

Kettensprengung eintritt. Man erhält COF_2 und, durch Radikalkombination, teilweise und vollständig fluorierte Alkane. Chloralkane, besonders 1,2-Dichlorpropan, lassen sich durch Fluor in der Gasphase in Chlorperfluoralkane überführen. Jedoch deutet auch hier das Auftreten von höher chlorierten Produkten auf eine intermediaire Chlorabspaltung und -wiederanlagerung.

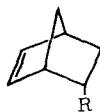
Entscheidend für den Erfolg der elektrochemischen Fluorierung ist die Löslichkeit oder seine Verteilung der Ausgangsstanz in Fluorwasserstoff. Gasförmige Alkane lassen sich beim Einblasen in den Elektrolyten perfluorieren. Die Carboxylgruppe in Säurefluoriden bewirkt eine zur Perfluorierung mit guter Ausbeute ausreichende Löslichkeit in Fluorwasserstoff. Chloralkane sind in Fluorwasserstoff weitgehend unlöslich. Ihre Elektrofluorierung in Suspension führt zum Auftreten einer Reihe nur teilweise fluorierter Verbindungen, da diese bereits vor einer Perfluorierung (unter Erhaltung des Chlorsubstituenten) durch die Elektrolyse gase aus dem Reaktionsgemisch getragen werden.

76

Zur optischen Induktion bei Sechsring-Cycloadditionen

J. Sauer und J. Kredel, München

Die optische Induktion bei Sechsring-Cycloadditionen wurde an den Systemen Cyclopentadien (1) und Acrylsäure- oder Fumarsäure-(γ -)mentylester (2) bzw. (3) untersucht. (1) und (2) liefern in verschiedenen Lösungsmitteln (Triäthylamin, Dioxan, 1,2-Dimethoxyäthan, Aceton, Methylenchlorid, Methanol) Gemische der isomeren Diels-Alder-Addukte (4a) und (5a), die mit LiAlH_4 zu (4b) bzw. (5b) reduziert werden. Das Verhältnis (4a):(5a) ist entsprechend der Berson-Skala lösungsmittelabhängig. Abnehmende Temperatur und steigende Polarität des Lösungsmittels begünstigen die Bildung von (4a). Bei -70°C entstehen aus (1) und (2) oder aus (1) und Acrylsäuremethylester in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Methylenchlorid in hoher Ausbeute praktisch reines (4a) bzw. (4c) neben 1 % der exo-Isomeren (5a) bzw. (5c) [1]. Die Verbindungen (4b) und (5b) fallen bei 35°C in etwa 8-proz. bzw. 2- bis 6-proz. (Lösungsmittelabhängig!) optischer Reinheit an. Mit fallender Temperatur und in Gegenwart von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ steigt die optische Ausbeute für (4b) bis etwa 70 %; die Menge des Katalysators hat auf das Ausmaß der optischen Induktion keinen Einfluß. In allen untersuchten Fällen entstanden bei reduktiver Aufarbeitung (+)-(4b) bzw. (+)-(5b); eine absolute Konfigurationszuordnung konnte durchgeführt werden.

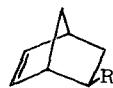


(4a): R = CO_2 -Methyl

(b): R = CH_2OH

(c): R = CO_2CH_3

(d): R = CO_2H

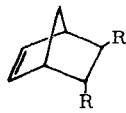


(5a): R = CO_2 -Methyl

(b): R = CH_2OH

(c): R = CO_2CH_3

(d): R = CO_2H



(6a): R = CO_2 -Methyl

(b): R = CH_2OH

(c): R = CO_2H

(d): R = CO_2CH_3



(7a): R = J; $R^1 = \text{CO}_2\text{H}$

(b): R = J; $R^1 = \text{CO}_3\text{-t-C}_4\text{H}_9$

(c): R = H; $R^1 = \text{CO}_2\text{H}$

(d): R = CO_2CH_3

[1] Andere Lewis-Säuren wirken analog ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, SnCl_4 , TiCl_4).

Im System (1) + (3) ist der Drehsinn des aus (6a) durch Reduktion erhaltenen Biscarbinols (6b) vom Lösungsmittel abhängig, in dem die Dien-Addition durchgeführt wird. In Methylenchlorid entsteht die linksdrehende Form von (6b), in Aceton, Dioxan sowie in Methylenchlorid in Gegenwart von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ das rechtsdrehende Enantiomere. Das Ausmaß der optischen Induktion ist geringer als bei der Umsetzung von (1) mit (2) und erreicht bei -70°C in Methylenchlorid maximal 45 %. (1 Mol-Äquiv. $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Eine absolute Konfigurationsbestimmung der durch Racemat-Trennung erhaltenen reinen Enantiomeren von (6c) und der sich daraus ableitenden reinen optisch aktiven Verbindungen (6b), (6d), (7a) und (7c) gelang auf chemischem Weg nicht [2].

[2] Anmerkung bei der Korrektur: Das linksdrehende Enantiomere von (6c) gehört der gleichen Konfigurationsreihe an wie die linksdrehende Form der Verbindung (4d), deren absolute Konfiguration bekannt ist.

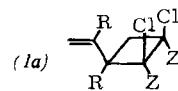
77

Chemie und Stereochemie der Photocycloaddukte von Dichlormaleinsäureimid und -anhydrid an acyclische 1,3-Diene

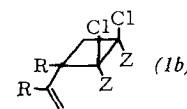
H.-D. Scharf und F. Korte, Birlinghoven

Dichlormaleinsäureimid und -anhydrid reagieren beim Erhitzen mit 1,3-Dienen in einer Diels-Alder-Reaktion zu 1,2-Dichlor-1,2,3,6-tetrahydropthalsäurederivaten. Die gleichen Partner reagieren jedoch bei Belichtung ausschließlich unter 1,2-Cycloaddition zu 3-Alkenyl-1,2-dichlorcyclobutan-1,2-dicarbonsäurederivaten (1).

Bei der Enthalogenierung von (1a) oder (1b), Z = CO_2CH_3 , mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{DMF}$ bei 80°C sollten sich die 3-Alkenyl-cyclobuten-1,2-dicarbonsäureester bilden oder durch



R = H, CH_3 Z = CO_2R Z-Z = $\text{CO}-\text{O}-\text{CO}$, $\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}$



thermische Spaltung die 1,3,5-Hexatrien-2,3-dicarbonsäureester. Statt dessen tritt eine Umlagerung zu 4,5-disubstituierten 1,4-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäureestern ein. Diese neuartige Bildung von Diels-Alder-Produkten lässt sich auch an den Photoaddukten von cyclischen 1,3-Dienen demonstrieren.

78

Mechanismus der C-Nitrosierung des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln

Hermann Schmid, G. Muhr und P. Riedl, Wien (Österreich)

Die Kinetik der C-Nitrosierung des Phenols durch salpetrige Säure zu p-Nitrosophenol in wäßriger Lösung wurde durch Stoppen der Reaktion mit Natronlauge und durch Photometrieren der resultierenden Lösung bei der Wellenlänge maximaler Absorption des p-Nitrosophenols ermittelt. Störungen wurden dadurch ausgeschaltet, daß nur die Anfangsgeschwindigkeiten gemessen wurden. Die Geschwindigkeitsgleichung für die wäßrige Lösung konstanter Ionenstärke lautet:

$$v = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{HNO}_2]$$

(v = Reaktionsgeschwindigkeit)

Die eckig geklammerten Symbole sind die wirklichen Konzentrationen. Die Geschwindigkeit ist bei gleicher Ionenstärke von der Wasserstoffionenkonzentration zwischen 10^{-5} und 0,5 Mol/Liter unabhängig. Der Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten ist der Ionenstärke proportional.