

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) ( $R^1 =$  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. Reischneider, *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>

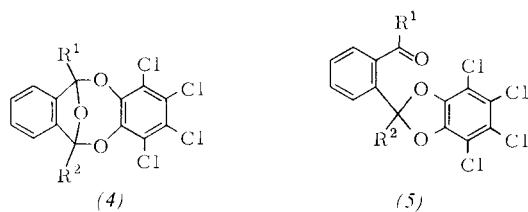
Die Unterschiede in den Massenspektren von stereoisomeren Verbindungen beruhen u. a. auf Eliminierungsreaktionen der Molekül-Ionen, wobei ein Übergangszustand mit spezifischer sterischer Anordnung durchlaufen werden muß. Da die sterischen Bedingungen für den Übergangszustand leicht an Molekülmodellen 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 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-Cyclohexandiools 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-diole 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 Formaldehydioxims<sup>[\*\*]</sup>

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

Anhand der chemischen Eigenschaften und IR-Spektren läßt sich zeigen, daß das „Triformoxim“ oder „trimere Formaldehydioxim“ in Wirklichkeit ein offenketiges Polymeres ist. Dagegen sind das Acetyl- und das Benzoyl-Derivat des Formaldehydioxims 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 Formaldehydioxim. 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 Formaldehydioxim 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 Formaldehydioxim 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 Formaldehydioxim ableiten. Nach unseren Untersuchungen handelt es sich beim Liganden um das Anion des monomeren Formaldehydioxims. 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<sup>[\*]</sup>

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)