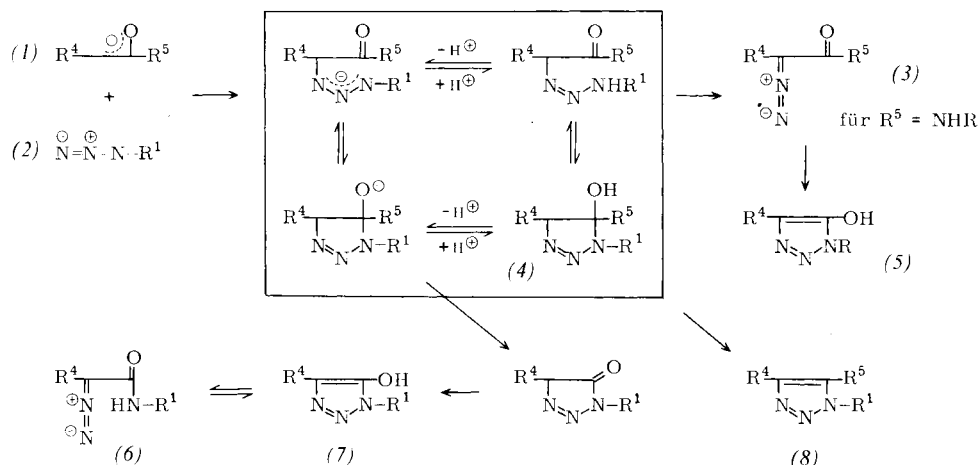


In den beiden letzteren Fällen entsteht ein neutrales Radikal, das seinerseits wieder ein Elektron aufnehmen kann und so ein Anion bildet, das mit einem Proton oder einem Elektrophil weiterreagieren kann. Sollen die Reaktionen des Elektrophils mit Radikalanionen oder Anionen mit deren Reaktionen mit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

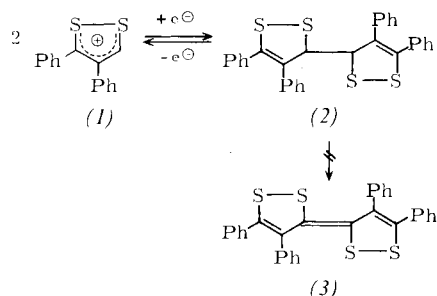
Die Stereochemie an C-4 und C-5 wurde NMR-spektroskopisch aufgeklärt. Der Triazolinring scheint eine nichtebene Konformation einzunehmen, wobei die Hydroxygruppe axial und R¹ äquatorial steht.

- [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*^[*]

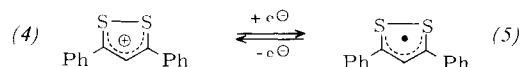
Die kathodische Reduktion von 3,4-Diphenyl-1,2-dithiolyliumsalzen wie (1) in Acetonitril an einer Platinelektrode ist von der Bildung eines Dimeren wie (2) begleitet^[1]. Die Struktur des Dimeren wurde durch Entschwefelung mit Raney-Nickel zu 1,2,5,6-Tetraphenylhexan gesichert. Versuche, das



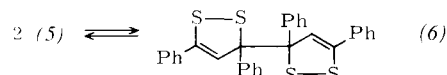
[*] Dr. Carl Erik Olsen
Organisk-Kemisk Laboratorium
Den Kgl. Veterinaer- og Landbohøjskole
Thorvaldsenvej 40
DK-1871 København V (Dänemark)

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

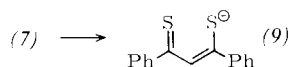
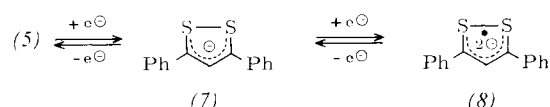
Dimere (2) auf elektrochemischem oder chemischem Weg in das Tetrathiafulvalen (3) zu überführen, blieben erfolglos. Im Gegensatz zur „irreversiblen Elektrochemie“ von (1) waren die entsprechenden Reaktionen seines 3,5-Diphenyl-Analogons (4) völlig reversibel^[2,3]. Bei der Reduktion des Salzes (4) im präparativen Maßstab entstand eine grasgrüne Lösung, die ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum ergab. Dies wurde als



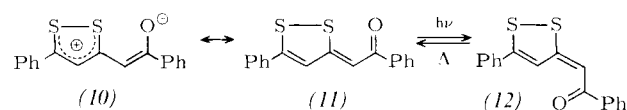
Beweis für das Auftreten des stabilen Radikals (5) gewertet. Bei niedrigerer Temperatur verblaßte die Farbe und das ESR-



Signal verschwand, bei höherer Temperatur traten Farbe und ESR-Signal wieder auf; möglicherweise liegt ein Gleichgewicht zwischen dem Radikal (5) und seinem Dimeren (6) vor. Bei weiterer Reduktion von (5) entstehen das Anion (7)



und das Radikaldianion (8). Das instabile Anion (7) wurde schnell in das Propandithionat (9) umgewandelt.



Die Photolyse des Kations (4) in Äthanol führte zu (5) und (9)^[4]. Obwohl Dithiolyliumketone (11) als eine Art innerer Dithiolyliumsalze (10) angesehen werden können, unterschied sich ihre Photochemie beträchtlich von der der Dithiolyliumsalze. Die Bestrahlung von (11) in Cyclohexan oder Äthanol führte zum *trans*-Isomeren (12), das sich im Dunkeln wiederum zu (11) umlagert^[5]. Die Geschwindigkeitskonstante für die thermische Rückreaktion hängt stark von den sterischen Ansprüchen des Substituenten an C-4 des Dithiolrings ab.

[1] C. Th. Pedersen u. V. D. Parker, *Tetrahedron Lett.* 1972, 767.

[2] C. Th. Pedersen, K. Bechgaard u. V. D. Parker, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 430.

[3] K. Bechgaard, V. D. Parker u. C. Th. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 4373 (1973).

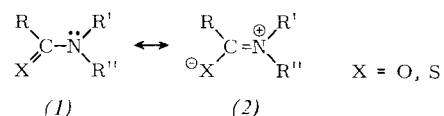
[4] C. Th. Pedersen u. C. Lohse, *Tetrahedron Lett.* 1972, 5213.

[5] C. Th. Pedersen u. C. Lohse, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 123; *J. C. S. Perkin I* 1973, 2837.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zur behinderten Rotation bei primären Amiden und Thioamiden

Von Ernst Schaumann^[*]

Das (Thio)Amid-System ist durch Mesomerie eingeebnet. Die gemäß Grenzformel (2) zu erwartende Anisochronie der



Substituenten am Stickstoff ist für primäre (Thio)Amide ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$) im allgemeinen nicht nachweisbar, da das NH_2 -Signal durch das Quadrupolmoment des ^{14}N -Kerns stark verbreitert ist. Durch Einstrahlen der ^{14}N -Resonanzfrequenz läßt sich die Quadrupolverbreiterung aufheben, und für die NH_2 -Protonen wird ein scharfes AB-Quadruplett registriert^[1]. Nach dem Ergebnis der Benzolverdünnungsmethode und den beim Thioformamid ($\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$, $\text{X} = \text{S}$) aufgelösten Fernkopplungskonstanten ist bei Thioamiden ($\text{X} = \text{S}$) das *cis*-($\text{R}'' = \text{H}$) stärker entschirmt als das *trans*-Proton ($\text{R}' = \text{H}$), während für Amide ($\text{X} = \text{O}$) bei Raumtemperatur inverse Abschirmverhältnisse beobachtet werden. In ^{15}N -markierten Verbindungen tritt die dem Betrage nach größere $^1\text{J}_{^{15}\text{N}-^1\text{H}}$ -Kopplung bei Amiden mit dem *trans*-, bei Thioamiden mit dem *cis*-Proton auf.

Die aus der Koaleszenz der NH_2 -Signale bestimmten freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger sind für die primären Thioamide entsprechend einem stärkeren Beitrag der Grenzformel (2) jeweils um ca. 3 kcal/mol größer als für die Amide. Außerdem hängen die ΔG^\ddagger -Werte deutlich von der Wasserstoffbrückenacceptorfähigkeit des Solvens ab und nehmen für $\text{R} = \text{Alkyl}$ mit zunehmender Größe von R und zugleich ansteigendem positivem induktivem Effekt ab. Bei $\text{R} = \text{Aryl}$ konkurriert mit der (Thio)Amidesomerie eine mesomere Wechselwirkung der (Thio)Carbonyl-Gruppe mit dem aromatischen Ring, die bei $\text{R} = p\text{-Anisyl}$ ($p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) am ausgeprägtesten ist und zu einer gegenüber $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{S}$ um 0,7 kcal/mol erniedrigten Rotationsbarriere führt. Ein Vergleich der für die primären (Thio)Amide bestimmten ΔG^\ddagger -Werte mit den für *N,N*-Dimethyl-(thio)amide ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$) bekannten Rotationsbarrieren^[2] zeigt, daß für $\text{R} = \text{H}$ und $\text{R} = \text{CH}_3$ die *N*-Methyl-Substitution durch den positiven induktiven Effekt der Methyl-Gruppe eine verstärkte Rotationsbehinderung bewirkt, während bei $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ der sterische Einfluß der Substituenten am Stickstoff ausschlaggebend ist und für die tertiären Verbindungen besonders niedrige Barrieren gemessen werden.

Bei Zusatz von Trifluormethansulfonsäure tritt im Spektrum des Thiobenzamids ein neues Signal bei $\delta = 6,37$ ppm (in CDCl_3) auf, das durch ^{14}N -Entkopplung nicht verändert wird, im Falle der ^{15}N -Verbindung mit $^3\text{J}_{^{15}\text{N}-^1\text{H}} = 2$ Hz aufspaltet und daher als Signal eines SH-Protons angesehen werden muß^[3]. Die bei S-Protonierung zu erwartende verstärkte Rotationsbehinderung wird ebenfalls beobachtet (in $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ $\Delta G^\ddagger = 17,9$ kcal/mol, bei Säurezusatz $> 19,4$ kcal/mol).

[1] W. Walter, E. Schaumann u. H. Rose, *Tetrahedron* 28, 3233 (1972); *Org. Magn. Res.* 5, 191 (1973).

[2] W. Walter, E. Schaumann u. J. Vofß, *Org. Magn. Res.* 3, 733 (1971).

[3] M. F. Sieveking, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1973.

Der elektronische Effekt des Phosphors und seine präparativen Konsequenzen

Von G. P. Schiemenz^[*]

Die Frage nach dem elektronischen Effekt des Phosphors als Substituent am Benzol-Ring schuf ein Bedürfnis für aromatische Phosphane mit (tunlichst mehreren) Substituenten zweiter Ordnung, und die Antwort eröffnete neue Synthesewege.

[*] Dr. E. Schaumann
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[*] Prof. Dr. G. P. Schiemenz
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60