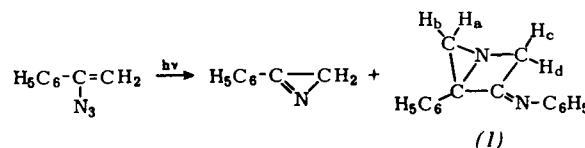


Bildung eines Azabicyclopentan-Derivates bei der Photolyse von α -Azidostyrol

Von F. P. Woerner, H. Reimlinger und D. R. Arnold^[1]

Pyrolyse^[1] und Photolyse^[2] von Derivaten des Vinylazids führen zu Azirin-Derivaten. In manchen Fällen entstehen Ketenimine als Nebenprodukte.

Nach Bestrahlung einer annähernd 6-proz. Lösung von α -Azidostyrol in wasserfreiem Benzol mit gefiltertem Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe^[3] isolierten wir 2-Phenylazirin als Hauptprodukt (Ausbeute > 85 %) sowie mit 10 % Ausbeute 4-Phenyl-3-phenylimino-1-azabicyclo[2.1.0]pentan (1), ein Derivat eines neuen heterobicyclischen Systems.



Eine Lösung von 2,5 g α -Azidostyrol in 45 ml wasserfreiem Benzol wurde bis zum Aufhören der Gasentwicklung durch ein 2 mm dickes Pyrexfilter bestrahlt (ca. 5 Std.) und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand kühlte man bis zur Bildung von Kristallen. Diese wurden mit Cyclohexan gewaschen (Ausbeute: 0,2 g analysenreines (1), $F_p = 137-140^\circ\text{C}$).

Die Elementaranalyse und die spektralen Daten (NMR, Massenspektrum, IR und UV) weisen auf Struktur (1) hin. Im NMR-Spektrum^[4] findet man zwei Singulets mit der Halbwertsbreite ca. 2 Hz bei $\tau = 7,2$ (H_a ; relative Intensität 1) und bei $\tau = 8,38$ (H_b ; relative Intensität 1). Dies steht im Einklang mit der Kopplungskonstante der geminalen Protonen des Phenylaziridins^[5]. Für das AB-System H_c-H_d findet man Signale bei $\tau = 4,9$ und 5,2 (relative Intensität 2) mit der Kopplungskonstante 16 Hz. Das Signal der zum Iminostickstoff σ -ständigen Phenylprotonen ist ein Multiplett zentriert bei $\tau = 2,4$ (relative Intensität 2), das der restlichen aromatischen Protonen ein Multiplett zentriert bei $\tau = 2,8$ (relative Intensität 8). Einen Hinweis auf die Verschiebung der Signale der CH_2 -Protonen am viergliedrigen Ring nach niedrigerem Feld durch ein benachbartes Stickstoffatom bieten Vergleichssubstanzen^[6]. Auch aus dem Massenspektrum leiten wir die Struktur (1) ab, und zwar aus dem Auftreten des Ions M-42, sowie eines Fragments bei m/e 42 ($\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2$). Als Molgewicht resultiert 234. Das UV-Spektrum (in Alkohol) zeigt eine Absorptionsbande bei 244 nm ($\epsilon = 12200$). Im IR-Spektrum (KBr) liegt die Absorption von $\text{C}=\text{N}-$ bei 6,2 μm . Auffallend sind drei Banden zwischen 9,98 und 10,16 μm .

Es ist naheliegend, die Bildung von (1) auf eine Addition des N-Phenylketenimins an Phenylazirin zurückzuführen. Nach Smolinsky^[1] scheinen nach der Pyrolyse von α -Azidostyrol Phenylazirin und N-Phenylketenimin nebeneinander vorzuliegen. Die charakteristische Ketenimin-Absorption^[1] bei 5 μm im IR-Spektrum unseres Reaktionsgemisches nach der Photolyse kann mit dem Vorhandensein einer geringen Menge an Phenylketenimin erklärt werden. Nach der Pyrolyse von α -Azidostyrol bei 350 °C findet man im Gaschromatogramm jedoch keine Spur von (1). Im Reaktionsgemisch, das bei Zugabe von Azidostyrol zu siedendem Phenylazirin (ca. 180 °C) entsteht, ist ebenfalls keine Spur von (1) nachzuweisen. Aus diesen Ergebnissen und aus der Beobachtung, daß (1) auch bei der Photolyse von Phenylazirin entsteht, schließen wir, daß es nicht durch thermische, sondern durch

lysen der umsublimierten Substanz. Bei 50 bis 70 °C disproportioniert WF_5 zu WF_6 und einer graus schwarzen, festen Substanz, die sich ebenfalls in verdünnter $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ zu Wolframat und Fluorid umsetzt. Die Analyse des Zersetzungspunktes ergibt ein Verhältnis $\text{F}:\text{W} = 4$ und die Oxidationsstufe W^{4+} . Aus der eingesetzten Menge an WF_5 und den ausgewogenen Mengen an WF_6 und graus schwarzem Zersetzungsrückstand ergibt sich folgende Gleichung für die Disproportionierung:



Das graus schwarz Zersetzungspunkt mit der Bruttozusammensetzung WF_4 ist röntgenamorph, während WF_5 scharfe Röntgenaufnahmen mit folgenden d-Werten liefert: 7,879 (s); 7,120 (ss); 5,205 (m⁺); 4,493 (s⁺); 4,218 (st⁺); 3,958 (st); 3,683 (s); 3,567 (m); 3,355 (st); 3,271 (s⁺); 3,112 (ss); 3,059 (s⁺); 2,941 (ss); 2,867 (s); 2,772 (st); 2,731 (st); 2,652 (ss); 2,581 (ss); 2,532 (ss); 2,447 (st); 2,401 (m); 2,374 (m); 2,302 (st); 2,216 (st); 2,195 (ss); 2,130 (m); 2,009 (st⁺); 1,992 (m); 1,975 (m); 1,926 (s); 1,911 (s); 1,871 (st); 1,802 (ss); 1,777 (m); 1,738 (ss); 1,723 (m⁺); 1,690 (m); 1,673 (m); 1,652 (s); 1,637 (ss); 1,611 (s); 1,591 (s); 1,558 (s); 1,495 (st); 1,483 (s⁺); 1,471 (s); 1,463 (ss); 1,428 (st⁻); 1,414 (m⁺); 1,397 (m⁺); 1,383 (m⁺); 1,368 (m⁺).

Eingegangen am 20. November 1967 [Z 667]

[*] Dr. J. Schröder und F. J. Grewe
Philips Zentrallaboratorium GmbH.
51 Aachen

[1] J. Schröder, Philips techn. Rdsch. 25, 359 (1963/64); J. Schröder, Chem. Engng. News 42, 77 (1964); A. Rabenau, Angew. Chem. 79, 43 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 68 (1967).

[*] Dr. F. P. Woerner und Dr. H. Reimlinger
Union Carbide European Research Associates
95, rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18 (Belgien)
Dr. D. R. Arnold
Union Carbide Research Institute
P.O. Box 278, Tarrytown, New York 10592 (USA)

photochemische Aktivierung entsteht. Dies ist somit der erste Fall einer intermolekularen Photocycloaddition an eine Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung.

Eingegangen am 23. November 1967 [Z 662]

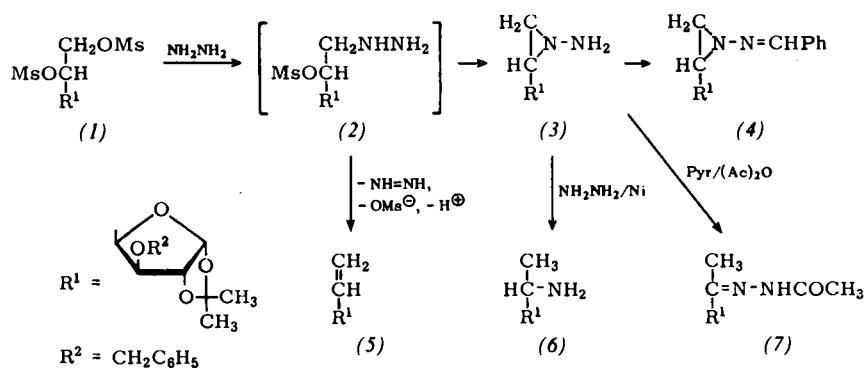
- [1] G. Smolinsky, J. org. Chemistry 27, 3557 (1962).
- [2] L. Horner, A. Christmann u. A. Gross, Chem. Ber. 96, 399 (1963); G. R. Harvey u. K. W. Ratts, J. org. Chemistry 31, 3907 (1966); A. Hassner u. F. W. Fowler, Tetrahedron Letters 1967, 1545.
- [3] Quecksilber-Hochdrucklampe der Fa. Philips vom Typ HPK 125 W.
- [4] Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Gerät in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.
- [5] S. J. Brois, J. org. Chemistry 27, 3532 (1962).
- [6] W. F. Erman, J. Amer. chem. Soc. 89, 3828 (1967); J. A. Moore, F. J. Marascia, R. W. Medeiros u. R. L. Wineholt, J. org. Chemistry 31, 34 (1966).

Darstellung von *N*-Aminoaziridinen und Umlagerungen zu Hexulose-hydrazonen^[1]

Von H. Paulsen und D. Stoye^[*]

Terminal-vicinal-ständige Di-*O*-mesylgruppen, wie in der 3-*O*-Benzyl-1,2-*O*-isopropyliden-5,6-di-*O*-mesyl-*D*-gluco-furanose (1), reagieren beim Erhitzen mit wasserfreiem Hydrazin (4 Std., 70 °C) zum *N*-Aminoaziridin (3), das nach Extrahieren von Nebenprodukten mit Äther durch Ausschütteln mit Chloroform mit 80 % Ausbeute als Sirup ($[\alpha]_D^{20} = -78,3^\circ$; $c = 1,4$ in CHCl_3) erhältlich ist. Mit Carbonylverbindungen bildet (3) bei Gegenwart von Spuren von Säuren kristallisierte Hydrazone, so mit Benzaldehyd das Hydrazon (4), $F_p = 70\text{--}73^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -103,7^\circ$, $c = 1,0$ in CHCl_3 . NMR von (4): $\tau = 7,5$ (H-5), $\tau = 7,89$ (H-6), $\tau = 8,00$ (H-6'), $J_{5,6} = 7,5$, $J_{5,6'} = 5,0$, $J_{6,6'} = 1,0$ Hz. Bei (4) sind keine, bei (3) zwei Protonen austauschbar.

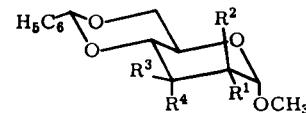
Die Umsetzung zu (3) verläuft über eine nucleophile Substitution an C-6 von (1) zum 6-Desoxy-6-hydrazino-5-*O*-mesylat (2), welches in einer Nachbargruppenreaktion zum *N*-Aminoaziridin (3) weiterreagiert. Als Konkurrenzreaktion tritt zu 16 % eine Grobsche Fragmentierung^[2] von (2) ein, die den ungesättigten Zucker (5)^[3] als olefinisches Fragment liefert. Bei α -*O*-Mesylhexuronsäure-hydraziden ist Fragmentierung die Hauptreaktion und führt zu Zuckerketenen^[4].



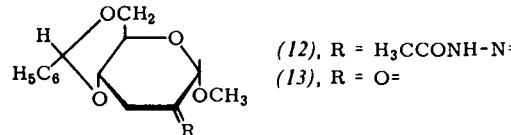
Hydrierung von (3) mit Raney-Ni/Hydrazin in Äthanol bei 50 °C liefert unter selektiver Ringöffnung an C-6 den 5-Amino-5,6-didesoxy-Zucker (6) der *L*-*ido*-Konfiguration. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel; Benzol/Äthanol = 9:1) wird (6) mit 65 % Ausbeute (Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -38,9^\circ$; $c = 1,5$ in CHCl_3) erhalten. Der Weg über die *N*-Aminoaziridine ist somit eine einfache Methode für die Synthese der 5-Amino-5,6-didesoxy-Zucker. Setzt man analog die (1) entsprechende *D*-*allo*-Verbindung^[5] oder *D*-*gulo*-Verbindung^[6] mit Hydrazin um, so erhält man über ein *L*-*talo*- bzw. *L*-*manno*-

N-Aminoaziridin den (6) entsprechenden 5-Amino-5,6-didesoxy-Zucker in der *L*-*talo*-Konfiguration (54 % Ausbeute, Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +108,3^\circ$; $c = 1,2$ in CHCl_3 ; kristallisierte *N*-Acetylverbindung, $F_p = 106\text{--}107^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +80,3^\circ$; $c = 0,9$ in CHCl_3) bzw. der *L*-*manno*-Konfiguration (Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +57,9^\circ$; $c = 1,0$ in CHCl_3 ; kristallisierte *N*-Acetylverbindung, $F_p = 77\text{--}81^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +42,2^\circ$; $c = 0,6$ in CHCl_3). Beim Erwärmen von (3) in Pyridin/Acetanhydrid (100 °C, 48 Std.) tritt eine neuartige Umlagerung zum 6-Desoxy-5-ulose-acethydrazon (7) (61,5 % Ausbeute, $F_p = 114\text{--}118^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -72,5^\circ$; $c = 1,1$ in CHCl_3) ein. Die Ringöffnung erfolgt wiederum selektiv unter Wasserstoffverschiebung von C-5 zu C-6. Diese Reaktion weist einen einfachen Weg zu 6-Desoxy-5-ulose-Derivaten.

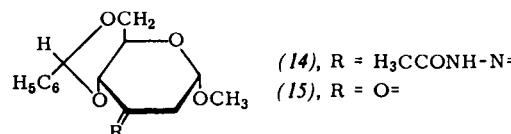
Vicinal-ringständige Di-*O*-mesylgruppen (z.B. am sechsgliedrigen Ring) verhalten sich bei der Reaktion mit Hydrazin abweichend und geben keine bicyclischen *N*-Aminoaziridine. Alle Reaktionsmöglichkeiten wurden an den Methyl-4,6-benzyliden-2,3-di-*O*-mesyl-*D*-hexopyranosiden (8)–(11) überprüft.



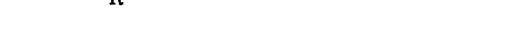
manno (8), $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OMs}$, $R^3 = \text{OMs}$, $R^4 = \text{H}$
allo (9), $R^1 = \text{OMs}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{OMs}$
gluco (10), $R^1 = \text{OMs}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{OMs}$, $R^4 = \text{H}$
altro (11), $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OMs}$, $R^3 = \text{H}$, $R^4 = \text{OMs}$



(12), $R = \text{H}_3\text{CCONH-N=}$



(14), $R = \text{H}_3\text{CCONH-N=}$



(15), $R = \text{O=}$

Bei Verbindungen mit einem Wasserstoffatom und einer *O*-Mesylgruppe in *trans*-dialaxialer Stellung ist beim Erhitzen mit Hydrazin bereits bei 70 °C (4 Std.) eine primäre *trans*-

Eliminierung die beherrschende Reaktion. Bei der *manno*-Verbindung (8) erfolgt Eliminierung der axialen *O*-Mesylgruppe an C-2 zum 2,3-Enol-3-mesylat; dessen Spaltung und Umlagerung gibt eine 3-Keto-Verbindung, die mit Hydrazin zum Hydrazon reagiert, welches als Acetat (14) isoliert wird (85 % Ausbeute, $F_p = 132\text{--}135^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +135^\circ$; $c = 0,7$ in CHCl_3). Die *allo*-Verbindung (9) ergibt unter Eliminierung der axialen *O*-Mesylgruppe an C-3 das 2,3-Enol-2-mesylat, dessen weitere Reaktion in entsprechender Weise nach Acetylieren ein 3-Desoxy-2-ulose-acethydrazon (12) (55 % Ausbeute, $F_p = 212\text{--}214^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -23,8^\circ$; $c = 0,9$ in CHCl_3) liefert.