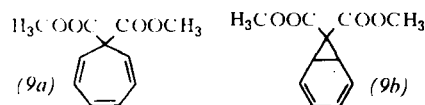


(5) und (6), und der Vergleich der chemischen Verschiebungen von (7) und (8) mit denen von 2,4,6-Cycloheptatrien-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (9a) und Norcaradien-7,7-dicarbonsäure-dimethylester (9b)^[9] zeigen, daß weder Cycloheptatriene (7a) und (8a) noch Norcaradiene (7b) und (8b) vorliegen. Diese Werte sind jedoch zu



erwarten für Gleichgewichte (7a) \rightleftharpoons (7b) und (8a) \rightleftharpoons (8b), bei denen jeweils die Cycloheptatrienstruktur die niedrigere freie Enthalpie hat. Die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von (7) und (8) ist außerdem ein starker Hinweis für mobile Gleichgewichte.

Eingegangen am 14. Januar 1971 [Z 360]

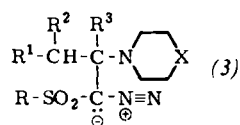
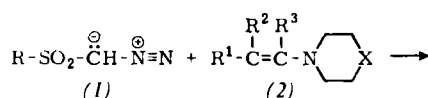
- [1] Teil der Diplomarbeit W. Betz, Universität Stuttgart 1970.
 [2] Übersicht: G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 402 (1967); R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, ibid. 1970, 5173; und dort zit. Lit.
 [3] M. E. Vol'pin, I. S. Akhrem u. D. N. Kursanov, Khim. Nauka i Prom. 2, 656 (1957); Chem. Abstr. 52, 4294 (1958).
 [4] C. R. Ganellin u. R. Pettit, J. Chem. Soc. 1958, 576.
 [5] W. v. E. Doering u. D. W. Wiley, Tetrahedron 11, 183 (1960).
 [6] G. D. Sargent, N. Lowry u. S. D. Reich, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5985 (1967).
 [7] H. J. Dauben jr., persönliche Mitteilung an G. D. Sargent, zitiert in [6].
 [8] M. J. S. Dewar u. R. Pettit, J. Chem. Soc. 1956, 2021.
 [9] J. A. Berson, D. R. Hartter, H. Klinger u. P. W. Grubb, J. Org. Chem. 33, 1669 (1968); M. Görlitz u. H. Günther, Tetrahedron 25, 4467 (1969).

Elektrophile Alkylierung von α -Diazosulfonen mit Enaminen

Von A. M. van Leusen, B. A. Reith, R. J. Mulder und J. Strating^[*]

Bei Reaktionen von Diazoverbindungen mit Enaminen scheint der Verlauf hauptsächlich vom Typ der Diazoverbindung abzuhängen. Während einer Untersuchung der Photolyse von α -Diazosulfonen^[1] wurde gefunden, daß sich α -Diazosulfone (1) ohne Bestrahlung an Enamine (2) zu α -alkylierten α -Diazosulfonen (3) addieren. Erstaunlicherweise bleibt die Diazogruppe dabei unverändert.

Die alkylierten Diazosulfone (3) entstehen in hohen Ausbeuten, entweder durch Reaktion von (1)^[2], das in über-



[*] Dr. A. M. van Leusen, Drs. B. A. Reith und Prof. Dr. J. Strating
 Department of Organic Chemistry
 University of Groningen
 Groningen, Zernikelaan (Niederlande)
 Dr. R. J. Mulder, jetzige Adresse
 Koninklijke Zwavelzuurfabrieken v/h Ketjen N.V.,
 Amsterdam (Niederlande)

	R	R ¹	R ²	R ³	X
(3a)	p-Tolyl	CH ₃	CH ₃	H	O
(3b)	p-Tolyl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂
(3c)	p-Tolyl	C ₆ H ₅	H	H	O
(3d)	p-Tolyl	H	H	C ₆ H ₅	O
(3e)	C(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	H	O
(3f)	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	O

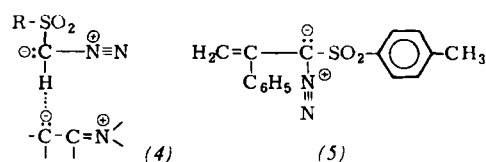
	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (cm ⁻¹) νN≡N νSO ₂	
(3a) [a]	89	103–104	2067	1330, 1155
(3b)	77	82– 83.5	2072	1335, 1157
(3c)	50	109–111	2060	1308, 1150, 1120
(3d)	78	86– 87	2100	1330, 1155
(3e)	88	91– 92	2072	1315, 1155
(3f)	82	84– 85	2076	1318, 1120

[a] NMR-Daten (in CDCl₃) von (3a) [typisch für die Verbindungen (3)]: δ(R)=2.43 (3 H/s), 7.73 (2 H/d), 7.33 (2 H/d), J=8 Hz; δ(R¹)=0.58 (3 H/d); δ(R²)=1.02 (3 H/d), J=6 Hz; δ(H)=1.1–2.3 (1 H/m); δ(R³)=2.95 (1 H/d), J=11 Hz; δ(Morpholino)=2.39 (4 H/m), 3.63 (4 H/m).

schüssigem (2) gelöst ist, oder durch Umsetzung äquimolarer Mengen (1) und (2) in Acetonitril (2–5 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln). Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol oder Äther/Petroläther umkristallisiert.

Diese Reaktion ist eine der sehr wenigen, bei denen in einer Diazoverbindung ein α -Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe ersetzt wird^[3]. Außerdem kann die Reaktion als nucleophile Addition an C_α eines Enamins angesehen werden. Derartige Reaktionen sind zwar bei Iminiumsalzen, nicht aber bei unprotonierten Enaminen üblich^[4].

α -Diazoketone und α -Diazooester, die ein α -Wasserstoffatom haben, reagieren anders mit Enaminen: Durch 1,3-dipolare Cycloaddition unter Beteiligung der Diazofunktion entstehen Pyrazole^[5]. Diesen Unterschied versuchen wir wie folgt zu erklären: Da die Fähigkeit des Methinprotons zur Mitwirkung an Wasserstoffbrücken vermutlich bei α -Diazosulfonen größer als bei α -Diazoketonen ist^[6], könnte das mit Diazosulfonen reagierende Enamin etwas Iminium-Charakter bekommen, wie in (4) angedeutet^[7]. Mit dieser Vorstellung ließe sich verstehen, warum der nucleophile Angriff an C_α des Enamins bei α -Diazosulfonen leichter vonstatten geht als bei α -Diazoketonen.



Die Eigenschaften der Produkte (3) sind ebenfalls bemerkenswert. Während α -Tosyldiazoäthan^[1b] thermisch instabil und sehr reaktiv ist, bleibt beispielsweise (3a) unter zahlreichen Bedingungen stabil. Die Diazogruppe in (3a) kann auch nur schwierig ausgetauscht werden.

Mit HCl in Äther bildet (3a) ein Salz (laut NMR-Spektrum Protonierung am Morpholino-Stickstoff), in dem die Diazogruppe noch vorhanden ist. An der Luft gibt es langsam HCl ab und geht wieder in (3a) über. Offenbar entsteht das Salz auch in wässriger 2NHCl, in der sich das wasserunlösliche (3a) auflöst. Behandlung mit NaOH setzt (3a) wieder frei. Mit Chlor in 2NHCl wird allerdings die Diazogruppe gegen zwei Chloratome ausgetauscht; die gleichzeitige Hydrolyse führt zu 1,1-Dichlor-3-methyl-1-tosyl-2-butanon (Fp=87–89°C, 69% Ausbeute).

Das Hydrogenchlorid von (3d) wird ähnlich erhalten. In Chloroform bei Raumtemperatur spaltet das Salz Morpholiniumchlorid ab und geht dabei in ein neues, ungesättigtes α -Diazosulfon, 3-Diazo-2-phenyl-3-tosyl-1-propen (5), ein gelbes Öl, über, das als Triphenylphosphazin charakterisiert wurde (Fp = 138–140°C, 65% Gesamtausbeute).

Die Diazogruppe in (3a) kann mit NaBH₄ in Methanol reduziert werden. Man erhält 1-Hydrazino-3-methyl-2-morpholino-1-tosyl-1-buten (Fp = 133–135°C, 93% Ausbeute), das in 2N HCl zum Hydrazon isomerisiert (Fp = 134 bis 134.5°C, 63% Ausbeute).

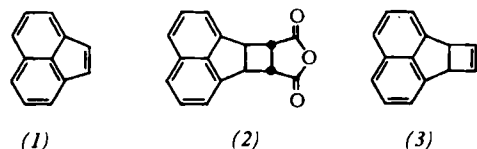
Eingegangen am 28. Januar 1971 [Z 361]

- [1] a) R. J. Mulder, Dissertation, Universität Groningen 1968, S. 49 ff; b) A. M. van Leusen u. J. Strating, Quart. Rep. Sulfur Chem. 5, 67 (1970).
 [2] A. M. van Leusen u. J. Strating, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 84, 151 (1965).
 [3] Siehe H. Plieninger u. D. von der Brück, Tetrahedron Lett. 1968, 4371; J. Hocker u. M. Regitz, Chem. Ber. 103, 1486 (1970).
 [4] Siehe A. G. Cook: Enamines. Synthesis, Structure and Reactions. Dekker, New York 1969.
 [5] F. Piozzi, A. Umani-Ronchi u. L. Merlini, Gazz. Chim. Ital. 95, 814 (1965); Bis(sulfonyl)diazomethane (ohne H₂) geben völlig andere Ergebnisse: U. Schöllkopf, E. Wiskott u. K. Riedel, Angew. Chem. 80, 153 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 138 (1968).
 [6] J. B. F. N. Engberts u. G. Zuidema, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 89, 741 (1970).
 [7] Der Einfachheit halber wurde die Wasserstoffbrücke zu C₉ gezeichnet; eine Wasserstoffbrücke zum Enamin-Stickstoff würde zum gleichen Endprodukt führen.

Ein Schweratom-Effekt bei der Photoreaktion von Maleinsäureanhydrid mit Acenaphthylen

Von Willy Hartmann und Hans-Georg Heine^[*]

Die Eigenschaft schwerer Atome, das Übergangsverbot zwischen Singulett- und Triplettzuständen zu lockern, ist in der Spektroskopie seit langem bekannt^[1]. Ein infolge dieses Phänomens veränderter Verlauf einer photochemischen Reaktion ist dagegen erst kürzlich und bislang nur bei der Dimerisation von Acenaphthylen (1)^[2], der Addition von Acrylnitril an (1)^[3] und der durch Rhodamin B sensibilisierten Oxygenierung von 2,5-Dimethylfuran^[4] beobachtet worden. Ein weiteres Beispiel fanden wir bei Untersuchungen zur Addition von Maleinsäureanhydrid an (1).



Belichtet^[5] man Lösungen von Maleinsäureanhydrid und (1) in Dioxan, Aceton oder Acetonitril, so erhält man ein Copolymer^[6] und/oder die Dimeren von (1)^[7]. Anders verläuft die Reaktion dagegen bei Verwendung halogener Lösungsmittel. Unter sonst gleichen Bedingungen entsteht als weiteres Produkt das Cycloaddukt (2) vom Fp = 235 bis 236°C. Die Ausbeute an (2) steigt hierbei auf Kosten

[*] Dr. W. Hartmann und Dr. H.-G. Heine
 Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
 der Farbenfabriken Bayer AG
 415 Krefeld-Uerdingen

der Bildung des Copolymeren proportional der Kernladungszahl des Halogens (s. Tabelle).

Das IR-Spektrum (KBr) von (2) zeigt die für ein gesättigtes cyclisches fünfgliedriges Anhydrid charakteristischen Banden bei 1790 und 1870 cm⁻¹. Im NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) finden sich im Intensitätsverhältnis 3:1:1 Signale bei τ = 2.0–2.5 (aromat. Protonen), 5.46 (benzyl. Protonen) sowie 4.55 (cycloaliph. Protonen). Im Einklang mit den spektroskopischen Daten liefert die oxidative Decarboxylierung des Adduktes mit Pb(OAc)₄/Pyridin^[8] das Cyclobutenderivat (3), Fp = 117.5–118.5°C,

Tabelle. Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung bei gemeinsamer Belichtung [5] von Maleinsäureanhydrid und Acenaphthylen.

Lösungsmittel	Ausb. (%) [b]		Umsatz von
	(1)-Dimere [a]	Copolymer (2)	(1) (%)
Dioxan	97	—	17
Aceton	61	29	50
Acetonitril	35	51	53
Dichlormethan	11	25	49
Dibrommethan	12	18	47
Jodmethan	13	—	81

[a] Stereoisomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung.

[b] Bezogen auf umgesetztes (1).

dessen Hydrierung (Essigester/5% Pd-Kohle) zum bekannten^[9] 6b,7,8,8a-Tetrahydro-cyclobut[a]acenaphthylen, Fp = 78.5–79.5°C, führt. Die anti-Konfiguration von (2) folgt aus der Ozonolyse, oxidativen Aufarbeitung und Veresterung mit Diazomethan zum cis,trans,cis-1,2,3,4-Cyclobutan-tetracarbonsäure-tetramethylester^[10].

anti-6b,7,8,8a-Tetrahydro-cyclobut[a]acenaphthylen-7,8-dicarbonsäure-anhydrid (2)

Nach 48 Std. Belichtung^[5] von 8.5 g (1) und 15 g Maleinsäureanhydrid in 150 ml wasserfreiem Dibrommethan wurden 0.35 g (9%) trans-Dimer von (1) abfiltriert. Eindampfen des Filtrates ergab einen festen Rückstand, der zur Abtrennung von nicht umgesetztem (1) (4.5 g) und Maleinsäureanhydrid zweimal mit je 75 ml wasserfreiem Äther digeriert wurde. Beim Auskochen des ätherunlöslichen Anteils mit 150 ml wasserfreiem Benzol blieben 1.1 g (18%) Copolymer zurück. Die benzolische Lösung lieferte nach Einengen und mehrfachem fraktionierendem Kristallisieren aus Benzol oder Essigester 4.3 g (70%) (2), Fp = 235–236°C, und 0.1 g (3%) cis-Dimer von (1) [Ausbeuten bezogen auf 47-proz. Umsatz von (1)].

Eingegangen am 1. Februar 1971 [Z 362]

- [1] a) M. Kasha u. S. P. McGlynn, Annu. Rev. Phys. Chem. 7, 403 (1956); b) K. S. Lower u. M. A. El-Sayed, Chem. Rev. 66, 199 (1966).
 [2] a) I.-M. Hartmann, W. Hartmann u. G. O. Schenck, Chem. Ber. 100, 3146 (1967); b) D. O. Cowan u. R. L. E. Drisko, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6281 (1970).
 [3] B. F. Plummer u. R. A. Hall, Chem. Commun. 1970, 44.
 [4] Th. Franken, Dissertation, Universität Bonn 1969.
 [5] Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W, Pyrex-Filter, 48 Std., N₂-Atmosphäre.
 [6] J. Petit u. L. Strzelecki, C. R. Acad. Sci. Paris 253, 2691 (1961).
 [7] K. Dziewoński u. G. Rapalski, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 2491 (1912).
 [8] A. A. Grob, M. Ohta u. A. Weiss, Angew. Chem. 70, 343 (1958).
 [9] J. Meinwald, Abstracts of Papers, 21. Nat. Organ. Chem. Symp. of ACS, Salt Lake City, 1969, 62.
 [10] R. Criegee u. H. Höver, Chem. Ber. 93, 2521 (1960).