

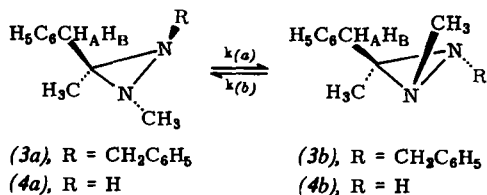
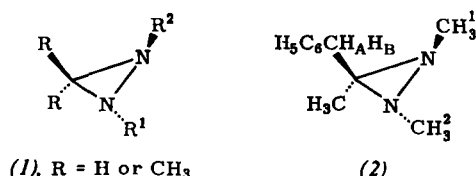
[16] B. C. Roquette u. W. D. Walters, J. Amer. chem. Soc. 84, 4049 (1962); J. phys. Chem. 68, 1906 (1964); S. W. Benson, K. W. Egger u. D. M. Golden, J. Amer. chem. Soc. 87, 468 (1965); H. M. Frey, Advances in Physical Organic Chemistry 4, 176 (1966); D. J. Trecker u. R. S. Foote, J. org. Chemistry 33, 3527 (1968); H. Prinzbach u. H.-D. Martin, Chimia 23, 37 (1969).

[17] H. Prinzbach u. E. Druckrey, Tetrahedron Letters 1965, 2959; E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. 88, 2882 (1966).

Trennung inversionsisomerer Diaziridine. Langsame Inversion am dreibindigen Stickstoffatom^[1]

Von A. Mannschreck und W. Seitz^[*]

Diaziridine (1) mit unterschiedlichen Substituenten R¹ und R² an den Stickstoffatomen zeigen im ¹H-NMR-Spektrum bei Temperaturen bis 100 °C zwei Resonanzen für die Reste R am Ring-Kohlenstoffatom^[2]. Hieraus ist zu schließen, daß die Inversion an mindestens einem N-Atom verhältnismäßig langsam verläuft; für die freien Enthalpien der Aktivierung ΔG_c^\ddagger ergeben sich untere Grenzwerte von 21 kcal/mol. Daher wurde vorausgesagt^[2], daß man bei geeignet substituierten Diaziridinen und in ähnlicher Weise auch bei Oxaziridinen die „Inversionsisomeren“ trennen könne. Brois^[3] sowie Felix und Eschenmoser^[4] isolierten die Isomeren der N-Chlor-aziridine. Optisch aktive Oxaziridine^[5] wurden kürzlich nachgewiesen^[**], während stabile inversionsisomere Diaziridine bisher nicht bekannt waren.



Eine Aussage über ΔG_c^\ddagger ist auch bei (2) möglich, das gleiche Substituenten an den Stickstoffatomen, jedoch unterschiedliche Reste am Ring-Kohlenstoffatom trägt. (2), Fp = 24 bis 26,5 °C, wurde aus Methylbenzylketon, Methylamin und N-Methylhydroxylamin-O-sulfonsäure analog zu einem von Schmitz^[6] angegebenen Verfahren dargestellt. Die N-Methyl-Signale gleicher Intensität bei $\tau = 7,43$ und 7,59 (Diphenyläther, 28 °C) sind auch bei 159 °C noch nicht verbreitert, woraus sich ein unterer Grenzwert für ΔG_c^\ddagger von 22 kcal/mol ergibt. Darüber hinaus sind im Spektrum außer dem Multiplett der Phenylprotonen nur das C-Methyl-Singulett bei $\tau = 8,92$ und die AB-Absorption der Methylengruppe bei 7,17 und 7,35 (J = 13,9 Hz) zu sehen. Diese Befunde sind nur mit der trans-Struktur (2) im Einklang.

Die vorausgesagte Trennung konnten wir bei (3a) und (3b) verwirklichen. Die bei der Synthese aus Methylbenzylketon, Benzylamin und N-Methylhydroxylamin-O-sulfonsäure erhaltene Mischung ergab nach zweimaliger präparativer Dünnschichtchromatographie bei 20 °C an Kieselgel (Merck HF₂₅₄) mit Benzol/Äthanol (9:1) als Laufmittel zwei nicht kristallisierende Produkte:

	R _F	n _D ^{19,8}	τ (N—CH ₃)	τ (N—CH ₂)	τ (C—CH ₃)	τ (C—CH ₂ H _B)
(3a)	0,6	1,5545	7,64	6,20	8,88	7,06; 7,29 (J = 13,9 Hz)
(3b)	0,5	1,5572	7,46	6,43	8,81	7,15; 7,28 (J = 13,9 Hz)

Die τ -Werte (CCl₄, 28 °C) stimmen mit denen bekannter Diaziridine^[2] überein. Das gewonnene (3a) zeigte keine Signale des anderen Isomeren, während die erhaltenen Proben von (3b) 6% (3a) enthielten. Die Elementaranalysen und Molekulargewichte entsprachen den Erwartungen, ebenso die IR-Spektren, die sich nur von 1080 bis 1130 cm⁻¹ geringfügig unterscheiden; beide Produkte zeigten das für Diaziridine charakteristische Oxidationsvermögen. In C₂Cl₄ als Lösungsmittel stellt sich bei 70,0 °C, ausgehend von (3a) oder (3b), mit einer Halbwertszeit von 431 min ein Gleichgewicht [49,8% \pm 0,4% (3a)] ein. Hieraus enthält man die Geschwindigkeitskonstante $k(3a) = k(3b) = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ sowie $\Delta G_{(3a)}^\ddagger = \Delta G_{(3b)}^\ddagger = 27,3 \pm 0,2 \text{ kcal/mol}$ ^[7].

Analog verhielten sich (4a) und (4b), aus deren Mischung^[8] in Pentan bei -10 °C reines (4a), Fp = 27–28 °C, kristallisierte. Wiederholte Abtrennung von (4a) durch Kristallisation und Dünnschichtchromatographie lieferte 90% (4b), Fp < 5 °C. Unter den bei (3a) und (3b) angewendeten Versuchsbedingungen ergaben sich R_F(4a) = 0,4, R_F(4b) = 0,3, $\Delta G_{(4a)}^\ddagger = 27,1$ und $\Delta G_{(4b)}^\ddagger = 26,3 \text{ kcal/mol}$ ^[9]; im Gleichgewicht überwiegt ein Isomeres (75,3%), dem wir aus sterischen Gründen Struktur (4a) zuschreiben. Erst aus dieser Festlegung ergibt sich mit Hilfe von τ -Werten die Zuordnung für (3a) und (3b).

Da im Verlauf aller ausgeführten Äquilibrierungen keinerlei Anzeichen für Nebenprodukte auftraten, halten wir Mechanismen, bei denen sich der Dreiring intermediär öffnet, für weniger wahrscheinlich. Die Isomeren dürften vielmehr durch konsekutive Stickstoffinversionen ineinander übergehen^[10].

Eingegangen am 13. Januar 1969 [Z 935]

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Mannschreck und cand. chem. W. Seitz
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] II. Mitteilung über Protonenresonanz-Untersuchungen zur Inversion am dreibindigen Stickstoffatom. — I. Mitteilung: [2].

[2] A. Mannschreck, R. Radeglia, E. Gründemann u. R. Ohme, Chem. Ber. 100, 1778 (1967).

[3] S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. 90, 506, 508 (1968); vgl. J. M. Lehn u. J. Wagner, Chem. Commun. 1968, 148.

[4] D. Felix u. A. Eschenmoser, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 224 (1968).

[5] D. R. Boyd, Tetrahedron Letters 1968, 4561; F. Montanari, I. Moretti u. G. Torre, Chem. Commun. 1968, 1694; J. M. Lehn, persönliche Mitteilung.

[**] Anmerkung bei der Korrektur (17. Febr. 1969): Neuerdings gelang uns die Anreicherung der beiden inversionsisomeren 2,3-Dimethyl-3-benzylloxaziridine. Bei 75 °C wurden im Laufe von 3,5 Tagen keine Anzeichen für Äquilibrierungen festgestellt, d.h. $\Delta G^\ddagger > 30 \text{ kcal/mol}$. A. Mannschreck u. J. Linss, unveröffentlicht.

[6] E. Schmitz: Dreiringe mit zwei Heteroatomen. Springer-Verlag, Berlin 1967, S. 75.

[7] Näheres zur Methodik s. A. Mannschreck, A. Mattheus u. G. Rissmann, J. molecular Spectroscopy 23, 15 (1967).

[8] C. J. Paget u. C. S. Davis, J. med. Chem. 7, 626 (1964).

[9] Ein möglicher Einfluß der NH-Prototropie auf diese beiden Inversionsschwellen wurde noch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen.

[10] Daher wurde für die Berechnung aller ΔG^\ddagger -Werte ein Durchlässigkeitsfaktor von 0,5 verwendet. Vgl. J. E. Anderson u. J. M. Lehn, J. Amer. chem. Soc. 89, 81 (1967).

Intramolekulare Photocycloaddition von N,N'-Alkylendimaleiminiden^[**]

Von F. C. De Schryver, I. Bhargwaj und J. Put^[*]

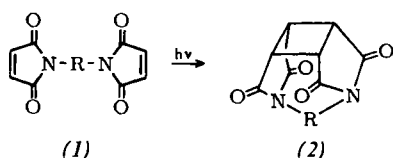
Maleinsäureanhydrid und Maleiminidderivate können intermolekulare Photocycloadditionen eingehen oder mit Verbindungen, die Doppel- oder Dreifachbindungen enthalten, unter Photocycloaddition reagieren^[1,2]. Es sind auch viele intramolekulare Additionen dieser Art bekannt^[3], aber nach Eaton „könnte die räumliche Nähe der kondensierenden

Systeme in diesen Beispielen besonders bedeutsam für die Leichtigkeit der Cycloaddition sein^[4].

Bei den meisten intramolekularen Photodimerisationen bildet sich durch C₄-Cycloaddition ein fünf- oder sechsgliedriger Ring^[2]. Wir berichten über die Photocyclomerisation von Dimaleiminiden (1), in denen die reagierenden Doppelbindungen durch eine Alkylkette getrennt sind, zu den Tetracyclen (2). Die Reaktion wird in CH₃CN oder CH₂Cl₂ durchgeführt. IR-, NMR- und besonders Massenspektren dienten zum Strukturbeweis (Tabelle). Statt der charakteristischen –CH=CH-Absorptionen von (1) treten in (2) Absorptionen auf, die dem Cyclobutanring zugeschrieben werden können. In den UV-Spektren der Produkte (2) fehlte die Absorption des –CH=CH–CO-Systems bei ≈ 300 nm.

Derartige Cyclomerisationen zwischen weit entfernten Teilen eines Moleküls scheinen auch bei der UV-Bestrahlung von Dinucleotiden, die Pyrimidinbasen enthalten, einzutreten^[7].

Wenn die beiden Maleiminidringe wie im *m*-Phenylendimaleiminid durch einen starren Phenylring verbunden sind, tritt wie erwartet keine intramolekulare Cyclisierung ein, sondern die Verbindung polymerisiert.



	R	(1)				(2)				
		Fp (°C)	IR (ν, cm ⁻¹) [a]	NMR (δ) [b]	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (ν, cm ⁻¹) [a]	NMR (δ) [b]	M+	MW [c]
a	(CH ₂) ₃	174,5	3085, 680, 840	6,73	100	350	3040	—	234	
b	(CH ₂) ₄	206	3094, 690, 840	6,89	85	350	3020	3,80	248	
c	(CH ₂) ₅	107	3080, 695, 835	6,75	98	349	3010	3,80	262	264
d	(CH ₂) ₆	144 [d]	3090, 695, 835	6,74	95	291	3000	3,80	276	280
e	(CH ₂) ₇	85,5	3080 690, 860	6,76	80	269	2980	3,80	290	
f	CH ₂ OCH ₂	129,5 [e]	3100, 698, 840	6,81	100	320 (Zers.)	3040	—	236	

[a] In KBr. [b] Signale der vier Cyclobutanprotonen, alle Signale Singulett. Alle Aufnahmen in CDCl₃ außer (1b) und (2b), die in [D₆]-DMSO aufgenommen wurden; (2a) und (2f) sind nicht genügend löslich. [c] Molekulargewicht mit einem Mechrolab-301-A-Dampfdruck-Osmometer in CHCl₃ gemessen. [d] 136–141 °C[5]. [e] 128–132 °C [6].

Die Cyclodimerisation von *N,N'*-Hexamethylendimaleiminid (1d) zu 5,12-Diazatetracyclo[10.2.1.12⁵.03¹⁴]hexadecan-4,13-15,16-tetraon (2d) wurde eingehender untersucht. Eine Steigerung der (1d)-Konzentration von 5 · 10⁻³ mol/l auf das Zehnfache führte zu einer Verminderung der Ausbeute von 95 auf 85%; der Rest war polymeres Material. Die Zugabe von Benzophenon als Sensibilisator verringerte die Ausbeute auf 80%, während die Anwesenheit von Sauerstoff die Reaktion nicht hemmte. Besonders überraschend sind die Leichtigkeit und die Geschwindigkeit der Reaktion. *N*-Butylmaleiminid dimerisiert unter den gleichen Bedingungen ohne Sensibilisator nur in 15 % Ausbeute.

Eingegangen am 29. Januar 1969 [Z 936]

[*] Dr. F. C. De Schryver, Dr. I. Bhardwaj und Lic. Sc. J. Put
Laboratorium voor Macromoleculaire Scheikunde
Universiteit te Leuven
Naamse straat 96, Leuven (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Center of High Polymer Research, von Gevaert-Agfa und von der National Science Foundation unterstützt.

[1] G. O. Schenck u. R. Steinmetz, Bull. Soc. chim. belges 71, 781 (1962).

[2] R. Steinmetz, Fortschr. chem. Forsch. 3, 445 (1967).

[3] W. L. Dilling, Chem. Reviews 66, 373 (1966).

[4] P. E. Eaton, Accounts chem. Res. 1, 52 (1968).

[5] R. C. Cotter, C. K. Sauer u. J. M. Whelan, J. org. Chemistry 26, 10 (1961).

[6] P. O. Tawney, R. H. Snyder, E. P. Conger, K. A. Leibbrand, C. H. Stittler u. A. R. Williams, J. org. Chemistry 26, 15 (1961).

[7] J. G. Burr, Advances in Photochemistry 6, 193 (1968), und dort zit. Lit.

Formale Diradikale mit Singulett-Grundzustand^[1]

Von R. Gleiter und Roald Hoffmann^[*]

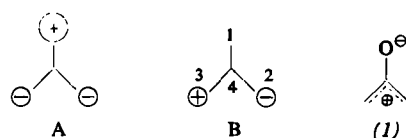
Moleküle, für die sich als klassische Valenzstrukturen nur diradikalische Strukturen formulieren lassen, treten im allgemeinen in Theorie und Experiment im Triplett-Grundzustand auf. Hier sollen zwei neue Möglichkeiten mitgeteilt werden, wie man den Singulettzustand solcher formaler Diradikale stabilisieren kann^[2].

Wenn man für Trimethylenmethan, ein typisches Kohlenstoff-Diradikal, eine D_{3h}-Geometrie annimmt, erhält man ein entartetes Paar nichtbindender π-Orbitale, die mit nur zwei Elektronen besetzt werden. Wie Rechnungen^[3] und Experimente^[4] zeigen, scheint der Grundzustand dieses Systems ein Triplett zu sein. Von den beiden nichtbindenden Orbitalen A und B hat A einen großen Koeffizienten an C-1, B aus Symmetriegründen dagegen nicht^[5].

Ersetzt man im Trimethylenmethan C-1 und die beiden daran gebundenen H-Atome durch Sauerstoff, so wird die Entartung der Orbitale aufgehoben, indem B konstant bleibt,

während A stabilisiert wird. Durch diese Substitution erhält man Oxallyl (1), das sich als geöffnetes Cyclopropan auffassen läßt. Frühere Berechnungen zeigten^[2b], daß zwar sein niedrigster Singulettzustand im Vergleich zu dem des Trimethylenmethans beträchtlich stabilisiert ist, der niedrigste Triplett-Zustand aber trotzdem um 0,1 eV stabiler ist und somit den Grundzustand darstellt.

Um zu Diradikalen mit Singulett-Grundzustand zu gelangen, prüfen wir die Molekülorbitale sehr vieler Kohlenstoff-Diradikale. Dabei achteten wir besonders auf Moleküle, bei



denen in einem der beiden nichtbindenden Orbitale die Koeffizienten an einem oder mehreren Kohlenstoffatomen wesentlich größer als im andern sind. Diese Kohlenstoffatome ersetzen wir dann durch Sauerstoff und führten Pariser-Parr-Pople-Rechnungen mit Konfigurationswechselwirkung aus^[6].

Auf diese Weise fanden wir die Moleküle (2)–(4) mit Singulett-Grundzuständen sowie andere Moleküle, bei denen der niedrigste Singulett- und Triplettzustand sehr eng beieinander liegen. Unter den Formeln sind die ersten beiden angeregten Zustände relativ zum Grundzustand (in eV) angegeben: