

## 2. Deutsch-Dänisches Symposium über Organische Chemie

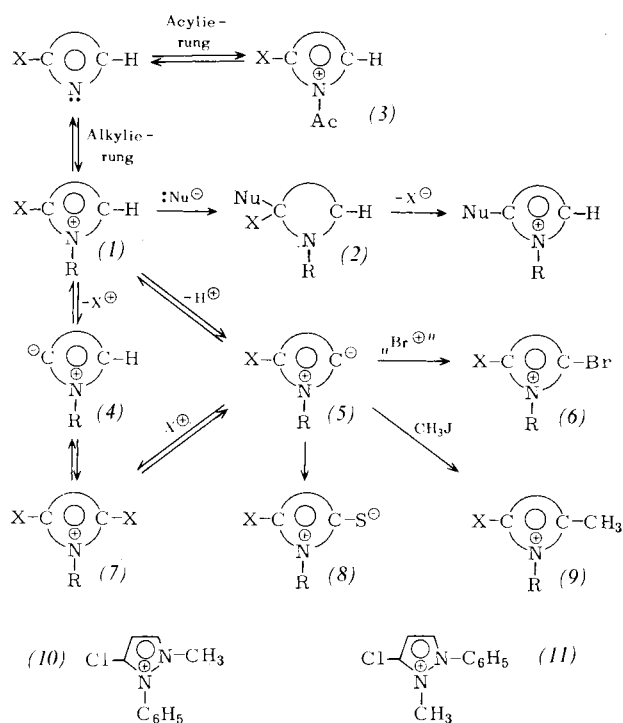
Die Universitäten Aarhus, Hamburg, Kiel, Kopenhagen und Odense veranstalteten vom 31. August bis 2. September 1973 in Kiel ein Deutsch-Dänisches Symposium über Organische Chemie.

Aus den Vorträgen:

### Umsetzungen von Azoliumsalzen mit nucleophilen Reagentien

Von *Mikael Beqtrup*<sup>[\*]</sup>

Azolium-Ionen (1)<sup>[1]</sup> können mit nucleophilen Reagentien unter Substitution, Protonenabspaltung, Kationenabspaltung, Desalkylierung oder Ringöffnung reagieren.



Die Substitutionsreaktionen der Pyrazolium-, Imidazolium- und 1,2,3-Triazoliumsalze sind Additions-Eliminations-Prozesse, wobei der Additionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Daher steigt die Substitutionsgeschwindigkeit von Azoliumsalzen verschiedener Kernstruktur mit zunehmender Stabilität des Zwischenprodukts (2), die sich anhand der Resonanzstrukturen abschätzen läßt. Diese Beurteilungsgrundlage ist unzureichend, um die relativen Substitutionsgeschwindigkeiten von Substitutionsisomeren, z. B. (10) und (11), vorauszusagen, da hier offenbar sterische Faktoren in den Vordergrund treten. Man kann in diesem Falle das Verhältnis der Substitutionsgeschwindigkeiten eines geeigneten Isomerenpaares bestimmen. Dieser empirische Wert hängt normalerweise nur vom Ringsystem und vom N-Substituenten ab.

Die oben genannten Azoliumsalze reagieren mit elektrophilen Reagentien in Gegenwart von Base über die Azoliumylide (5). Die Bildung des Ylids ist geschwindigkeitsbestimmend. Die Stabilität des Ylids läßt sich in der Weise abschätzen, daß man die Geschwindigkeit des basenkatalysierten Austausches der Ringprotonen der Ausgangsverbindung durch Deuterium mißt.

Je schneller der Deuteriumaustausch ist, desto schneller verläuft die Umsetzung zu (6), z. B. mit *N*-Bromacetamid und Natriummethanolat. Stärkere Basen erhöhen die Geschwindigkeit der Ylidbildung. In Anwesenheit von z. B. Natriumhydrid in Dimethylformamid reagieren auch Substrate mit schwach sauren Ringprotonen mit Schwefel oder Methyljodid zu (8) bzw. (9).

Die Azolium-Ionen (1) spalten Kationen, z. B. „Br<sup>⊕</sup>“, um so schneller ab, je stabiler das gebildete Ylid (4) ist (was auch hier anhand der Geschwindigkeit des Deuteriumaustausches feststellbar ist).

Bei Azoliums Salzen, die außer Protonen auch Kationen abspalten können, besteht die Möglichkeit, daß das freigesetzte Kation das durch Deprotonierung gebildete Ylid (5) angreift und so (7) entsteht.

Dieser Vorgang ist reversibel, da (7) mit den Kationen und dem Ylid (4) im Gleichgewicht steht. Die für die Produktbildung entscheidenden Schritte sind die nucleophile Substitution von (1) sowie von (7). Dieser Kationenaustausch erklärt die Bildung anomaler Substitutionsprodukte einer Reihe von Azoljumsalzen.

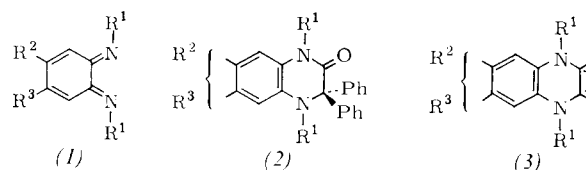
Acylazolium-Ionen (3) können ebenfalls Kationen abspalten. In diesen Fällen fungiert das freie Azol als Kationenacceptor.

[1] Bei „Azoliumsalzen“ besteht das Kation aus einem fünfgliedrigen Ring mit 6  $\pi$ -Elektronen und mindestens zwei Stickstoffatomen.

### Cycloadditionsreaktionen *o*-chinoider Verbindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von *Willy Friedrichsen*<sup>[\*]</sup>

*o*-Benzochinondiimide [ $(I)$ ,  $R^1 = \text{Benzoyl}$ , Benzolsulfonyl;  $R^2 = R^3 = \text{H}$ ;  $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ ;  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Cl}$ ] reagieren mit Diphenylketen und mit Olefinen – in Analogie zu gewissen *o*-Chinonen<sup>[1]</sup> – unter Bildung von 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-



chinoxalinen (2) bzw. 1,2,3,4-Tetrahydrochinoxalinen (3)<sup>[12]</sup>. Unsymmetrische *o*-Benzochinondiimide [ $(1)$ ,  $R^1 = \text{Benzoyl}$ , Benzolsulfonyl;  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{Cl}$ ] bilden im ersten Falle beide Regioisomeren (2), deren Strukturen durch Partialsynthese ermittelt wurden. Kinetische Untersuchungen (Aktivierungs-

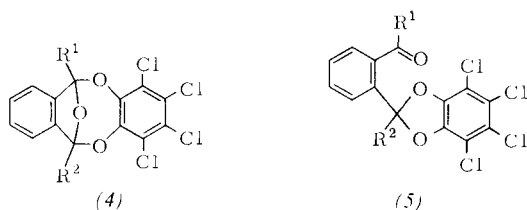
[\*] Dr. M. Begtrup  
Organisk-kemisk Laboratorium  
Danmarks tekniske Højskole  
DK-2800 Lyngby (Dänemark)

[\*] Dr. W. Friedrichsen  
Institut für Organische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße 40-60

[\*\*] In Zusammenarbeit mit Dipl.-Chem. H.-G. Oeser und Regine Schmidt.

parameter, Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Konkurrenzexperimente) stehen mit der Annahme in Einklang, daß die Reaktionen zu (2) und (3) Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf sind.

1,3-Diarylisobenzofurane reagieren mit *o*-Chinonen thermisch zu 6,11-Epoxydibenzo[*b,f*][1,4]dioxocinen (4) und/oder Dioxolen (5)<sup>[3]</sup> (für die Reaktion mit Tetrachlor-*o*-benzochinon formuliert). Untersuchungen zum Mechanismus [Reaktion des 1-(Tetramethylphenyl)-3-phenylisobenzofurans zu (5a) ( $R^1$  = Tetramethylphenyl,  $R^2$  = Phenyl)<sup>[4]</sup> und (5b) ( $R^1$  = Phe-



nyl,  $R^2$  = Tetramethylphenyl) (Aktivierungsparameter, durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Produktverteilung)] zeigen, daß die Reaktion entropiekontrolliert über einen isopolaren Übergangszustand verläuft.

[1] Übersicht: G. Pfundt u. G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1967, Kap. 11.

[2] Zumindest ein Teil der von R. Adams et al. erhaltenen Ergebnisse (Übersicht: R. Adams u. W. Reifschneider, Bull. Soc. Chim. Fr. 1958, 23) muß danach korrigiert werden.

[3] S. dazu auch W. M. Horspool, J. M. Tedder u. Z. U. Din, J. Chem. Soc. C 1969, 1964.

[4] (5a) konnte auf einem unabhängigen Weg synthetisiert werden.

### Sterische Effekte in den Massenspektren von mono- und bicyclischen Diolen und ihren Derivaten

Von Hans-Friedrich Grützmacher<sup>[\*]</sup>

Die Unterschiede in den Massenspektren von stereoisomeren Verbindungen beruhen u. a. auf Eliminierungsreaktionen der Molekül-Ionen, wobei ein Übergangszustand mit spezifischer sterischer Anordnung durchlaufen werden muß. Da die sterischen Bedingungen für den Übergangszustand leicht an Molekülmodellen überprüft werden können, ist auf diese Weise eine massenspektrometrische Identifizierung von Stereoisomeren ohne Verwendung von Vergleichsspektren möglich.

Es ist bekannt, daß in den Molekül-Ionen von Cyclohexanol eine stereospezifische 1,4-Eliminierung von  $H_2O$  eintritt. Untersuchungen der Massenspektren von Stereoisomeren der Cyclopentan-, Cyclohexan- und Cycloheptandiole und ihrer Dimethyläther ergeben gleichfalls eine stereochemische Kontrolle für die Eliminierungen von HOR ( $R = H, CH_3$ ) und  $CH_2O$  aus den Molekül-Ionen, wenn die Substituenten in 1,3- oder 1,4-Stellung stehen. Bei den *trans*-Verbindungen beherrscht die Abspaltung von HOR die Fragmentierung, für die *cis*-Verbindungen ist die Eliminierung von  $CH_2O$  charakteristisch. Die stereochemische Kontrolle der Fragmentierungen bleibt auch in C-methylierten Derivaten des 1,3-Cyclohexandiole erhalten, mit Ausnahme der 2-Methyl- und 2,2-Dimethyl-Derivate, bei denen eine schnelle Ringöffnung der Molekül-Ionen erfolgt.

Überraschenderweise lassen sich jedoch in den Massenspektren der Stellungs- und Stereoisomeren der Bicyclo[2.2.1]-

heptandiole und ihrer Dimethyläther die erwarteten sterischen Effekte nicht nachweisen. In den Massenspektren von Dekalindiol und von entsprechenden Dimethyläthern beobachtet man jedoch wieder die erwarteten Effekte, so daß in dieser Verbindungsreihe eine massenspektrometrische Identifizierung der Stereoisomeren möglich ist. Bemerkenswert ist, daß eine stereochemische Kontrolle der Eliminierungsreaktionen auch bei 1,5-Dimethoxydekalin gefunden wird, wenn in irgendeiner Konformation der Molekül-Ionen die Methoxygruppen einander nahekommen können.

### Über die Konstitution der Polymeren und der Komplexverbindungen des Formaldehydoxims<sup>[\*\*]</sup>

Von Kai Arne Jensen<sup>[\*]</sup>

Anhand der chemischen Eigenschaften und IR-Spektren läßt sich zeigen, daß das „Triformoxim“ oder „trimere Formaldehydoxim“ in Wirklichkeit ein offenkettiges Polymeres ist. Dagegen sind das Acetyl- und das Benzoyl-Derivat des Formaldehydoxims Derivate eines cyclischen Trimeren, des 1,3,5-Trihydroxyhexahydro-1,3,5-triazins. Entsprechend enthält das Hydrogenchlorid,  $(H_2CNOH)_3HCl$ , wie auch andere Salze das cyclische Trimere; bei der Neutralisation depolymerisieren sie aber zu Formaldehydoxim. Unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen ließ sich das cyclische Trimere jedoch isolieren. Es ist in Wasser leicht löslich, wandelt sich aber schnell in das wasserunlösliche Polymere um. In wäßriger Lösung ist es zum Teil zu Formaldehydoxim depolymerisiert.

Die Analyse des  $^1H$ -NMR-Spektrums von Lösungen von  $(H_2CNOH)_3HCl$  in  $D_2O$  ergibt, daß in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen monomerem und trimerem Formaldehydoxim besteht, das bei höheren pH-Werten völlig auf der Seite der monomeren Form liegt.

Das Hydrochlorid,  $(H_2CNOH)_3HCl$ , bildet mit Nickel-, Eisen- und Mangansalzen sehr intensiv farbige Koordinationsverbindungen. Man war lange im Zweifel, ob sich diese Komplexe vom monomeren oder vom trimeren Formaldehydoxim ableiten. Nach unseren Untersuchungen handelt es sich beim Liganden um das Anion des monomeren Formaldehydoxims. Dies wird durch eingehende IR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe, aber auch anhand anderer physikalischer Methoden bestätigt. Im Rahmen unserer Arbeit wurden die Verbindungen zum ersten Mal in reiner Form dargestellt. In den drei Komplexen hat das Übergangsmetall die Oxidationsstufe 4+, auch in der Eisenverbindung, die bislang mit Eisen(III) als Zentralatom formuliert wurde.

[\*] Prof. Dr. K. A. Jensen  
Kemisk Laboratorium II, H. C. Ørsted-Institut  
Københavns Universitet  
Universitetsparken 5  
DK-2100 København Ø (Dänemark)

[\*\*] In Zusammenarbeit mit Flemming A. Andersen, Arne Holm, Borge Nygaard und Carl Th. Pedersen.

### Reaktionen von Elektrophilen mit elektrolytisch erzeugten Anionen

Von Henning Lund<sup>[\*]</sup>

Die Übertragung eines Elektrons auf ein neutrales Molekül führt zu einem Radikalanion, das als Radikal, als Nucleophil oder als Base mit einem Elektrophil reagieren kann.

[\*] Dr. H. Lund  
Institut für Organische Chemie  
Universität Aarhus  
DK-8000 Aarhus C (Dänemark)

[\*] Prof. Dr. H.-F. Grützmacher  
Fakultät Chemie der Universität  
48 Bielefeld, Loebell-Straße 3