

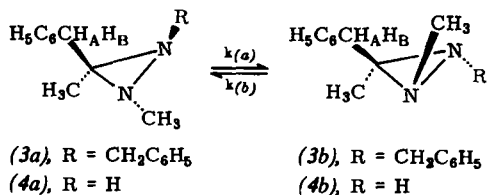
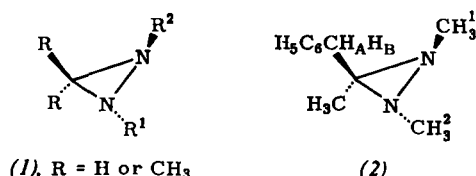
[16] B. C. Roquette u. W. D. Walters, J. Amer. chem. Soc. 84, 4049 (1962); J. phys. Chem. 68, 1906 (1964); S. W. Benson, K. W. Egger u. D. M. Golden, J. Amer. chem. Soc. 87, 468 (1965); H. M. Frey, Advances in Physical Organic Chemistry 4, 176 (1966); D. J. Trecker u. R. S. Foote, J. org. Chemistry 33, 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 Multipllett 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 CH ₃)
(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