. 101, 7199 (1979).
 [5] Nach Hartree-Fock-Rechnungen mit augmentierter 6-31G*-Basis stabilisiert eine Methylgruppe Ethen um 3, das entsprechende Primärozonid (1)

- um 4.3, das Carbonyloxid (3) um 11.6, Formaldehyd um 9.3 und das Ozonid (4) um 6.8 kcal/mol.
- [6] G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 77, 334 (1955); vgl. auch A. R. Miller, ibid. 100, 1984 (1978).
- [7] L. Baild, J. A. Thompson, C. E. Hudson, P. S. Bailey, J. Am. Chem. Soc. 90, 1822 (1968); P. S. Bailey, T. M. Ferrell, ibid. 100, 899 (1978).

- [8] R. P. Lattimer, R. L. Kuczkowski, C. W. Gillies, J. Am. Chem. Soc. 96, 348 (1974).
- [9] Die Bildung von *cis*-Kreuzozonid (3,5-Dimethyl-1,2,4-trioxolan) bei der Ozonolyse von Propen [8] läßt sich auf diese Weise nicht erklären. Allerdings werden nur 4% Kreuzozonid beobachtet.

NEUE BÜCHER

Methoden der Analytischen Chemie. Band 2. Nachweis- und Bestimmungsmethoden. Teil 1. Von R. Bock. Verlag Chemie, Weinheim 1980. VIII, 362 S., geb. DM 64.00.

Zur Erinnerung: das Lehrbuch der Analytischen Chemie gibt es eigentlich noch nicht. Zahlreiche Autoren (insbesondere aus dem englischsprachigen Raum) haben sich mit unterschiedlichen Zielsetzungen und Schwerpunkten bemüht, dieses für unser Leben, die Wissenschaft und die Wirtschaft so bedeutende, in alle Disziplinen hineinreichende Gebiet darzustellen. Bei der Vielfalt der heute zur Verfügung stehenden Verfahren zur Gewinnung analytischer Daten lassen sie den Neuling oder Umsteiger nur allzu oft allein in einem Dickicht von analytischen Möglichkeiten, Arbeitsvorschriften und Geräten.

Hier können nur eine klare, systematische Gliederung des umfangreichen Stoffes und eine verständliche Beschreibung der den Verfahren zugrundeliegenden Prinzipien den Weg zu einem kompetenten und kritischen Durchblick bahnen.

Unter diesem Aspekt hat der Autor (erfahren in Industrie *und* Hochschule) bereits die „Aufschlußmethoden“ (1972) und die „Trennungsmethoden“ (Band 1)^[*] in hervorragender Weise bearbeitet. Im vorliegenden 1. Teil des 2. Bandes führt R. Bock nun systematisch durch alle die Nachweis- und Bestimmungsmethoden, die sich auf eine Messung elektromagnetischer Strahlung zurückführen lassen. (Der 2. Teil soll die Bestimmungsmethoden enthalten, die auf der Verwendung von elektrischen Meßgrößen, auf thermischen Effekten und Phasenänderungen, auf Wägung, Volumen- oder Druckmessung und auf chemischen Reaktionen beruhen.)

Zunächst werden die apparativen Möglichkeiten zur Erzeugung, zum Nachweis, zur Messung und zur spektralen Zerlegung elektromagnetischer Strahlung längs des gesamten analytisch genutzten Spektrums aufgeführt, von der γ - bis zur IR-Strahlung. Zahlreiche übersichtliche Skizzen, Tabellen und ausführliche Beschreibungen erläutern die Funktion der einzelnen Bauteile. Mit diesem instrumentellen Grundwissen ausgestattet wird der Leser nun mit allen analytischen Methoden vertraut gemacht, die im Prinzip auf der Messung einer Absorption beruhen (γ - und Röntgen-Absorption, AAS, UV/VIS-, IR-, NMR-, ESR- und optoakustische Spektrometrie und Mikrowellen-Absorption). Diesen folgen die Emissionsmethoden (γ - und Röntgen-Emission, Spektralanalyse, Flammenphotometrie, Atomfluoreszenz-, Fluoreszenz-, Phosphoreszenz-, Lumineszenzanalyse und IR-Emission) und die Methoden, die auf Streuung (Diffraction, Nephelometrie, Turbidimetrie, Raman-Spektrometrie) und Brechung, Drehung der Polarisationsebene und Reflexion von Licht beruhen.

Kapitelweise werden die einzelnen Verfahren und die dabei benutzten Geräte mit vielen zum Verständnis erforderlichen Details anschaulich dargestellt und ihre Anwendungsmöglichkeiten in der qualitativen und quantitativen

Analyse beschrieben. Schließlich umreißt der Autor nach einer Betrachtung der häufigsten Fehlerquellen und Störungen (nebst Vorschlägen zu deren Beseitigung) den Anwendungsbereich und die Bedeutung der jeweiligen Methode. Jedem Kapitel folgt eine thematisch sorgfältig aufgeschlüsselte Literaturauswahl, die neben Monographien eine Fülle gut zugänglicher Originalarbeiten umfaßt und so ein tieferes Eindringen in die Materie geradezu herausfordert.

Gezwungenermaßen auf diese Literaturhinweise zurückgreifen muß der Leser allerdings bei der Erarbeitung der Einleitung, des einzigen nicht recht befriedigenden Abschnittes in diesem Buch. Hier soll auf knapp 50 Seiten das Verständnis geweckt werden für so wesentliche Grundfragen der Analytischen Chemie wie Genauigkeit, Bewertung und Verbesserung von Analysenmethoden sowie für die elektronische Datenverarbeitung.

Der vom Autor selbst im Vorwort angesprochene Einwand gegen die gewählte Systematik, hier würden ja „chromatographische Detektoren außerhalb des Zusammenhangs mit den zugehörigen Säulen“ behandelt werden, wiegt gering (angesichts der Freude mancher Arbeitsgruppen an instrumentellen Kombinationen) gegenüber der hier geschaffenen Klarheit und Vollständigkeit.

„Der Bock“, wie die vorliegenden Bände bereits zusammenfassend genannt werden, hat beste Chancen, „das“ Lehrbuch der Analytischen Chemie zu werden.

Jürgen Auffarth [NB 544]

An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents.

Von G. H. Posner. J. Wiley & Sons, Chichester 1980. XVII, 140 S., geb. £ 12.50.

Das Thema der Monographie und der Name des Autors könnten zu Mißverständnissen Anlaß geben: Es handelt sich keineswegs um eine Übersicht nach Art der beiden Beiträge Posners, die in den „Organic Reactions“ (19, 1 (1972); 22, 253 (1975)) erschienen sind. In der Hauptsache ging es dem Autor jetzt darum zu zeigen, wie man eine organische Synthese plant und nach welchen Gesichtspunkten man abwägt, welcher von mehreren Lösungsmöglichkeiten der Vorzug gebührt. Der Leser nimmt teil an einem Lehrgang, der sich von Anfang bis Ende an praktischen Beispielen ausrichtet. Nacheinander werden rund 30 Synthesen von Geruchs- und Aromastoffen, Wuchsstoffen und Pheromonen, Alkaloiden und Zuckern, Phenolen und Lactonen, Sesquiterpenen, Prostaglandinen und Steroiden durchgenommen. Die Kupfer-Reagentien genießen, als Mittel zum Zweck, eine bevorzugte Rolle. Mitunter wird jedoch durchaus einmal auch zu einer anderen Organometall-Verbindung gegriffen, und oft erweist sich sogar ein ganz anderer Lösungsansatz als überlegen.

Die Beispiele sind sehr geschickt ausgewählt und sachkundig erläutert. Kleine Unsicherheiten scheinen bei ste-

[*] Vgl. Angew. Chem. 87, 293 (1975).