

Ozonation in Organic Chemistry. Vol. 2: Nonolefinic Compounds. Von P. S. Bailey. Academic Press, New York 1982. XX, 497 S., geb. \$ 28.50.

„The saga of the many-faceted, many-splendored reactions of ozone with organic groupings is the purpose of this volume“. Vier Jahre nach Band 1^[*], der die Ozonolyse von Olefinen behandelte, legt der Autor den stattlichen Band 2 vor, der mit 1249 Zitaten die Literatur bis 1980 erfaßt.

Auf ein kleines Kapitel mit der noch unerentwickelten Ozonolyse der CC-Dreifachbindung – sie ist 10⁴mal langsamer als diejenige gleich substituierter Doppelbindungen – folgen vier Kapitel, die sich mit Arenen befassen. Dabei wird sorgfältig zwischen „bond attack“ (O_3 als 1,3-Dipol) und „atom attack“ (elektrophiler Angriff) unterschieden. Die Berechtigung, den Criegee-Mechanismus der Olefin-Ozonisation auf die Arene zu übertragen, ergibt sich unter anderem aus den Abspaltungreaktionen der Carbonyl-oxid-Zwischenstufe mit Methanol oder Essigsäure; diesen Reaktionen kommt heute präparative Bedeutung zur Herstellung von Dialdehyden aus anellierten Arenen zu.

Der Einwirkung von Ozon auf Nucleophile (Amine, Phosphite, Thioether und Polysulfide) gilt ein umfangreiches Kapitel. Über das gleiche O_3 -Primäraddukt scheint es dabei zur Oxidation der Seitenkette sowie unter O_2 -Ablösung zur Oxidbildung am nucleophilen Zentrum zu kommen.

Langsamer als mit π -Systemen reagiert Ozon mit CH- und CH_2 -Gruppen, die zu *tert*-Alkohol- bzw. Ketogruppen oxidiert werden. Den einleitenden Schritt dieser wichtigen Methode (235 Zitate) sieht man heute in einer 1,3-dipolaren CH-Insertion mit partieller Carboniumladung im Übergangszustand; im supersauren Medium schreibt man diese Insertion der Spezies $HO \ddot{+}$ zu.

Zu den Fortschritten in der Ausführung der Ozonisation zählt die für analytische Zwecke wichtige Messung der O_2 -Freisetzung bei Verwendung von Stickstoff als Trägergas. Dabei wird das an Silicagel bei –78°C adsorbierte Ozon mit N_2 ausgetrieben. Auch die „Trockenozonolyse“ an Silicagel wird in steigendem Maß benutzt. Der Autor plädiert mit Recht, daß die meisten Synthetiker zu wenig der Vorteile des Ozons als Reagens gewahr sind.

Bewußt kurz gehalten sind die Abschnitte über Abwasser-Reinigung mit Ozon und die Kontroverse um die Ozonschicht der Stratosphäre.

Das abschließende Kapitel „Ozonation of Olefins Revisited“ bietet mit 120 Zitaten die Fortschritte der letzten vier Jahre seit Erscheinen von Band 1. Unter anderem beeindruckt den Rezensenten, daß man ein Ozonid als Naturstoff aus einem Farn isoliert hat, aber auch, daß man bei tiefer Temperatur Dioxirane, das sind die cyclischen Isomere der Carbonyl-oxide, nachgewiesen hat. Die Karte, daß die Quantenchemiker diese Spezies vorausgesagt haben, sticht nicht recht; nach allen MO- und VB-Rechnungen außer den anspruchsvollsten sollte auch O_3 die cyclische Struktur zukommen.

Da Ozon an der Smog-Bildung beteiligt ist, lag die Gasphasen-Ozonolyse vorwiegend in der Hand von Gaskinetikern und Ökologen. Die befremdende Auffassung, daß O_3 mit Alkenen in der Gasphase fundamental anders reagiert als in Lösung, ist im Aussterben begriffen. Die einleitende 1,3-dipolare Cycloaddition sowie die anschließende 1,3-di-

polare Cycloreversion scheinen in der Gasphase und in Lösung gleich abzulaufen. Erst die Rekombination von Carbonyl-oxid und Carbonylverbindung zum Ozonid wird in der Gasphase von unimolekularen Veränderungen des Carbonyl-oxids abgelöst.

An einer hohen Ansprüchen genügenden Monographie herumzunögeln, kommt „Beckmesserei“ nahe. Der Druck, die Fehlerarmut und die Qualität der Formelillustrationen verdienen Lob. Die Aussagekraft der Formelblöcke hätte sich ohne Mehraufwand durch Angabe von Temperatur und Ausbeuten auf den Reaktionspfeilen steigern lassen. Die „diradikalischen Strukturen“ in der Sprache der Quantenchemiker werden von Organikern zuweilen fälschlich mit der Reaktivität in Zusammenhang gebracht. Die Vermutung auf S. 31, daß das Carbonyl-oxid in der Gasphase als Diradikal und nicht als Zwitterion auftritt, ist nicht wörtlich zu nehmen.

Jeder, der sich mit Ozonolyse befaßt, wird in diesem glänzenden Standardwerk, geschrieben von einem der ersten Experten, Aufklärung und Information finden.

Rolf Huisgen [NB 616]

Institut für Organische Chemie
der Universität München

Encyclopaedia of the Terpenoids. Band 1: A–H, Band 2: I–Z. Von J. S. Glasby. John Wiley, Chichester 1982. 2646 S., geb. £ 250.00.

Das riesige Gebiet der natürlich vorkommenden Terpen-Derivate systematisch zu erfassen, ist zweifellos eine sehr nützliche und dringende Aufgabe, zumal das Werk von Devon und Scott nur die Literatur bis 1971 referiert.

Die jetzt vorliegende, umfangreiche Zusammenstellung berücksichtigt leider nur die Literatur bis Ende 1979, umfaßt jedoch bereits mehr als 10000 Verbindungen. Man kann jedoch fragen, ob alle aufgeführten Substanzen hierher gehören, da z. B. eine Verbindung wie Thelepin aufgenommen worden ist, bei der es sich wohl kaum um ein Terpenoid handelt. (Thelepin ist 3',5',7-Brom-5-hydroxymethylspiro[benzofuran-2(3H),1'-cyclohexa-2',5'-dien]-4'-on.) Weiterhin sind die Indolalkaloide als Terpenoide angesehen worden, was aufgrund ihrer Biogenese aus Loganin vielleicht noch zu rechtfertigen ist, obwohl es nicht sehr sinnvoll erscheint. Auch die Aufnahme von Substanzen, deren Struktur völlig ungeklärt ist, erscheint wenig sinnvoll.

Sehr anschaulich sind die Formeln gestaltet, wobei auch die Stereochemie sorgfältig berücksichtigt worden ist. Bei allen Substanzen finden sich Literaturangaben sowie Hinweise über spektroskopische und sonstige Daten. Soweit vorhanden, sind auch die Schmelzpunkte und die Drehwerte angegeben. Auch wird stets die Pflanze aufgeführt, aus der die betreffende Substanz isoliert worden ist. Hier wäre vielleicht als Ergänzung nützlich gewesen, auch die Pflanzenfamilie anzugeben.

Problematisch ist die Anordnung des Werkes. Man hat sich dazu entschlossen, alle Substanzen, ohne Rücksicht auf ihre Zugehörigkeit zu bestimmten Verbindungsgruppen, alphabetisch geordnet aufzuführen. Das führt zum einen dazu, daß Probleme bei den zahlreichen Terpenen entstehen, die keinen Trivialnamen haben, und zum anderen kann man so nur sehr schwierig nach Substanzen suchen, deren Trivialnamen man nicht weiß, obwohl es ein Formelregister gibt. Da es sicher sehr häufig vorkommt, daß man wissen möchte, ob eine bestimmte Substanz bereits

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 91 (1979) 523.