

270. Jerrold Meinwald: Notiz zur Anwendung der Markownikoffschen Regel auf den Verlauf der Ozonisierung

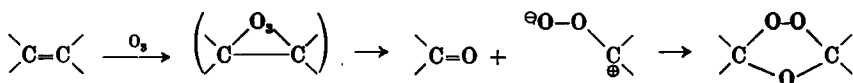
[Aus dem Department of Chemistry der Cornell University, Ithaca/New York, U.S.A.]

(Eingegangen am 27. August 1955)

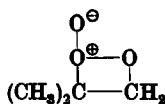
Der von Criegee vorgeschlagene Mechanismus der Ozonidbildung ist mit den Befunden von Wibaut über den elektrophilen Charakter des Ozons und mit den Forderungen der Markownikoffschen Regel vereinbar.

Die Bildung von Ozoniden aus Olefinen ist in den letzten Jahren vor allem auf Grund der Arbeiten von Criegee, Wibaut und ihren Mitarbeitern viel verständlicher geworden. Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Untersuchungen dieser beiden Arbeitsgruppen lassen sich in folgenden Thesen zusammenfassen:

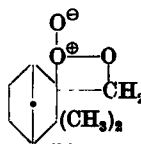
1. Die Ozonidbildung verlangt ionische Zwischenprodukte, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Polarität des Lösungsmittels zunimmt¹⁾.
2. Ozon wirkt als elektrophiles Reagens, da die Ozonisierungsgeschwindigkeit durch Anwesenheit elektronenspendender Gruppen im Substrat und durch Zufügen einer Lewis-Säure als Katalysator ansteigt^{1, 2)}.
3. Mindestens die Bildung stabiler Ozonide verläuft in drei Stufen: Bildung eines unbeständigen Addukts, Spaltung dieses Addukts in eine Carbonylverbindung und ein sehr reaktionsfähiges Bruchstück und schließlich die Vereinigung dieser Bruchstücke zu dem isolierbaren Ozonid³⁾:



Ein ernstes Hindernis zur Annahme der Vorstellung von Ozon als elektrophilem Reagens ist aber die scheinbare Verletzung der Markownikoff-Regel, die man findet, wenn man Ozon an unsymmetrische Olefine anlagert. Um das Verhalten von z.B. Isobutylen und Camphen bei der Ozonisierung zu verstehen, ist man nämlich gezwungen, die instabilen Molozonide I und II



I



II

anzunehmen^{3, 4)}. Zur Bildung dieser Molozonide aber schien eine anti-Markownikoff-Addition stattgefunden zu haben, bei der das mittlere, positive Sauerstoffatom des Ozons an das höher substituierte C-Atom des Olefins ge-

¹⁾ F. L. J. Sixma, H. Boer u. J. P. Wibaut, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **70**, 1005 [1951].

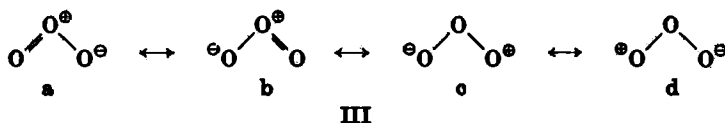
²⁾ J. P. Wibaut u. F. L. J. Sixma, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **71**, 761 [1952].

³⁾ R. Criegee, G. Blust u. H. Zinke, *Chem. Ber.* **87**, 766 [1954].

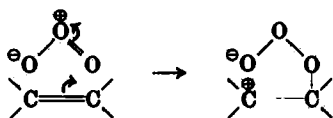
⁴⁾ P. S. Bailey, *Chem. Ber.* **88**, 795 [1955].

treten wäre⁴⁾. Es ist der Zweck der vorliegenden Notiz zu zeigen, daß die Bildung der Zwischenprodukte I und II tatsächlich in vollem Einklang mit der Markownikoff-Regel steht und daß daher kein Widerspruch zwischen dem Verhalten von Ozon als elektrophilem Reagens und der Richtung der Addition an unsymmetrische Olefine besteht.

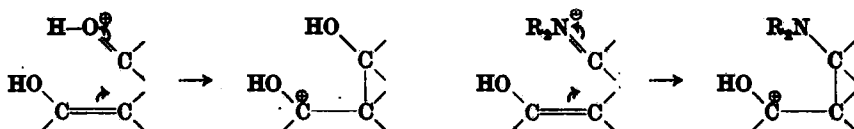
Zunächst sei daran erinnert, daß Ozon ein Resonanz-Hybrid entsprechend der Formel III ist, zu dem die beiden kanonischen Strukturen IIIa und b am meisten beitragen⁵⁾.



Der entscheidende Punkt ist nun die Feststellung, daß dieser Hybrid nur an einem endständigen Sauerstoffatom elektrophilen Charakter zeigen kann, da das zentrale O-Atom in allen Grenzformeln ein vollständiges Oktett besitzt. Der erste Schritt bei der Addition an ein Olefin muß daher folgendermaßen verlaufen:



Der Verlauf ist ähnlich demjenigen bei manchen andern organischen Reaktionen, z. B. der säurekatalysierten Aldolkondensation⁶⁾ und der Mannich-Reaktion⁷⁾:



Wenn man nun die Addition von Ozon an Isobutylen (unter Beachtung der Markownikoff-Regel, d.h. unter Bildung des stabileren tertiären Carbonium-Ions IV) analog zu obigen Beispielen formuliert, kommt man zwangsläufig zu dem verlangten Molozonid I.

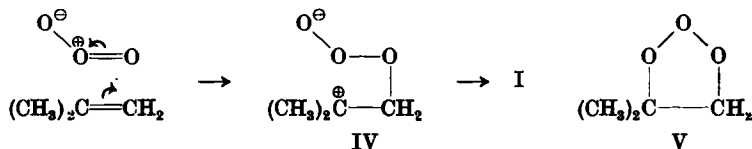
Andere Olefine würden sich entsprechend verhalten.

⁵⁾ Diese Elektronenstruktur sowie die wahren Atomabstände und die Größe des Winkels am mittleren O-Atom wurden kürzlich von R. Trambarulo, S. N. Ghosh, C. A. Burrus jr. u. W. Gordy, *J. chem. Physics* **21**, 851 [1953], ermittelt.

⁶⁾ C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1953, Seite 684.

⁷⁾ Dieser Mechanismus der Mannich-Reaktion findet eine starke Stütze durch die Arbeit von E. Alexander u. E. Underhill (*J. Amer. chem. Soc.* **71**, 4014 [1949]). Obwohl die Beteiligung eines Enol-Zwischenprodukts von G. F. Grillot u. R. I. Bashford jr. (ebenda **73**, 5598 [1951]) bestritten wurde, konnte inzwischen gezeigt werden, daß die von diesen Autoren studierte Reaktion gar keine Mannich-Reaktion war (*J. Meinwald u. F. B. Hutto jr.*, ebenda **75**, 485 [1953]) und daß daher der Alexander-Mechanismus noch immer brauchbar erscheint.

Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Ozonspaltung und der Elektronentheorie kann man auch erreichen, wenn man an Stelle eines Vier-ring-Molozonids ein Zwischenprodukt mit einem fünfgliedrigen Ring fordert



(im Falle von Isobutylen V statt I). Die Stabilisierung des Zwitterions IV zu V erscheint eigentlich wahrscheinlicher als die zu I, und die Frage nach der „Richtung“ der Ozonaddition verliert in diesem Falle ihren Sinn. Leider ist eine experimentelle Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten schwierig. Unter diesen Umständen ist aber vielleicht die Feststellung nützlich, daß die von Criegee entwickelten Vorstellungen über die Ozonisierung auf jeden Fall nicht in Widerspruch zu den Ergebnissen der Wibautschen Arbeiten oder zur Markownikoffschen Regel stehen.

271. Eugen Müller, Dorla Fries, Horst Metzger: Über Nitrosoverbindungen, IV. Mitteil.¹⁾: Herstellung und Umwandlung weiterer cycloaliphatischer sek. Nitroso- und geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Tübingen]
(Eingegangen am 7. September 1955)

Durch Oxydation der betr. *N*-Cycloalkyl-hydroxylamine erhält man Bis-[nitroso-cycloheptan], Bis-[nitroso-cyclooctan] und Bis-[1-nitroso-2-methyl-cyclohexan], die durch Erwärmen oder durch Behandeln mit Chlorwasserstoff oder oberflächenaktiven Substanzen praktisch quantitativ in die isomeren Ketoxime übergehen.

1-Chlor-1-nitroso-cyclopentan-, -cycloheptan- und -cyclooctan- sowie die Reduktion solcher alicyclischer Chlor-nitroso-Verbindungen zu Oximen mit verschiedenen Reduktionsmitteln werden beschrieben. Auf der Bildung von geminalen Chlor-nitroso-Verbindungen läßt sich ein Farbstest für Oxime aufbauen. Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

1. Bis-nitroso-Verbindungen

Seit der Entdeckung der *C*-Nitroso-Verbindungen durch A. v. Baeyer²⁾ und V. Meyer³⁾ wurden neben einer großen Anzahl *tert.* aliphatischer und aromatischer Nitrosoverbindungen bis vor kurzem nur solche *prim.* und *sek.* Nitrosoverbindungen beschrieben, die außer der Nitrosogruppe noch negativierende Reste (Phenyl-, Chlor-, Nitro-Gruppen u. a. m.) tragen. Erst in jüng-

¹⁾ III. Mitteil.: Eugen Müller u. H. Metzger, Chem. Ber. 88, 165 [1955]; H. Metzger, Dissertat., Tübingen 1954.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1638 [1874].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 175, 88 [1875]; V. Meyer u. J. Locher, Liebigs Ann. Chem. 180, 133 [1876].