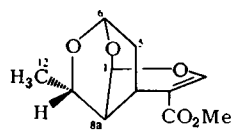
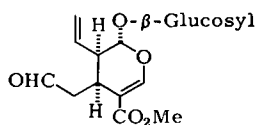


Bestrahlung von **3** und **4** ergab als Hauptprodukte die Isomere **5** (25%), **6** (5%) und **8a** (32%)^[9]. Als Zwischenstufen können $[\pi 2 + \pi 2]$ -Cycloaddukte angenommen werden, die in einer Retroaldol-Spaltung zu 1,5-Dialdehyden geöffnet werden und anschließend zu **5**, **6** und **8a** recycolisieren. Die weiteren Schritte der Synthese von (+)-Sarracenin **1b**^[11] ausgehend von **8a** zeigt Schema 1.

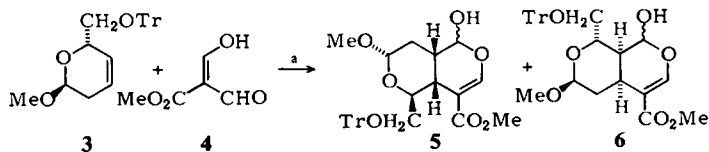


1a [(-)-Enantiomer]



2

net werden und anschließend zu **5**, **6** und **8a** recycolisieren. Die weiteren Schritte der Synthese von (+)-Sarracenin **1b**^[11] ausgehend von **8a** zeigt Schema 1.

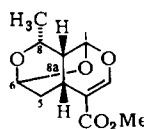


3

4

5

6



1b [(+)-Enantiomer]

Tr = CPh₃

	R
e	7a Ac
f	7b H
	7c Tos

	R ¹	R ²
a	Tr	H und C-1-Epimer
b	Tr	Ac
c	Ac	H und C-1-Epimer

Schema 1. a: 500 Watt-Hg-Hochdrucklampe, Pyrex, 3:4 = 20:1 in Cyclohexan, 9 h, 20°C; SC (Silicagel; Diisopropylether/Cyclohexan = 3:1); **8a**: $R_1 = 0.21$ (32%), $[\alpha]_D^{25} + 42$ ($c = 1$ in MeOH); **6**: $R_1 = 0.17$ (5%); **5**: $R_1 = 0.15$ (25%), $F_p = 215^\circ\text{C}$. - b: AcCl/Pyridin/Toluol, 5 h, 20°C, 86% **8b**, $F_p = 209^\circ\text{C}$. - c: IR 120 (H²)/CH₂Cl₂, 35 h, 20°C, 84% **8c**. - d: HOAc/HClO₄, 8 min, 50°C, 77% **7a**, $F_p = 89^\circ\text{C}$. - e: MeOH/NaOMe, 30 min, 20°C, 94% **7b**, $F_p = 98^\circ\text{C}$. - f: TosCl/Pyridin, 1 h, 20°C, 80% **7c**, $F_p = 143^\circ\text{C}$. - g: NaBH₄/DMSO, 90 min, 90°C, 61% **1b**, $F_p = 125^\circ\text{C}$.

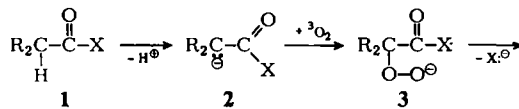
Die beschriebene Reaktionsfolge ist auch für die Synthese von Secoiridoiden geeignet, die an C-12 funktionalisiert sind.

Eingegangen am 21. Mai 1981 [Z 957]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 126

Bildung von ¹O₂ bei der reversiblen Autoxidation von Carbonsäuredianionen**

Von Waldemar Adam*, Omar Cueto und Hector Rebollo

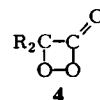
Die oxidative Decarboxylierung von Carbonsäuren durch Dioxygenasen führt zum nächstniedrigen Homologen^[1]. Im letzten Schritt des vorgeschlagenen allgemeinen Mechanismus^[2] dieser Reaktion [Gl. (a)] zerfällt ein energiereiches Peroxylacton unter Lichtemission (**4** → **5**)^[3].



1

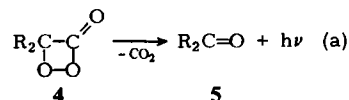
2

3



4

5



Über die jetzt untersuchte Teilreaktion **2** → **3** ergaben Modellstudien an Diphenylessigsäure **1a** (R = C₆H₅, X = OH) und Isobuttersäure **1b** (R = CH₃, X = OH) folgende Befunde:

- 1) Die Oxygenierung von Carbonsäuredianionen **2** (X = O⁻) mit ³O₂ ist reversibel.
- 2) Bei der Rückreaktion **3** → **2** entsteht ¹O₂.

Die Umsetzung einer 0.1 M Tetrahydrofuran-(THF)-Lösung von **1a** bei -78°C mit zwei Äquivalenten *n*BuLi führt quantitativ zu **2a** (100% α-Deuterierung mit D₂O), das nach Oxygenierung mit ³O₂ und Protonierung mit HCl bei -78°C in 80% Ausbeute **6** ergibt^[4]; nur 5% **1a** konnten ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Wird eine Lösung von **3a** innerhalb 2 h auf 25°C erwärmt und nach weiteren 60 min mit HCl protoniert, werden ca. 12% **1a** erhalten, daneben haben sich 24% Zersetzungsprodukte (Benzophenon, Benzilsäure) gebildet. Deprotoniert man **6a** (0.1 M THF-Lösung) mit *n*BuLi oder Lithiumdiisopropylamid bei -78°C und protoniert nach Erwärmen (siehe oben), so entstehen 13% **1a** neben 30% Benzophenon und Benzilsäure. Wird vor dem Erwärmen auf 25°C eine 0.5 M THF-Lösung von 2,3-Dimethyl-2-buten (Tetramethylethylen, TME) zum Reaktionsgemisch aus **1a** oder **6a** gegeben, erhält man nach Erwärmen und Protonierung mit HCl 6–8% Hydroperoxid **7**, dessen Identität durch Vergleich mit authentischem Material gesichert wurde.

7 ist tatsächlich das Produkt einer ¹O₂-Addition an TME, denn bei 25°C reagiert weder ³O₂ allein noch in Gegenwart von *n*BuLi mit TME zu **7**; erst bei Zugabe einer Lösung von **2a** bei -60°C zu einer TME-Lösung in THF, durch die ³O₂ geleitet wird, entsteht **7**. Auch mit KO₂ setzt sich TME nicht zu **7** um.

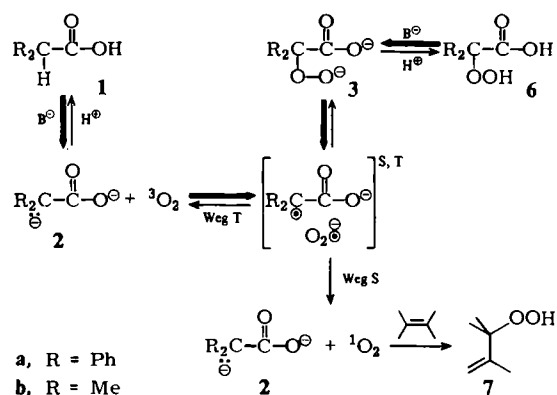
Wird **6b** doppelt deprotoniert, so erhält man unter den oben angegebenen Bedingungen 1.5% **1b** und 2.5% **7**. Da die direkte Reaktion des Dianions **2** mit ³O₂ zum α-Peroxy-Dianion **3** Spin-verboten ist, muß die Oxygenierung **2** → **3** stufenweise über einen Elektronentransfer verlaufen; als Zwischenstufe ist ein „Käfig-Radikalpaar“ aus Per-

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. O. Cueto, H. Rebollo
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg (Korrespondenzadresse) und
Departamento de Química, Universidad de Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, den National Institutes of Health, der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund sowie der Thyssen-Stiftung (Reisestipendium für H. R.) unterstützt.

- [1] D. H. Miles, U. Kokpol, J. Bhattacharyya, J. L. Atwood, K. E. Stone, T. A. Bryson, C. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1569.
[4] Das natürliche (-)-Sarracenin wird bei Verwendung der käuflichen, wenig teuren, L-Galaktose erhalten.
[6] C. R. Hutchinson, N. Nakane, unveröffentlichte Ergebnisse.
[7] G. Büchi, J. A. Carlson, J. E. Powell, Jr., L.-F. Tietze, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2165; 95 (1973) 540.
[9] **8a**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15–2.20 (m; 3 H, CH₃, 8a-H), 3.15 (mc; 1 H, 4a-H), 3.40 (s; 3 H, OCH₃), 3.45 (mc; 2 H, CH₂), 3.65 (m; 0.3 H, α-OH), 3.72 (s; 3 H, OCH₃), 4.10 (d, J = 8 Hz; 0.7 H, β-OH), 4.25 (mc; 1 H, 8-H), 4.74 (d, J = 3.6 Hz; 0.7 H, 6-H), 4.82 (d, J = 3.6 Hz; 0.3 H, 6-H), 5.48 (t, J = 8 Hz; 0.7 H, 1-H); nach H/D-Austausch: 5.48 (d, J = 8 Hz; 0.7 H, 1α-H), 5.45 (m; 0.3 H, 1β-H), 7.35 (mc; 16 H, 15 arom. H, 3-H).
[11] Die Zuordnung von fünf ¹H-NMR-Signalen von **1a** in [1] muß aufgrund von Doppelresonanz-Experimenten geändert werden: 1-H: δ = 5.81 (t, J = 2 Hz; 1 H); 6-H: δ = 5.02 (d, J = 3 Hz; 1 H); 5-H_α: δ = 2.36 (br. dd, J = 14, 11 Hz; 1 H); 5-H_β und 8a-H: δ = 1.71 (m; 2 H).

oxid- und Carbonsäure-Radikalanion anzunehmen (Schema 1). Nach Käfigrekombination und Protonierung entsteht die α -Hydroperoxycarbonsäure 6. Das Radikalpaar kann jedoch auch unter Freisetzung von $^3\text{O}_2$ (Weg T) oder $^1\text{O}_2$ (Weg S) zerfallen. Das Käfig-Radikalpaar entsteht ebenfalls, wenn die α -Hydroperoxycarbonsäure 6 doppelt deprotoniert wird.



Schema 1.

Die Reversibilität der α -Oxygenierung von Carbonsäureradikalanionen und die Bildung von $^1\text{O}_2$ in der Rückreaktion läßt es möglich erscheinen, daß enzymatische Autoxidationen eine Quelle für $^1\text{O}_2$ sind; dies nachzuweisen ist von Bedeutung, da $^1\text{O}_2$ toxisch ist.

Eingegangen am 17. Juli 1981 [Z 947]

[1] G. Cilento, *Photochem. Photobiol. Rev.* 5 (1980) 199.

[2] O. Shimomura, F. H. Johnson, *Photochem. Photobiol.* 30 (1979) 89.

[3] W. Adam, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 2591.

[4] W. Adam, O. Cueto, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 38.

Reversible elektrochemische Bildung von Graphitfluorid aus wäßriger Fluorwasserstoffsäure**

Von Fritz Beck*, Werner Kaiser und Holger Krohn

Seit den Arbeiten von Ruff sowie Rüdorff ist bekannt, daß Graphit mit Fluor Intercalationsverbindungen der Zusammensetzung $(\text{CF})_x$, $(\text{C}_4\text{F})_x$ und $(\text{C}_n^+\text{HF}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{F}_2)_x$ mit $n \geq 24$ bilden kann^[1a,4]. Sie enthalten locker gebundenes Fluor; ihre gute Elektronenleitfähigkeit ändert sich wenig mit dem Beladungsgrad bis in die Nähe der Sättigung, und die Komponenten sind billig und verfügbar. Deshalb interessieren derartige Verbindungen als positive Aktivmassen in galvanischen Zellen. Einer praktischen Anwendung stand bisher entgegen, daß Graphitfluoride für hydrolyseempfindlich gehalten wurden.

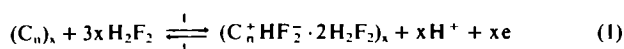
Wir haben gefunden, daß eine reversible elektrochemische Bildung der Graphit-Fluor-Intercalationsverbindungen vom „Salztyp“ $(\text{C}_n^+\text{HF}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{F}_2)_x$ aus wäßriger Fluorwasserstoffsäure im Konzentrationsbereich 5–50 mol/L (10–100 Gew.-%) möglich ist. Bisher scheint dieses Graphitsalz nur in Abwesenheit von Wasser hergestellt worden zu sein^[4].

[*] Prof. Dr. F. Beck, W. Kaiser, Dr. H. Krohn

Fachbereich 6 – Elektrochemie der Universität – Gesamthochschule Lotharstraße 63, D-4100 Duisburg 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. Der BASF AG, besonders Dr. Boehlke und Dr. Theyson, danken wir für CPP-Material, Prof. Dr. Sartori und Dr. Habel, Duisburg, für Fluorwasserstoffsäure höherer Konzentration.

In der Bruttogleichung (1) bedeuten L und E „Laden“ und „Entladen“ (bezogen auf die potentielle Anwendung als positive Elektroden in Akkumulatoren):



Wir führten langsame cyclische Stromspannungsmessungen (Spannungsvorschub 1 mV/s) mit CPP-Elektroden durch, die aus 80% Naturgraphitflocken (94proz., „Kropfmühl Normalflocke“) und 20% Polypropylen bestanden. Bei den Messungen in 10 M und 25 M HF ergab sich folgendes:

Steiler Stromanstieg nach Erreichen eines kritischen Anodenpotentials („Intercalationspotential“ E_1), wobei anodisch Intercalation stattfindet.

Begrenzung der Ladestromdichte auf ca. 5 mA/cm² durch Transportlimitierung im CPP.

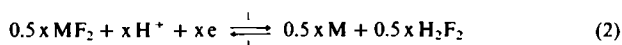
Kleine Überspannung bei der kathodischen Desintercalation, falls die anodische Einlagerung bei Überspannungen unter 200 mV abgelaufen ist.

Reversible Cyclisierbarkeit bei Flächenladungen von 0.03–0.3 Ah/dm² an einer 3 mm dicken CPP-Elektrode, wobei in den ersten Cyclen ein Formiereffekt beobachtet wird.

Ah-Ausbeuten von 90–100%.

Ein ähnliches Verhalten beobachteten wir bereits bei den Säuren H_2SO_4 , HClO_4 und HBF_4 in Wasser^[6]. Neu ist im HF-System, daß das Intercalationspotential zwar wie bei den anderen Säuren linear mit der Konzentration der Säure abnimmt, aber viel schwächer. Deshalb erhält man bei HF besonders positive Intercalationspotentiale; bei $c = 10 \text{ mol/L}$ ist $E_1 = 1.82 \text{ V}$ (vs. SHE), während bei den anderen Säuren das Potential bei derselben Konzentration schon auf 1.24–1.43 V gefallen ist. Weiter werden in 70–90% HF überraschend auch bei höheren Überspannungen reversible Prozesse gefunden, die bei den anderen Säuren fehlen. Dies könnte eine Beladung über C_{24}F hinaus bedeuten.

Unsere Befunde haben beträchtliche praktische Implikationen für die Entwicklung neuartiger Sekundärzellen mit HF-Elektrolyten. Die Batteriemetalle $\text{M} = \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Fe}, \text{Cd}, \text{Zn}$ und Mn bilden in diesem Elektrolyten negative Elektroden zweiter Art. Die Bruttoreaktion beim Cyclisieren lautet:



Die Summe von Gleichung (1) und (2) zeigt, daß beim Laden der Zelle pro Faraday 2.5 mol H_2F_2 (als Solvatsäure) verbraucht werden. Wegen des reversiblen Verhaltens der Elektroden in einem weiten Konzentrationsbereich ist dieser Verbrauch jedoch nicht limitierend. Cyclisierungsversuche mit Batteriezellen (Cu, Pb) ergaben bisher bei kleinen bis mittleren Umsätzen über 1000 Cyclen (1 h Laden bei 3 mA/cm²)^[8]. Mit Zink als negativer Elektrode wurden stationäre Entladespannungen von 2.2 V ohne Passivierungstendenz beobachtet.

In den letzten Jahren fanden Intercalationsverbindungen für Batterieelektroden, z. B. Li_xTiS_2 , zunehmendes Interesse. Beispiele für intercalierte Anionen sind relativ selten^[13]. Die Möglichkeit, wäßrige Elektrolyte zu benutzen, kommt der praktischen Anwendung entgegen.

[†]Eingegangen am 25. August 1981 [Z 955]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 57