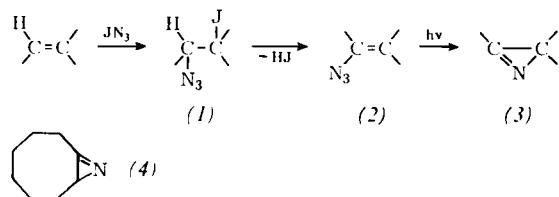


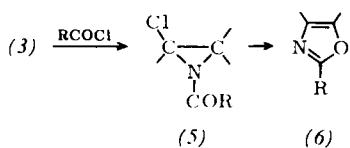
Synthese und Chemie von 1-Azirinen

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.

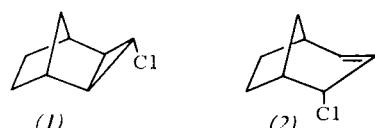
[*] Prof. Dr. A. Hassner
University of Colorado
Boulder, Colo. 80302 (USA)

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*-stereoselktiv; 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 Cyclopropylchloridecks 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.

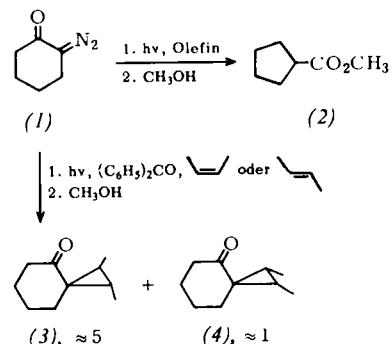
Die Addition von Monochlorcarbenoid an 2-Methylnorbornen ergab das stabile *exo-anti*-Addukt und 2-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-3-en, das dem *exo-syn*-Addukt entstammt. Damit ist gezeigt, daß die Eliminierung von HCl aus dem *exo-syn*-Addukt von der vorhergehenden Umlagerung oder Ionisierung zum Allylsystem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

