

Das Hydrogenchlorid von (3d) wird ähnlich erhalten. In Chloroform bei Raumtemperatur spaltet das Salz Morphiniumchlorid 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 ($F_p = 138\text{--}140^\circ\text{C}$, 65% Gesamtausbeute).

Die Diazogruppe in (3a) kann mit NaBH_4 in Methanol reduziert werden. Man erhält 1-Hydrazino-3-methyl-2-morpholino-1-tosyl-1-butene ($F_p = 133\text{--}135^\circ\text{C}$, 93% Ausbeute), das in 2N HCl zum Hydrazon isomerisiert ($F_p = 134$ bis 134.5°C , 63% Ausbeute).

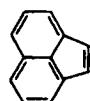
Eingegangen am 28. Januar 1971 [Z 361]

- [1] a) R. J. Mulder, Dissertation, Universität Groningen 1968, S. 49ff;
- 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 H_2) 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 C_β gezeichnet; eine Wasserstoffbrücke zum Enamin-Stickstoff würde zum gleichen Endprodukt führen.

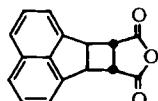
Ein Schweratom-Effekt bei der Photoreaktion von Maleinsäureanhydrid mit Acenaphthylen

Von Willy Hartmann und Hans-Georg Heine^[1]

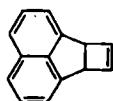
Die Eigenschaft schwerer Atome, das Übergangsverbot zwischen Singulett- und Triplettzuständen zu lockern, ist in der Spektroskopie seit langem bekannt^[11]. Ein infolge dieses Phänomens veränderter Verlauf einer photochemischen Reaktion ist dagegen erst kürzlich und bislang nur bei der Dimerisation von 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).



(1)



(2)



(3)

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 halogenierter Lösungsmittel. Unter sonst gleichen Bedingungen entsteht als weiteres Produkt das Cycloaddukt (2) vom $F_p = 235$ 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 (CD_2Cl_2) finden sich im Intensitätsverhältnis 3:1:1 Signale bei $\tau = 2.0\text{--}2.5$ (aromat. Protonen), 5.46 (benzyl. Protonen) sowie 4.55 (cycloaliph. Protonen). Im Einklang mit den spektroskopischen Daten liefert die oxidative Decarboxylierung des Adduktes mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4/\text{Pyridin}$ ^[8] das Cyclobutenderivat (3), $F_p = 117.5\text{--}118.5^\circ\text{C}$,

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

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

[a] Stereoisomerengemische unterschiedlicher Zusammensetzung.

[b] Bezogen auf umgesetztes (1).

dessen Hydrierung (Essigester/5% Pd-Kohle) zum bekannten^[9] 6b,7,8a-Tetrahydro-cyclobut[a]acenaphthylen, $F_p = 78.5\text{--}79.5^\circ\text{C}$, 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,7,8a-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. Ein-dampfen 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), $F_p = 235\text{--}236^\circ\text{C}$, 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., N_2 -Atmosphäre.

[6] J. Petit u. L. Strzelecki, C. R. Acad. Sci. Paris 253, 2691 (1961).

[7] K. Dziewoński u. G. Rapalski, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2491 (1912).

[8] C. 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).