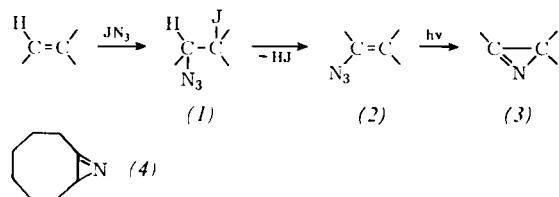


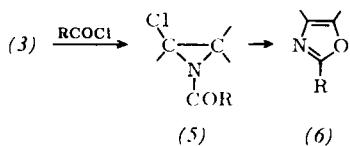
Synthese und Chemie von 1-Azirinen

Von A. Hassner^[*]

Wir beschreiben eine allgemeine Synthese der früher schwer zugänglichen Azirine (Azacyclopentene) (3). An eine stereospezifische JN_3 -Anlagerung an Olefine schließt sich eine HJ-Eliminierung zu Vinylaziden (2) an, die photolytisch in die 1-Azirine (3) übergeführt werden können. Auf diese Weise sind auch stark gespannte Azirine wie (4) zugänglich, die als Bestandteile bicyclischer Ringsysteme vorliegen.



Die Azirine sind nur schwach basisch; sie lösen sich nicht in kalten, verdünnten Säuren und setzen sich nicht mit Alkylhalogeniden um. Mit Säurechloriden reagieren sie dagegen schnell über die *N*-Acyl-2-chloraziridine (5) zu Oxazolen (6).



Die Reduktion 2,3-disubstituierter Azirine mit LiAlH_4 erfolgt stereospezifisch von der weniger behinderten Seite her, wobei *cis*-Aziridine entstehen. Auf diese Weise können *cis*-Aziridine aus *cis*- oder *trans*-Olefinen oder aus einer Mischung beider gewonnen werden.

Die Pyrolyse des JN_3 -Adduktes von Bromphenylacetylen zu Diphenylmalonsäure-dinitril unter milden Bedingungen verläuft vermutlich über ein Aziriniumion oder -radikal.

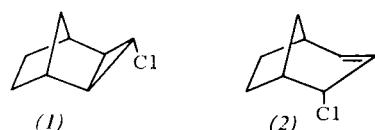
[*] Prof. Dr. A. Hassner
University of Colorado
Boulder, Colo. 80302 (USA)

Das *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-System

Von C. W. Jefford^[*]

Wir untersuchten die Addition von Monochlorcarbenoid an Bicyclo[2.2.2]oct-2-en, Norbornen sowie 1-Methyl- und 2-Methylnorbornen. Bei den letzten drei Verbindungen fand nur *exo*-Addition statt. Alle vier Olefine addierten das Carbenoid auffallenderweise ausgesprochen *anti*-stereoselektiv; das *syn-anti*-Verhältnis betrug 1:5, 1:6, 1:1,5 bzw. 1:9,8. Typisch für monocyclische Olefine ist ein *syn-anti*-Verhältnis von 3:1. Diese Angaben beziehen sich auf ein Carben, das aus äquimolaren Mengen CH_2Cl_2 und CH_3Li (aus CH_3Cl) in Gegenwart eines 25-proz. Olefinüberschusses umgesetzt wurde. Die *syn-anti*-Verhältnisse lassen sich anhand von Dispersionskräften erklären.

Alle *anti*-Produkte, z.B. *anti*-3-Chlor-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (1), waren gegenüber Wärme und Ag^+ in wäßriger Lösung recht beständig. Eine Ionisierung des Cyclopropylchlorideteils tritt nicht ein, weil die Geometrie des Moleküls keine disrotatorische Reaktion zuläßt.



Bei den Norbornenderivaten wurden keine *syn*-Addukte beobachtet, sondern nur ihre Umlagerungsprodukte, die *exo*-4-Chlorbicyclo[3.2.1]oct-2-ene, z.B. (2). Das *syn*-Addukt aus Bicyclo[2.2.2]oct-2-en konnte zwar unter 60 °C nachgewiesen werden, lagerte sich aber beim Erhitzen schnell in 4-Chlorbicyclo[3.2.2]non-2-en um. Die Geometrie der *syn*-Addukte gestattet die Ionisierung der erhaltenen Allyl-Systeme.

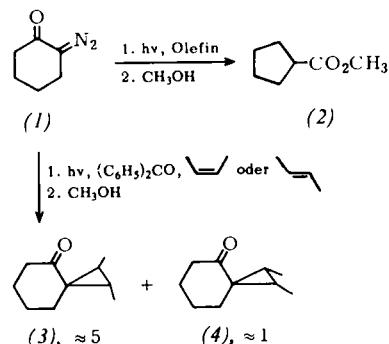
Die Addition von Monochlorcarbenoid an 2-Methylnorbornen ergab das stabile *exo-anti*-Addukt und 2-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-3-en, das dem *exo-syn*-Addukt entstammt. Damit ist gezeigt, daß die Eliminierung von HCl aus dem *exo-syn*-Addukt von der vorhergehenden Umlagerung oder Ionisierung zum Allylsystem abhängt.

[*] Dr. C. W. Jefford
Chemistry Department, Temple University
Philadelphia, Pa. 19122 (USA)

Photosensibilisierte Zersetzung von Diazoketonen

Von M. Jones jr. (Vortr.) und W. Ando^[*]

Diazoketone wie (1) unterliegen sogar in Gegenwart von Carbenacceptoren der photochemischen Wolff-Umlagerung zu (2), während sie bei der durch Benzophenon sensibilisierten Photolyse in Spiroketone übergehen (Ausbeute 20–50%). Dabei bildet sich aus *cis*- und *trans*-2-Buten die gleiche Mischung der Addukte (3) und (4). Vermutlich kann sich das in Gegenwart von Benzophenon gebildete Triplet-Carben nicht in das Triplet-Keten umlagern; stattdessen reagiert das Carben mit dem Olefin.

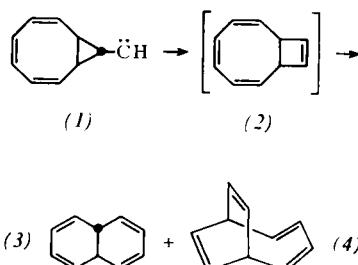


[*] Prof. Dr. M. Jones jr. und W. Ando
University of Princeton
Princeton, N. J. (USA)

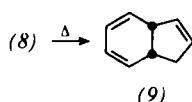
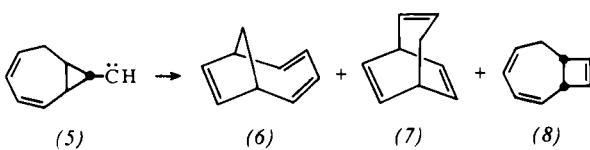
Umlagerung stark ungesättigter Cyclopropylcarbene

Von M. Jones jr. (Vortr.), S. D. Reich, L. T. Scott und L. E. Sullivan^[*]

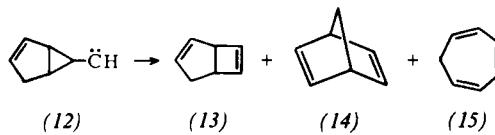
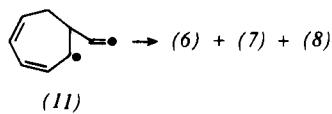
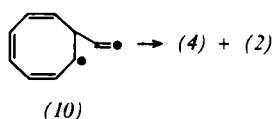
Bei der Erzeugung ungesättigter Cyclopropylcarbene des Typs (1), (5) oder (12) entstehen neben den normalen Ringverweiterungsprodukten auch umgelagerte Verbindungen^[1,2]. So gibt (1) *trans*-9,10-Dihydronaphthalin (3)^[3], das über das Cyclobuten (2) entsteht, und Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (4). (4) könnte sich entweder durch Umlagerung von (1) oder (2) bilden.



Die Umlagerung von (5) führt zu (6), (7) und (8). Man könnte vermuten, daß (6) und (7) aus (8) entstehen; (8) lagert sich aber in (9) und nicht in (6) und/oder (7) um. Deshalb wird angenommen, daß die Carbene (1) und (5) an der Umlagerung beteiligt sind. Wir schlagen einen Reaktionsablauf über (10) und (11) vor.



Ähnliche Umlagerungen finden in kleineren Systemen statt: Beispielsweise geht (12) in (13), (14) und (15) über.



[*] Prof. Dr. M. Jones jr., S. D. Reich, L. T. Scott und L. E. Sullivan
University of Princeton
Princeton, N. J. (USA)

[1] M. Jones jr. u. L. T. Scott, J. Amer. chem. Soc. 89, 150 (1967).

[2] M. Jones jr. u. S. D. Reich, J. Amer. chem. Soc. 89, 3935 (1967).

[3] S. Masamune, C. G. Chin, K. Hojo u. R. T. Seidner, J. Amer. chem. Soc. 89, 4804 (1967).

Synthese und Chemie von Bicyclo[x.2.0]-Systemen

Von A. P. Krapcho (Vortr.) und J. H. Lesser [*]

Wir fanden, daß die 1,2-Cycloaddition von Dimethylketen an Cycloolefine eine allgemeine Methode zur Gewinnung von Bicyclo[x.2.0]alkanonen mit $x = 6$ oder 7 ist. Die Strukturen der erhaltenen Bicycloalkanone wurden durch IR-, UV- und NMR-Spektroskopie in Verbindung mit Deuteriumtausch-Versuchen und Elementaranalysen ermittelt.

Es wurde versucht, einige der Bicyclo[x.2.0]alkanone zu isomerisieren. Dabei interessierte besonders die Stabilität der Brücke in den *cis*-verknüpften Verbindungen. Die Identifizierung der Isomerisierungsprodukte wurde durch die NMR-Spektren – besonders aufgrund des *gem*-Dimethylbereiches – erleichtert. Die *trans*-Bicyclo[6.2.0]decan- und *trans*-Bicyclo[7.2.0]undecan-Systeme sind stabiler als die *cis*-Isomeren.

An einem Modellsystem ähnlicher Art wurden die ersten Schritte einer Synthese des Sesquiterpens Isocaryophyllen untersucht.

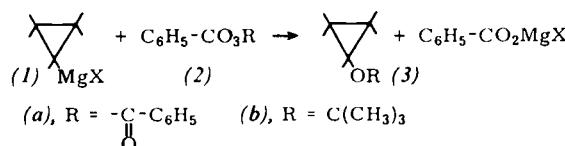
[*] Prof. Dr. A. P. Krapcho und Dr. J. H. Lesser
Department of Chemistry, University of Vermont
Burlington, Vermont 05401 (USA)

Die direkte Umwandlung von Cyclopropylbromiden in Cyclopropyloxy-Derivate

Von D. T. Longone [*]

Cyclopropylalkohole und -ester sind Schlüsselsubstanzen bei zahlreichen mechanistischen Überlegungen; an genaueren Untersuchungen dieser Verbindungen mangelt es nur wegen ihrer schlechten Zugänglichkeit. Cyclopropylhalogenide haben sich bisher trotz ihrer leichten Darstellbarkeit über Halogen-carbenreaktionen nicht als Vorstufen von Cyclopropyloxy-Derivaten – Estern, Äthern, Alkoholen – bewährt. Die Halogenide sind praktisch inert gegenüber S_N2 -Reaktionen und setzen sich auch nur unter Ringöffnung in S_N1 -Reaktionen um.

Uns gelang erstmals eine präparativ brauchbare Umwandlung von Cyclopropylhalogeniden in Cyclopropyloxyverbindungen. Dabei werden Cyclopropylcarbanionen für einen nucleophilen Angriff auf das Sauerstoffatom eines Substrates verwendet. Ein Beispiel ist die Reaktion einer Cyclopropyl-Grignard-Verbindung (1) mit Benzoylperoxid (2a) oder tert.-Butylperbenzoat (2b) zu einem Cyclopropylbenzoat (3a) bzw. einem tert.-Butyl-cyclopropyläther (3b).



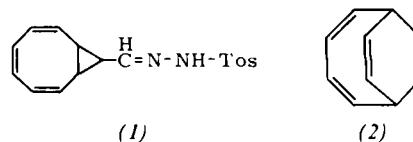
Verbindungen vom Typ (3b) sind besonders nützlich, weil sie in praktisch quantitativer Ausbeute von Acetanhydrid/ BF_3 -Äther in Acetate übergeführt werden. Cyclopropylester (3a) können mit CH_3Li oder $LiAlH_4$ reduktiv zu Cyclopropanolen gespalten werden; somit ist die Umwandlung von Halogeniden in Alkohole möglich geworden.

[*] Prof. Dr. D. T. Longone
University of Michigan
Ann Arbor, Mich. 48104 (USA)

Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen [**]

Von S. Masamune [*]

Eine Lösung von Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-*trans*-9-carbaldehyd-tosylhydrazone (1) in trockenem Tetrahydrofuran, das eine äquimolare Menge $NaOCH_3$ enthält, wurde bei $-30^\circ C$ mit einer Hanovia-Quecksilberlampe (Pyrexfilter) bestrahlt.



Beim Aufarbeiten unterhalb $0^\circ C$ erhielten wir zwei neue Verbindungen A und B in 45 bzw. 21 % Ausbeute, außerdem Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (2) (7%) und Cyclooctatetraen (27%).

NMR-, UV- und massenspektroskopisch sowie durch chemische Reaktionen ergab sich, daß A Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen (3) ist. Für B wurden die Strukturen (4) und (5) vorgeschlagen.

