

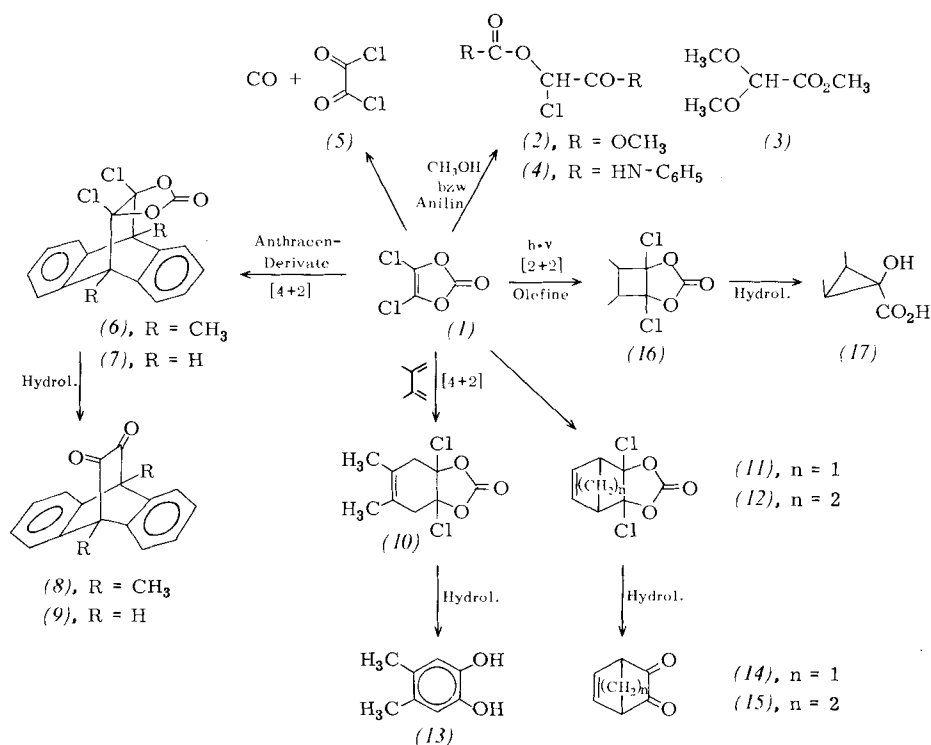
Edelgasverbindungen werden auch als Folge von Kernumwandlungen erhalten. So entstanden mehrere Xenonverbindungen durch β -Zerfall von Jodisotopen in Jodverbindungen, zum Beispiel Perjodat und Jodbenzol. Diese Verbindungen konnten auch durch Mößbauer-Spektroskopie nachgewiesen werden. Vermutlich führen auch Reaktionen in der Natur zu Edelgasverbindungen; so könnten zum Beispiel Xenonoxide durch Spontanspaltung in Uranerzen entstehen.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 28. Juni 1971 in Freiburg]
[VB 320]

Darstellung von Dichlorvinylencarbonat und Beispiele für seine Verwendbarkeit in der organischen Synthese

Von H.-D. Scharf^[*]

Die Behandlung von Tetrachloräthylencarbonat mit Zink führt zum Dichlorvinylencarbonat (1)^[1], das bei der Methanolyse zunächst in Methoxycarbonyl-chlorglykolsäuremethylester (2) und anschließend in das Dimethylacetyl des Glyoxylsäure-methylesters (3) überführt werden kann. Die Aminolyse mit Anilin ergibt α -(N-Phenylcarbamoyloxy)chloracetanilid (4) ein Produkt, das der ersten Stufe der Methanolyse entspricht^[2].



Die cheletrope Spaltung von (1) in Oxalylchlorid (5) und CO ist nur in geringem Maße bei längerem Erhitzen von (1) unter Rückfluß beobachtbar^[2]. Der konzertierte Prozeß erweist sich bei linearem CO-Abgang als für den Grundzustand symmetrieverboten. Die thermische [4+2]-Cycloaddition von (1) an Anthracen und sein 9,10-Dimethylderivat führt in guten Ausbeuten zu den Cycloadduk-

ten (6) bzw. (7), die bei der Hydrolyse in die α -Diketone (8) bzw. (9) übergehen. (Zur dienophilen Reaktivität von (1) gegenüber 9,10-Dimethylantracen vgl. ^[3].) Acyclische Diene wie Dimethyl-1,3-butadien ergeben wie 1,3-Cyclohexadien nur geringe Ausbeuten an den [4+2]-Cycloaddukten (10) bzw. (12); mit Cyclopentadien entsteht das Addukt (11) in 65–70% Ausbeute. Die Hydrolyse der verbrückten Addukte (11) und (12) führt wieder zu α -Diketonen (14) bzw. (15); die Hydrolyse von (10) liefert 3,4-Dimethylbrenzcatechin (13).

(1) addiert sich auch photosensibilisiert im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition an beliebige Olefine unter Bildung der Cyclobutan-Derivate (16), die durch Hydrolyse sofort in α -Hydroxycyclopropanecarbonsäuren (17) übergehen^[1,4]. Produkte (17), die sich von cyclischen Olefinen ableiten, reagieren durch Hydrolyse ihres Tosylats unter Ringerweiterung.

Überraschend cycloaddiert sich (1) photosensibilisiert auch an Benzol^[5] und Naphthalin^[6] zunächst unter Bildung von 1,2-Cycloaddukten, die sich nachfolgend unter 1,3-Verschiebung in Derivate umlagern, die den Addukten (6) entsprechen. (Naphthalin bildet *exo*- und *endo*-Addukte.) Bei der Hydrolyse erhält man die bisher unbekannten α -Diketone.

[GDCh-Ortsverband Leverkusen, am 6. Juni 1971] [VB 319]

[*] Prof. Dr. H.-D. Scharf
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

[1] H.-D. Scharf, W. Droste u. R. Liebig, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 215 (1968).

[2] H.-D. Scharf, W. Pinske u. M.-H. Feilen, Chem. Ber., im Druck.

[3] H.-D. Scharf, W. Küsters u. J. Fleischhauer, Angew. Chem. 83, 335 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 356 (1971); Chem. Ber. 83, 143 (1971).

[4] H.-D. Scharf u. R. Klar, Liebigs Ann. Chem. 739, 166 (1970); G. Hesse u. P. Lechthien, Angew. Chem. 83, 143 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 133 (1971).

[5] H.-D. Scharf u. R. Klar, Tetrahedron Lett. 1971, 517.

[6] H.-D. Scharf u. J. Aretz, unveröffentlicht.