

sich, daß Tritium nur aus (*S*)-[2-³H]Succinat auf das Protein übertragen wurde. In den späteren Fraktionen entspricht das ³H/¹⁴C-Verhältnis demjenigen des Substrates.

Die Hauptmenge der radioaktiven Säuren wurde aus dem Dialysewasser mit Anionenaustauscher isoliert. Nach chromatographischer Trennung wurden die Bernsteinsäure- und Äpfelsäure-Proben (die primär gebildete Fumarsäure wurde von der kontaminierenden Fumarase weitgehend in L-Äpfelsäure umgewandelt, was aber die Radioaktivität, insbesondere das ³H/¹⁴C-Verhältnis, nicht verändern sollte) auf ihre Radioaktivität geprüft. Wie erwartet^[2b] sank bei der Dehydrierung mit Succinat-Dehydrogenase das ursprüngliche ³H/¹⁴C-Verhältnis auf etwa die Hälfte, und zwar unabhängig vom Chiralitätssinn der verwendeten

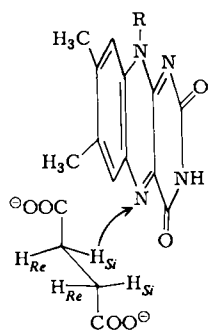


Fig. 2. Relative Lage von Substrat und Coenzym im aktiven Zentrum der Succinat-Dehydrogenase.

[³H]Bernsteinsäure. – Die sterischen Verhältnisse am aktiven Zentrum können demnach durch Fig. 2 dargestellt werden.

Eingegangen am 11. Dezember 1981 [Z 70]

- [1] T. T. Tchen, H. van Milligan, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4115.
- [2] a) J. Rétey, J. Seibl, D. Arigoni, J. W. Cornforth, G. Ryback, W. P. Zeylemaker, C. Veeger, *Eur. J. Biochem.* 14 (1970) 232; b) W. P. Zeylemaker, C. Veeger, F. Kunz, J. Rétey, D. Arigoni, *Chimia* 24 (1970) 33.
- [3] a) R. Spencer, J. Fisher, R. Laura, C. Walsh in T. P. Singer: *Flavins and Flavoproteins*, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 349; b) S. Grossman, J. Goldenberg, F. B. Kearney, G. Oestreicher, T. P. Singer, *ibid.* S. 302.
- [4] F. Lingens, O. Oltmanns, A. Bacher, *Z. Naturforsch.* 22 (1967) 755.
- [5] T. P. Singer, V. Massey, E. B. Kearney, *Arch. Biochem. Biophys.* 69 (1957) 405.

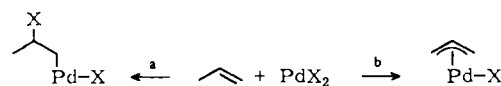
Oxidation mit Palladiumsalzen: Stereo- und regiospezifische Acetoxylierung von 4-Vinylcyclohexen-Derivaten**

Von Andreas Heumann, Marius Reglier und
Bernard Waegell*

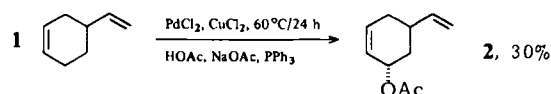
Die Pd-katalysierte Umsetzung von Alkenen kann unter direkter Addition von PdX₂ an die Doppelbindung (Weg a) oder unter Abstraktion eines zur Doppelbindung α-ständigen H-Atoms verlaufen (Weg b)^[1]. Bis jetzt^[2] ist noch unklar, welche Faktoren den Reaktionsweg bestimmen.

Bei der katalytischen Oxidation nicht-konjugierter mono- und bicyclischer Alkadiene wird ausschließlich Weg a beschritten^[3]. Wir berichten nun über die Oxidation verwandter Alkadiene wie 1 und 8, die unter ähnlichen Bedingungen (PdCl₂ als Katalysator in gepuffertem Eis-

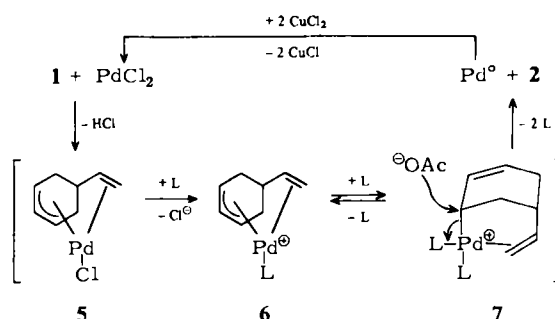
sig, wechselnde Mengen CuCl₂ oder CuCl₂-LiCl-O₂) nach Weg b reagieren, und zwar regioselektiv und zum Teil stereoselektiv.



4-Vinylcyclohexen 1 bildet unter diesen Bedingungen in Gegenwart von Triphenylphosphan (oder „diphos“) im Überschuß das allylische Acetat 2, dessen Struktur durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie durch Umwandlung in den ungesättigten und den gesättigten Alkohol gesichert ist [2, ¹H-NMR: δ = 1.4–2.6 (m, 5 H), 2.05 (s, 3 H, OAc), 4.95, 5.04, 5.12 (m, m, m, 2 H), 5.25 (m, 1 H, CHO-Ac), 5.6–6.1 (m, 3 H)].

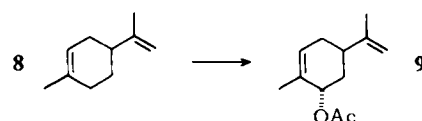


Die Bildung des *trans*-Isomers 2 und die hohe Regioselektivität lassen sich durch einen homogenkatalytischen Mechanismus erklären. Das entstehende Palladium(0) wird von CuCl₂ reoxidiert.



Die Frage, warum die Oxidation von 1 ein allylisches Endprodukt ergibt (Weg b), ist schwierig zu beantworten. Wie Modelle zeigen, scheint der Reaktionsablauf außer von sterischen Effekten (Nähe des zu abstrahierenden H-Atoms zum Metall im intermediären PdCl₂-1-Komplex) auch von stereoelektronischen Effekten bestimmt zu werden. Daß das *trans*-Isomer 2 entsteht, ist verständlich: Der bessere Ligand Triphenylphosphan, im Überschuß vorhanden, blockiert das Metallzentrum in 7, so daß der schlechtere Ligand Acetat nur von „außen“ angreifen kann^[6].

Wie aus dem mechanistischen Schema ersichtlich, ist die Vinylgruppe in 1 entscheidend für den sterischen Verlauf der Reaktion, obwohl zur Stabilisierung der Zwischenstufen 6 oder 7 zusätzlich Phosphanliganden notwendig zu sein scheinen. Bei Erhöhung der Nucleophilie der Vinylgruppe, beispielsweise durch eine Methylgruppe, sollte die katalytische Acetoxylierung auch in Abwesenheit von Phosphanen gelingen. In der Tat reagiert Limonen 8 ohne Phosphan bei 25 °C in 72 h stereospezifisch zu α-Carvylacetat 9 (Ausb. 63%).



In 1,4-Dimethyl-4-vinylcyclohexen, einem Isomer des Limonens, ist die Acetoxylierung weniger selektiv: Es wer-

[*] Dr. A. Heumann, Dr. M. Reglier, Prof. Dr. B. Waegell
Laboratoire de Stéréochimie, associé au CNRS (LA 109)
Université d'Aix-Marseille
Centre de St-Jérôme, F-13013 Marseille (Frankreich)

[**] Wir danken der Fa. Hüls (Marl) für 4-Vinylcyclohexen und der Fa. Shell-Chimie (Fos) für 1,4-Dimethyl-4-vinylcyclohexen.

den beide isomeren Acetate in etwa gleichen Anteilen gebildet.

Eingegangen am 21. Oktober 1981,
in veränderter Fassung am 5. März 1982 [Z 69]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 922–928

[1] Übersichten: P. M. Henry: *Palladium Catalysed Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, New York 1980; J. Tsuji: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin 1980.

[2] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* 11 (1980) 453; theoretische Behandlung vgl. S. Sakaki, M. Nishikawa, A. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4062.
[3] A. Heumann, B. Waegell, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 277; A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell, *Angew. Chem.* 91 (1979) 924, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 866, 867.
[6] a) B. M. Trost, *Tetrahedron* 33 (1977) 2615; B. M. Trost, T. R. Verhoeven, J. M. Fortunak, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2301; b) vgl. J. E. Backvall, R. E. Nordberg, E. E. Björkman, C. Moberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 943.

NEUE BÜCHER

An Introduction to Chemical Equilibrium and Kinetics. Von L. Meites. Pergamon Press, Oxford 1981, XIII, 549 S., geb. £ 8.95.

Das vorliegende Buch ist für die neuartige Chemie-Anfängerausbildung am Clarkson College of Technology verfaßt. Diese Ausbildung besteht im 1. Semester aus einer Vorlesung über Struktur und Bindung, im 2. Semester aus einer Vorlesung nach diesem Buch; beide werden von einem einjährigen „integrierten“ Praktikum begleitet. Das Buch ist in folgende Kapitel gegliedert: Chemische Thermodynamik und Gleichgewicht, Chemische Kinetik, Gleichgewichte von Nichtelektrolyten, Löslichkeit ionischer Verbindungen, Säure-Base-Gleichgewicht, Komplex-Reaktionen, Redox-Prozesse, Chemische Analytik und Stöchiometrie, Fällungen, Titrationskurven, Fehler bei Messungen, Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten, Potentiometrie, Spektroskopie. Von Inhalten klassischer chemischer Vorlesungen ist so gut wie nichts übrig geblieben.

Als Physikochemiker habe ich dieses Buch mit einem lachenden und einem weinenden Auge gelesen. Das lachende Auge: Noch zu meiner Assistentenzeit verkündete ein weltbekannter Organiker den Studenten: „Physikalische Chemie braucht ein Chemiker nicht“. Das weinende Auge: Im vorliegenden Text werden physikalisch-chemische Grundlagen als „black box“ eingeführt. Die Thermodynamik wird auf 23 Seiten behandelt, die Freie Energie auf einer einzigen Seite. Bereits bisher meinten Chemiestudenten, die chemischen Praktika nicht wegen physikochemischer Vorlesungen unterbrechen zu müssen – wenn sie Meites Buch ernstnehmen, dürfte sich dieser Trend noch verstärken. Ich kann mir nicht vorstellen, daß ein Studium in diesem oberflächlichen Stil zu wissenschaftlich kreativen Chemikern führt. Das Buch ist wohl mit dem sehr unterschiedlichen Niveau US-amerikanischer Hochschulen zu erklären, die nicht alle beabsichtigen, Forschungsnachwuchs auszubilden.

Das Buch kann empfohlen werden für Physikochemiker, um illustrative Beispiele zu suchen; für Dozenten von Fortgeschrittenen-Vorlesungen über Anorganische oder Organische Chemie, um Brücken zur Physikalischen Chemie zu bauen; für Studenten vor dem Diplomexamen, um Inhalte physikochemischer und anderer chemischer Vorlesungen zu integrieren.

Für Anfänger können wir das Buch nicht empfehlen. Wollte man Anfänger-Vorlesungen nach diesem Stil abhalten, müßte das Studium reformiert werden, so daß es mit der physikalisch-chemischen Ausbildung anfinke. Voraussetzung dafür wären aber erhebliche mathematische Kenntnisse, die bereits in Schulleistungskursen und/oder Vorseminestern erworben werden müßten. – Das Buch sollte uns alle anregen, über neue Wege der zukünftigen Chemikerausbildung nachzudenken.

W. A. P. Luck [NB 557]

Molecular Shapes – Theoretical Models of Inorganic Stereochemistry. Von J. K. Burdett. J. Wiley & Sons, Chichester 1980. X, 287 S., geb. £ 15.75.

Qualitativen, übergreifenden Konzepten zum theoretischen Verständnis und zur Systematisierung der Struktur und Stereochemie von Molekülen kommt neben der Weiterentwicklung „exakter“ quantenchemischer Rechenverfahren sicherlich gleichwertige Bedeutung zu. Die Woodward-Hoffmann-Regeln mit all ihren Folgen für die Entwicklung und gegenseitige Befruchtung von organischer und theoretischer Chemie legen hierfür ein beredtes Zeugnis ab.

Burdetts interessantes Büchlein sucht angesichts der explosionsartig wachsenden Zahl von Strukturbestimmungen und Strukturtypen dem Leser einen Überblick über die wichtigsten qualitativen und halbquantitativen theoretischen Konzepte zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse und der Stereochemie anorganischer und metallorganischer Moleküle zu vermitteln. Dabei wendet sich der Autor nicht an den Spezialisten, also den Theoretiker oder Strukturchemiker, für den das Buch als nützliche Zusammenschau dienen kann, sondern es ist von Intention und Inhalt her vor allem für den Experimentalchemiker, den Lehrenden und den fortgeschrittenen Studenten gedacht. Eingedenk der Notwendigkeit „einfacher“ Theorien auf der Grundlage qualitativer MO-Konzepte und gestützt auf möglichst methodenunabhängige störungstheoretische und symmetriebedingte Argumente gibt Burdett einen im Gesamteindruck gelungenen Überblick, ohne jedoch der Gefahr der Kritiklosigkeit gegenüber Anwendungsbreite und Aussagekraft der verschiedenen einfachen theoretischen Ansätze zu erliegen. Beim Leser wird nur wenig allgemeintheoretisches Grundwissen vorausgesetzt, der Stoff wird an vielfältigen Beispielen dargelegt.

Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Störungstheorie und der MO-Theorie (Besprechung einfacher MO-Näherungsverfahren) sowie des Angular-Overlap-Modells (das dem Autor besonders am Herzen liegt) werden im ersten Hauptteil des Buches (Kapitel 3–7) strukturtheoretische Modellvorstellungen für Hauptgruppenmoleküle AY_n abgehandelt. Nach der Besprechung des VSEPR-(Valence Shell Electron Pair Repulsion-)Modells und der vertrauten VB-Beschreibung von Molekülgeometrien mit gerichteten Hybridorbitalen werden stereochemische Aussagen auf der Basis qualitativer Einelektronen-MOs und von Walsh-Diagrammen entwickelt. Dieses Kapitel ist wohl bewußt relativ kurz gehalten, da sich im kürzlich erschienenen Buch von Gimarc eine sehr ausführliche Abhandlung dieser Thematik befindet. Nach einer recht ausführlichen und klaren Besprechung des Jahn-Teller-Effektes erster und zweiter Ordnung auf die Geometrie von Molekülen schließt sich ein Kapitel an, das anhand des Angular-Overlap-Modells mit der einfachen semiquantitativen Ableitung von Molekülstrukturen vertraut macht.