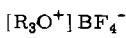


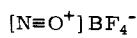
Triäthyloxonium- und Nitrosyltetrafluoroborat – Reagentien der präparativen und mechanistischen Organischen Chemie

Von **Richard Kreher**^[*]

Die von *Meerwein*^[1] in die präparative Chemie eingeführten Trialkyloxonium-tetrafluoroborate (1) zeichnen sich durch ihre elektrophile Reaktivität aus und haben vor allem zur selektiven Alkylierung ambifunktioneller Verbindungen praktische Bedeutung erlangt. In der Regel wird bei diesen Umsetzungen eine Präferenz sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen deutlich^[2].



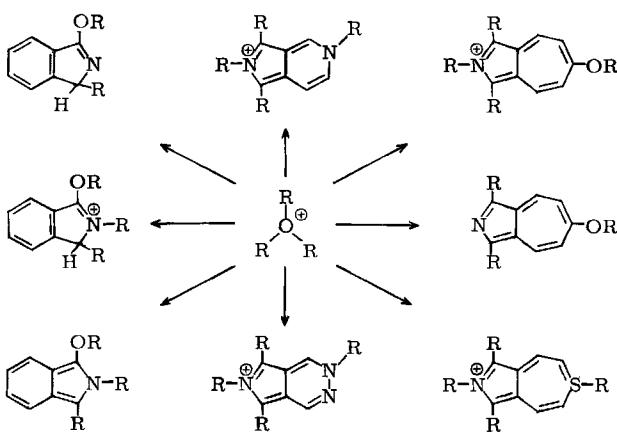
(1)



(2)

Nitrosyl-tetrafluoroborat (2) zeigt als elektrophiles Reagens häufig ähnliche Eigenschaften^[3]. Zu den wesentlichen Unterschieden gehört das komplementäre Verhalten des Nitrosyl-Kations gegenüber ambifunktionellen Verbindungen. Als Ergebnis von Nitrosierungsreaktionen wird im allgemeinen eine bemerkenswerte Affinität zu stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen beobachtet^[4].

Nach eigener Erfahrung^[5] erweist sich das tertiäre Oxonium-Salz (1), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, als präparativ wichtiges Alkylierungsreaktionen auch mit 5-Aza- und 5,6-Diaza-isoindolen Pyrrolen-Derivate mit $(4n+2)\pi$ - und $4n\pi$ -Elektronen. Mit solcher Zielsetzung wurden 3-Alkyl- und 3-Aryl-isoindolin-1-one sowie 3-Alkyl- und 3-Aryl-1-alkoxy-isoindolene alkyliert. Unter gleichem Aspekt wurden Alkylierungsreaktionen auch mit 5-Aza- und 5,6-Diaza-isoindolen sowie mit Cyclohepta[c]pyrrol-6-onen und Thiepino-[4,5-c]pyrrolen durchgeführt. Die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften der nach diesem Prinzip synthetisierten heterocyclisch-konjugierten π -Systeme werden durch die benzoiden, chinoiden oder fulvenoiden Struktur-Elemente bestimmt.

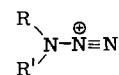


Schema 1. Synthese von heterocyclisch-konjugierten $(4n+2)\pi$ - und $4n\pi$ -Systemen.

Zur Konkretisierung der Selektivitätsregeln untersuchten wir Alkylierungsreaktionen von isoelektronischen Hetero-

cyclen mit cyclischer Hydroxylamid- und Hydrazid- sowie Säureamid- und Amidin-Struktur. Als Modellverbindungen dienten die sechsgliedrigen 2,3-Benzoxazin-1-one, 3,1-Benzoxazin-4-one, 1,3-Benzodiazin-4(3H)-one und 1,2,3-Benzotriazin-4(3H)-one; ebenso wurde exemplarisch das ambifunktionelle Verhalten von fünfgliedrigen Isoxazolinonen, Pyrazolinonen und Imidazolinonen überprüft. Den tertiären Oxonium-Salzen (1) kommt auch bei der Bildung nitrenoider Zwischenstufen aus *N*-Alkoxy-*N*-arylcarnbonsäureamiden eine wichtige Funktion zu. Die acyclischen Hydroxylamin-Derivate sind durch *O*-Alkylierung und Solvolyse in aromatische Azoverbindungen überführbar. Am Reaktionsablauf dürften *N*-Alkoxy-*N*-arylamid-Ionen beteiligt sein, die wichtige Vorläufer auf dem Weg zu den reaktiven Nitrenen sind. Die Bildung der Azoverbindungen ist von elektronischen und sterischen Faktoren abhängig; der intermolekulare Ablauf wird durch Konkurrenzreaktionen gesichert. Das Reaktionsprinzip ist nicht nur auf acyclische, sondern auch auf cyclische Hydroxylamin-Abkömmlinge anwendbar.

Beim Studium kationischer Zwischenstufen mit einem zentralen Stickstoffatom beanspruchen die Elektrophile (1) und (2) gleichfalls mechanistisches Interesse^[6]. Auf breiter Basis wurde vor allem die systematische Verwendung von Nitrosyl-tetrafluoroborat (2) zur Erzeugung von *N*-Diazonium-Ionen (3) und Nitrenium-Ionen (4) studiert.



(3)



(4)

Mit dieser Zielsetzung wurden hauptsächlich Nitrosierungsreaktionen von 2-Tetrazenen und Hydrazinverbindungen mit einer Schutzgruppe untersucht. Die Nitrosierung organischer Azide^[7] eröffnet einen Zugang zu den reaktiven *N*-Diazonium-Ionen (3), $\text{R}' = \text{NO}$, die als Vorstufen der elektrophilen Nitrenium-Ionen zu betrachten sind. Die für die kationischen Zwischenstufen (3) und (4) spezifischen Umwandlungen – intermolekulare Alkylierungs- und Aminierungsreaktionen von benzoiden Verbindungen sowie intramolekulare Isomerisierungsreaktionen zu Imonium-Salzen – ließen sich mechanistisch weitgehend aufklären^[8].

[GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen, am 25. April 1973;
Universität Basel, Institut für Farbenchemie, am 28. Mai 1973]
[VB 375]

[1] *H. Meerwein* in *Houben-Weyl-Müller*: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1965, Bd. VI/3, S. 329.

[2] *H. Perst*: Oxonium Ions in Organic Chemistry. Verlag Chemie, Weinheim/Academic Press, New York 1971, S. 128–138.

[3] *G. A. Olah, L. Noszko, S. Kuhn u. M. Szelke*, Chem. Ber. 89, 2374 (1956).

[4] *G. A. Olah u. J. A. Olah*, J. Org. Chem. 30, 2386 (1965); *G. A. Olah, N. Friedman, J. M. Bollinger u. J. Lukas*, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5328 (1966).

[5] *R. Kreher, H. Hennige, G. Vogt u. A. Bauer*, Angew. Chem. 81, 926 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 907 (1969).

[6] *R. Kreher, H. Hennige u. M. Schmidt*, Angew. Chem. 83, 915 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 841 (1971).

[7] Über die Verwendung von Nitrosyl-tetrafluoroborat zur Erzeugung von Carbokationen aus organischen Aziden berichten *M. P. Doyle u. W. Wierenga*, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4999 (1970).

[*] Prof. Dr. R. Kreher

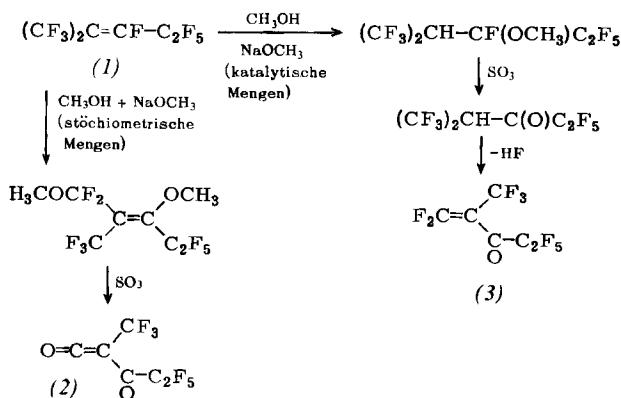
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[8] Dem Vortrag liegen Ergebnisse der Dissertationen von *A. Bauer* (1973), *H. Hennige* (1970), *M. Schmidt* (1973), *G. Vogt* (1970) und *E. Zibinski* (1970) sowie der Diplomarbeit von *E. Stöldt* (1972) zugrunde.

Reaktionsfähige Verbindungen aus Fluorolefinen

Von *David C. England* [^{*}]

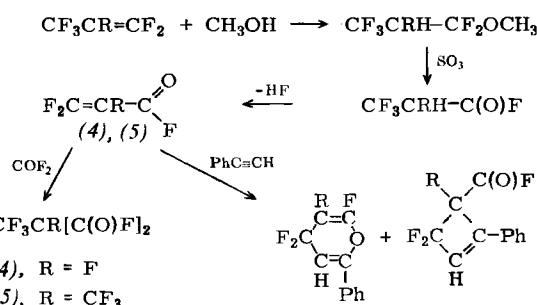
Ausgehend von Fluorolefinen ist eine Reihe sehr reaktionsfähiger, neuartiger Verbindungen zugänglich geworden,



[*] Dr. D. C. England
Central Research Department, Experimental Station
E. I. du Pont de Nemours and Co.
Wilmington, Del. 19898 (USA)

darunter das erste stabile Acylketen, Perfluorpropionylmethylketen (2), und ein Perfluorvinylketon (3). Sie entstehen bei Reaktionen eines Dimeren von Hexafluorpropen (1).

Perfluoracryloylfluorid (4), dargestellt aus Hexafluorpropen, und Perfluormethacryloylfluorid (5) aus Perfluorisobuten bilden [2+2]- und [2+4]-Cycloadditionsprodukte mit vielen ungesättigten Verbindungen wie Acetylenen, Olefinen, Nitrilen, Aldehyden oder Isocyanaten; sie setzen



sich auch mit Carbonylfluorid unter Bildung von Perfluormethylmalonylfluorid bzw. Perfluordimethylmalonylfluorid um.

[Organisch-chemisches Colloquium der Universität Gießen,
am 29. Juni 1973] [VB 374]

RUNDSCHEAUF

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Reaktionen von Hydrazonen fassen *Yu. P. Kitaev* und *B. I. Buzykin* in einer Übersicht zusammen. Verbindungen mit dem Strukturelement $>C=N-N<$ zeigen eine Vielzahl von präparativ interessanten Reaktionen. Sie reagieren mit elektrophilen und nucleophilen Reagentien und geben mit Mehrfachbindungen Additionsreaktionen und Cycloadditionen. Diese Reaktionen bieten einen guten Zugang zur Synthese von heterocyclischen Systemen. [The Reactions of Hydrazones. Russ. Chem. Rev. 41, 495–515 (1972); 412 Zitate]

[Rd 662 –Q]

Die Stereochemie der Addition von Radikalen an Norbornen- und Norbornadiensysteme untersuchen *V. A. Azovskaya* und *E. N. Prilezhaeva*. Es wird diskutiert, wie der Substitutionsgrad des Bicyclus die Angriffsrichtung des Radikals beeinflusst, wobei sterische und elektronische Effekte berücksichtigt werden. Die so entstandenen Norbornenradikale zei-

gen oft radikalische Umlagerungen. [Stereochemistry of Free-radical Additions in the Bicyclo[2.2.1]hepten and Bicyclo[2.2.1]heptadien Row. Russ. Chem. Rev. 41, 516–528 (1972); 109 Zitate]

[Rd 663 –Q]

Herstellung und Reaktionen der Diazomalonester (1) behandeln *B. W. Peace* und *D. S. Wulfman*. Die Synthese gelingt durch Diazo-Übertragung von Tosylazid auf Malonester in Gegenwart einer Base, meist eines Amins. (1) ermöglicht den Zugang zu einer Reihe von geminal substituierten Cyclopropanen, *endo*-substituierten Bicyclo-

$N_2C(COOR)_2$ (1)

[n.1.0]-Systemen sowie selektiv cyclopropanierten Polyolefinen, wobei durch Photolyse intermediär Carbene, $:C(COOR)_2$, gebildet werden. Bei der Cu- und Cu-Salz-katalysierten Addition von (1) an Olefine tritt Cyclopropan-Bildung ein, daneben entstehen Allyl-Einschiebungsvorbindungen. – Es werden u. a. die Reaktionen von (1) mit Äthern, Alkylsulfiden, Aminen, Sulfoxiden, Allylsulfiden und Halogeniden besprochen. [Preparation and Reactions of Diazomalonic Esters. Synthesis 1973, 137–145; 36 Zitate]

[Rd 651 –M]