

2. Deutsch-Dänisches Symposium über Organische Chemie

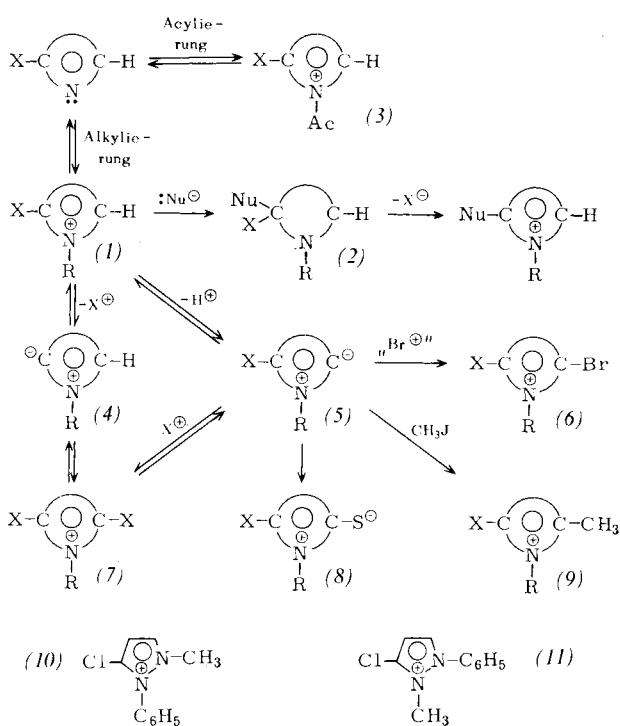
Die Universitäten Aarhus, Hamburg, Kiel, Kopenhagen und Odense veranstalteten vom 31. August bis 2. September 1973 in Kiel ein Deutsch-Dänisches Symposium über Organische Chemie.

Aus den Vorträgen:

Umsetzungen von Azoliumsalzen mit nucleophilen Reagentien

Von Mikael Begtrup^[*]

Azolium-Ionen (1)^[1] 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.

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

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^{\ddagger} “, um so schneller ab, je stabiler das gebildete Ylid (4) ist (was auch hier anhand der Geschwindigkeit des Deuteriumaustausches feststellbar ist).

Bei Azoliumsalzen, 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 Azoliumsalzen.

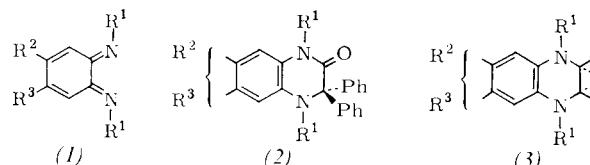
Acylazolium-Ionen (3) können ebenfalls Kationen abspalten. In diesen Fällen fungiert das freie Azol als Kationenacceptor.

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

Cycloadditionsreaktionen o-chinoider Verbindungen^[**]

Von Willy Friedrichsen^[*]

o-Benzochinondiimide [(1), R¹ = Benzoyl, Benzolsulfonyl; R² = R³ = H; R² = R³ = CH₃; R² = H, R³ = Cl] reagieren mit Diphenylketen und mit Olefinen – in Analogie zu gewissen o-Chinonen^[11] – unter Bildung von 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-



chinoxalinen (2) bzw. 1,2,3,4-Tetrahydrochinoxalinen (3)^[2]. Unsymmetrische *o*-Benzochinondiimide [(1), R¹ = Benzoyl, Benzolsulfonyl; R² = H, R³ = Cl] bilden im ersteren Falle beide Regiosomeren (2), deren Strukturen durch Partialsynthese ermittelt wurden. Kinetische Untersuchungen (Aktivierungs-

[*] 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.