

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)^[3] (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)^[4] und (5b) ($R^1 =$ Phenyl, $R^2 =$ 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^[*]

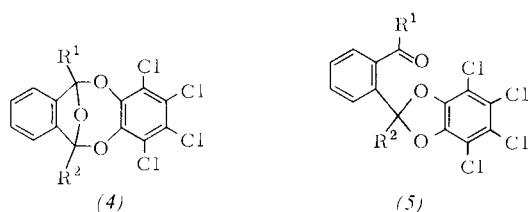
Die Unterschiede in den Massenspektren von stereoisomeren Verbindungen beruhen u. a. auf Eliminierungsreaktionen der Molekül-Ionen, wobei ein Übergangszustand mit spezifischer sterischer Anordnung durchlaufen werden muß. Da die sterischen Bedingungen für den Übergangszustand leicht an Molekülmodellen 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 Cyclopantan-, 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-Cyclohexandiols 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]-

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

heptandiole und ihrer Dimethyläther die erwarteten sterischen Effekte nicht nachweisen. In den Massenspektren von Dekalin-diolen 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-Dimethoxydekalinen gefunden wird, wenn in irgendeiner Konformation der Molekül-Ionen die Methoxygruppen einander nahekommen können.



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

Über die Konstitution der Polymeren und der Komplexverbindungen des Formaldehydoxims^[**]

Von Kai Arne Jensen^[*]

Anhand der chemischen Eigenschaften und IR-Spektren läßt sich zeigen, daß das „Triformoxim“ oder „trimere Formaldehydoxim“ in Wirklichkeit ein offenketiges 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 trimarem 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, Børge Nygaard und Carl Th. Pedersen.

Reaktionen von Elektrophilen mit elektrolytisch erzeugten Anionen

Von Henning Lund^[*]

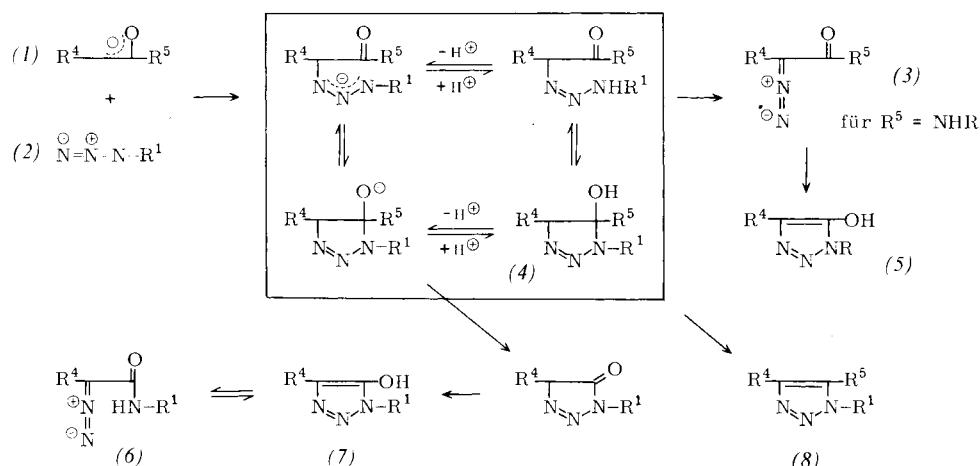
Die Übertragung eines Elektrons auf ein neutrales Molekül führt zu einem Radikal-anion, das als Radikal, als Nucleophil oder als Base mit einem Elektrophil reagieren kann.

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

In den beiden letzteren Fällen entsteht ein neutrales Radikal, das seinerseits wieder ein Elektron aufnehmen kann und so ein Anion bildet, das mit einem Proton oder einem Elektrophil weiterreagieren kann. Sollen die Reaktionen des Elektrophils mit Radikalanionen oder Anionen mit deren Reaktionen mit Protonen konkurrieren können, muß das Lösungsmittel aprotisch sein.

Elektrophile sind normalerweise reduzierbar. Wir verwendeten hier Substrate, die leichter reduzierbar sind als Elektrophile;

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe der Verbindungen (4) durch Kalium-tert.-butanolat-katalysierte Reaktion von Monoketonen (1) mit organischen Aziden (2) dargestellt. Die Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften führte zur Aufstellung des abgebildeten Schemas^[3] über die möglichen basenkatalysierten Reaktionen von carbonylaktivierte Methylenverbindungen mit Aziden. Welche der möglichen Endprodukte – (3) oder (5), (8) oder (7) oder (6) – gebildet werden, hängt von der Lage der eingerahmten



eine direkte Elektronenübertragung auf die Elektrophile wird durch geeignete Einstellung des Elektrodenpotentials vermieden.

In Dimethylformamid kann man bei der reduktiven Acetylierung von Nitroverbindungen zu *N,O*-diacetylierten Hydroxylaminen Essigsäureanhydrid als Elektrophil verwenden. Heterocyclische Stickstoffverbindungen u.ä. lassen sich entsprechend reduzierend acetylieren.

Auch Alkylhalogenide oder andere Alkylierungsmittel können als Elektrophile eingesetzt werden. So lässt sich Fluoren mit Methylchlorid reduzierend zu 9-Methoxy-9-methylfluoren methylieren. Andere Verbindungstypen wurden ebenfalls reduzierend alkyliert, z. B. Mono- und Diketone, Imine und Disulfide.

Der Mechanismus der Reaktion zwischen dem Radikalanion und einem Elektrophil, z. B. Methylchlorid, lässt sich besser als S_N2 -artig interpretieren denn als Elektronenübertragung in Lösung auf das Alkylhalogenid und anschließende Reaktion eines Alkyl-Radikals mit dem Radikalanion.

Die Reaktivität eines Radikalanions hängt vom Gegenion ab. Große Kationen, z. B. Tetrabutylammonium, bilden lose Ionenpaare, und das Anion ist daher verhältnismäßig reaktiv; Li^+ kann als Elektrophil betrachtet werden, das reversibel mit dem Anion reagiert.

1,2,3-Triazoline

Von Carl Erik Olsen^[*]

5-Hydroxy- Δ^2 -1,2,3-triazoline (4) wurden seit langem als Zwischenprodukte der Dimroth-Reaktion^[1] postuliert, jedoch nicht isoliert. Auch bei der „Diazogruppenübertragung“^[2] spielen sie eine wichtige Rolle.

Gleichgewichte, den nucleofugen Eigenschaften der Gruppen R^1NH und R^5 sowie der kinetischen Acidität des 4-H ab. Bei Behandlung mit Säure liefern die Triazoline (4) 1,2,3-Triazole (8) oder, nach Stickstoffabspaltung und 1,2-Umlagerung, α -Aminoketone oder Amide.

Die Stereochemie an C-4 und C-5 wurde NMR-spektroskopisch aufgeklärt. Der Triazolinring scheint eine nichtebene Konformation einzunehmen, wobei die Hydroxygruppe axial und R^1 äquatorial steht.

[1] G. L'Abbe, Ind. Chim. Belge 36, 3 (1971).

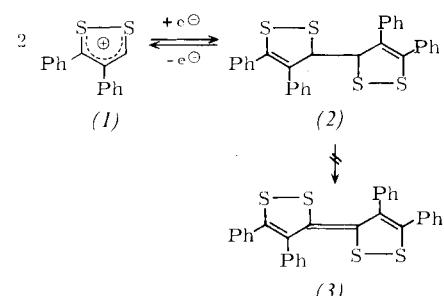
[2] M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 733 (1967).

[3] C. E. Olsen, Acta Chem. Scand., im Druck.

Neue Aspekte der 1,2-Dithiol-Chemie

Von Carl Th. Pedersen^[*]

Die kathodische Reduktion von 3,4-Diphenyl-1,2-dithioli umsalzen wie (1) in Acetonitril an einer Platin-Elektrode ist von der Bildung eines Dimeren wie (2) begleitet^[1]. Die Struktur des Dimeren wurde durch Entschwefelung mit Raney-Nickel zu 1,2,5,6-Tetraphenylhexan gesichert. Versuche, das



[*] Dr. Carl Erik Olsen
Organisk-Kemi Laboratorium
Den Kgl. Veterinaer- og Landbohøjskole
Thorvaldsensvej 40
DK-1871 København V (Dänemark)

[*] Lektor Dr. C. Th. Pedersen
Odense Universitet
DK-5000 Odense (Dänemark)