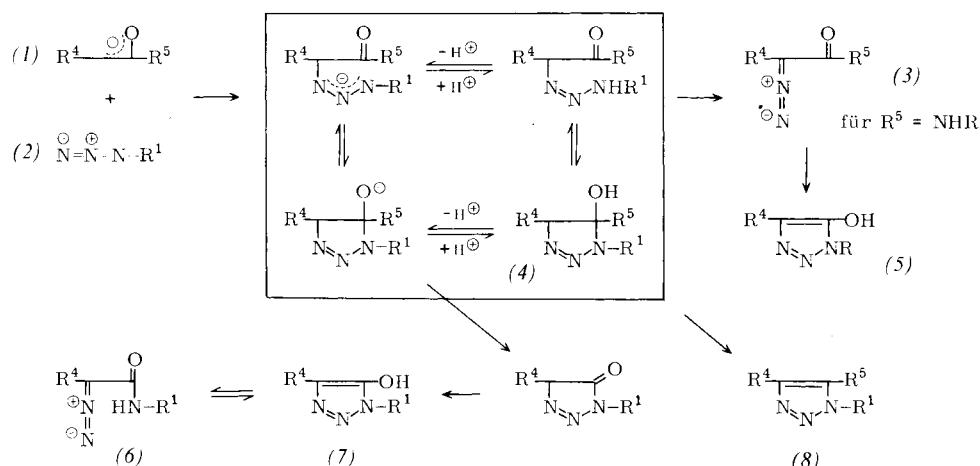


In den beiden letzteren Fällen entsteht ein neutrales Radikal, das seinerseits wieder ein Elektron aufnehmen kann und so ein Anion bildet, das mit einem Proton oder einem Elektrophil weiterreagieren kann. Sollen die Reaktionen des Elektrophils mit Radikalanionen oder Anionen mit deren Reaktionen mit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

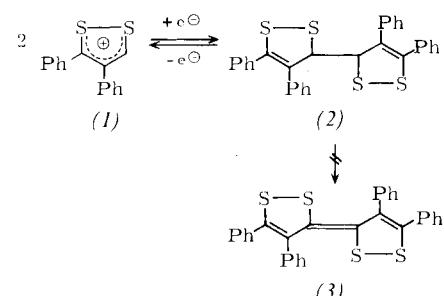
[2] M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 733 (1967).

[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)