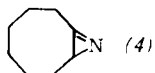
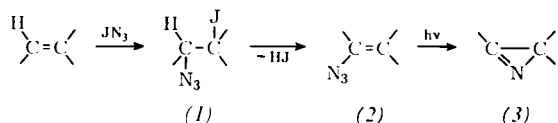


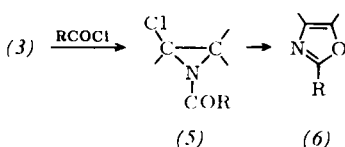
## Synthese und Chemie von 1-Azirinen

Von A. Hassner<sup>[\*]</sup>

Wir beschreiben eine allgemeine Synthese der früher schwer zugänglichen Azirine (Azacyclopropene) (3). An eine stereospezifische JN<sub>3</sub>-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<sub>4</sub> 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<sub>3</sub>-Adduktes von Bromphenylacetylen zu Diphenylmalonsäure-dinitril unter milden Bedingungen verläuft vermutlich über ein Aziriniumion oder -radikal.

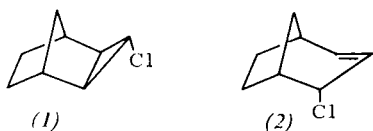
[\*] Prof. Dr. A. Hassner  
University of Colorado  
Boulder, Colo. 80302 (USA)

## Das *exo*-Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octan-System

Von C. W. Jefford<sup>[\*]</sup>

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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>Li (aus CH<sub>3</sub>Cl) 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<sup>2,4</sup>]octan (1), waren gegenüber Wärme und Ag<sup>+</sup> in wässriger Lösung recht beständig. Eine Ionisierung des Cyclopropylchlorids 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.

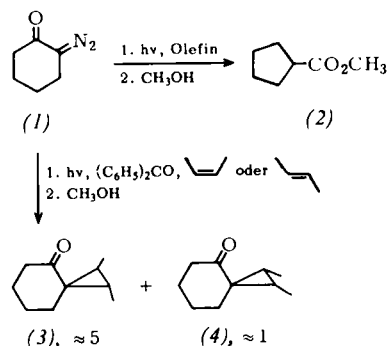
Die Addition von Monochlorcarbenoid an 2-Methylnorbornen ergab das stabile *exo-anti*-Addukt und 2-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-3-en, das dem *exo-syn*-Addukt entstammt. Damit ist gezeigt, daß die Eliminierung von HCl aus dem *exo-syn*-Addukt von der vorhergehenden Umlagerung oder Ionisierung zum Allylsystem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

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 Triplett-Carben nicht in das Triplett-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<sup>[\*]</sup>

Bei der Erzeugung ungesättigter Cyclopropylcarbene des Typs (1), (5) oder (12) entstehen neben den normalen Ring-erweiterungsprodukten auch umgelagerte Verbindungen<sup>[1,2]</sup>. So gibt (1) *trans*-9,10-Dihydronaphthalin (3)<sup>[3]</sup>, 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.

