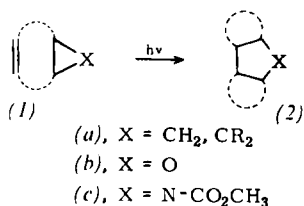


Photochemische Olefin-Aziridin-Cycloaddition^{[1][**]}

Von Michael Klaus und Horst Prinzbach^[*]

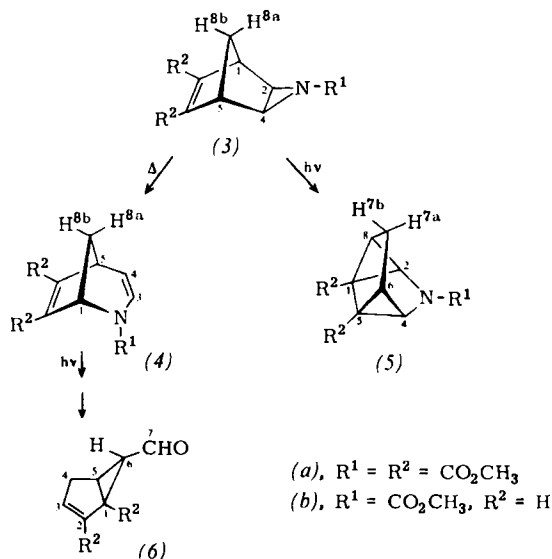
Intramolekulare $[2\pi + 2\sigma]$ -Photocycloadditionen zwischen Äthylen- und Cyclopropan- bzw. Oxiran-Einheiten zu Cyclopentan- $[(1a) \rightarrow (2a)]^{[2]}$ bzw. Tetrahydrofuran-Derivaten $[(1b) \rightarrow (2b)]^{[3]}$ sind präparativ wertvolle Synthesestufen^[4].



Am Beispiel (3a) zeigen wir, daß eine gleichartige Valenzisomerisierung auch zwischen C=C-Doppelbindung und Aziridinring $[(1c) \rightarrow (2c)]$ möglich ist^[5].

Aus Bicyclo[2.2.1]heptadien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester und Azidoameisensäuremethylester wird nach bekannten Verfahren^[6] über das Triazolin das *exo*-Aziridin (3a) gewonnen. Analog dem Isocyclus und Oxaheterocyclus stabilisiert sich (3a) beim Erhitzen (160°C, 3.0 g in 6.5 Std.) unter Spaltung einer exocyclischen Dreiring-

bindung zum Bicyclus (4a)^[7] (78% Ausbeute, farbloses Öl). Die aus spektroskopischen Daten (vgl. Tab.) abgeleitete Struktur ist zusätzlich durch Photolyse gesichert; nach Hydrolyse des Photoproduktes läßt sich der Aldehyd (6a) isolieren. Es können keine Produkte einer Di- π -methan-Umlagerung nachgewiesen werden.



Bei der direkten Belichtung von (3a) in O₂-freiem Acetonitril (-20°C, 5.0 g in 300 ml CH₃CN, 5.5 Std.) mit dem Vycor-gefilterten Licht einer Hg-Hochdrucklampe findet eine relativ rasche Umsetzung statt; neben polymerem Material und wenig (3-5%) hydrierten Produkten wird der

[*] Dr. M. Klaus und Prof. Dr. H. Prinzbach
 Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
 78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Verb. [a]	UV [b]	NMR(τ) [c]											
Fp(°C) (Kp(°C/ 10 ⁻³ Torr))	λ_{\max} (nm, ϵ)	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷		H ⁸		-OCH ₃	J(Hz)
								a	b	a	b		
(3a) (124–125)	217 (6200) 231 (S, 5100)	6.59 (M)	6.90 (brS)		6.90 (brS)	6.59 (M)				8.21 (dM)	8.60 (dM)	6.28 6.37	J _{8a,8b} = 9.2
(4a) (136–138)	217 (20700) 308 (1800)	4.63 (brM)		3.38 (dM)	4.94 (dD)	7.12 (M)				8.54 (dT)	8.27 (dM)	6.52	J _{3,4} = 8.0; J _{4,5} = 6.5; J _{8a,8b} = 11.0; J _{4,8b} = 1.2; J _{1,8b} \approx J _{5,8b} \approx 4; J _{1,8a} \approx J _{5,8a} \approx 1
(5a) 39–40 (150–155)	ϵ_{210} = 7800		5.85 (D)		5.85 (D)		7.86 („T“)	8.20 (D)	7.77 (dT)	7.86 („T“)		6.33	J _{2,8} = J _{4,6} = 7.5; J _{6,7b} = J _{8,7b} = 4.7; J _{7a,7b} = 12.3
(6a)	222 (4600)			3.40 (M)	6.80–7.31 (M)		8.34 (dD)	0.62 (D)				6.19 6.22	J _{5,6} = 4.5 H _{6,7} = 6.2
(7)		7.80 (dM)	5.73 (brD)		4.30 (dM)	\approx 7.3 (M)	6.63 (D)			7.37 (D)	8.08 (dM)	6.18 6.30	J _{1,2} = 8.1; J _{4,5} = 4.0; J _{4,8b} < 1; J _{2,4} < 1; J _{5,6} = 5.5; J _{2,6} \approx 1; J _{8a,8b} = 12.5; J _{1,8b} \approx J _{5,8b} \approx 3.5
(8)	ϵ_{210} = 4400	8.01 (dM)	5.69 (brD)		5.18 (brD)	7.43 (M)	6.70 (D)			7.68 (D)	8.50 (dM)	6.31 6.39 6.44 6.60	J _{1,2} = 8.5; J _{4,5} = 4.0; J _{5,6} = 5.8; J _{8a,8b} = 12.5; J _{1,8b} \approx J _{5,8b} \approx 4
(9)	ϵ_{210} = 3900	8.10–8.33 (M)	5.65 (brD)		5.41 (brD)	7.31 (M)	6.85 (D)			8.49 (D)	7.98 (dM)	6.25 6.32 6.41 6.79	J _{1,2} = 7.5; J _{4,5} = 3.5; J _{5,6} = 5.5; J _{8a,8b} = 12.5

[a] Befriedigende Elementaranalysen liegen vor.

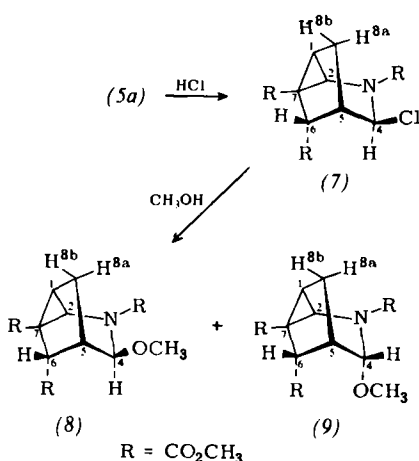
[b] In Äthanol.

[c] In CCl₄, Verb. (4a) in C₆D₆ (+50°C), Verb. (5a) bei 220 MHz (+60°C), Verb. (7) bei +60°C, Verb. (8) in CCl₄/C₆D₆.

Bishomopyrrol-diester (5a) als farbloses Öl gewonnen, das aus Essigester/Petroläther kristallisiert (50–55%). Bei der indirekten Anregung in Aceton wird keine Umwandlung zu (5a) beobachtet.

Der Tetracyclus (5a) ist bis ca. 200°C stabil und geht auch in diesem Temperaturbereich mit Acetylendicarbonsäuredimethylester keine Additionen an das Bishomopyrrol-Gerüst ein. Hingegen setzt er sich mit HCl-Gas bei Zimmertemperatur praktisch momentan zu (7) um. Zugabe von Methanol ergibt ein Gemisch der isomeren Verbindungen (8) und (9) (Verhältnis ≈ 20:1).

Die Struktur des Photoproduktes (5a) ist neben den chemischen Abwandlungen zu (7), (8) und (9) vor allem durch die spektroskopischen Daten gesichert. Die Stereochemie der HCl- und Methanol-Addition in (7) und (8)



ergibt sich aus $J_{5,6}$ sowie aus der durch Doppelresonanz gesicherten W-Kopplung $J_{4,8b}$. Das Fehlen dieser W-Kopplung sowie die höhere Lage des Signals von H^{8a} gegenüber dem von H^{8b} bestätigen die *endo*-Stellung der Methoxygruppe in (9). Für eine primäre Anregung des Maleinester-Chromophors bei der Isomerisierung (3a) → (5a) spricht der Befund, daß (3b) thermisch zwar ebenfalls (4b) liefert, jedoch weder bei der direkten noch bei der sensibilisierten Anregung eine $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition zu (5b) eingeht.

Eingegangen am 3. Februar 1971 [Z 363]

[1] Photochemische Umwandlungen, 43. Mitteilung. – 42. Mitteilung: H. Prinzbach, W. Auge u. M. Basbudak, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

[2] H. Prinzbach, W. Eberbach u. G. v. Vehl, *Angew. Chem.* 77, 454 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 436 (1965).

[3] H. Prinzbach u. M. Klaus, *Angew. Chem.* 81, 289 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 276 (1969).

[4] H. Prinzbach, M. Klaus u. W. Mayer, *Angew. Chem.* 81, 902 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 883 (1969); dort weitere Literaturangaben.

[5] Inter molekulare Aziridin-Olefin-Cycloadditionen siehe: R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 1753 (1967); H. Nozaki, S. Fujita u. R. Nozaki, *Tetrahedron* 24, 2193 (1968).

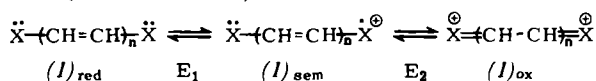
[6] Siehe z. B. R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies u. J. M. Vernon, *Chem. Ber.* 98, 3992 (1965); P. Scheiner, *J. Org. Chem.* 30, 7 (1965); H. Tanida, T. Tsuji u. T. Irie, *ibid.* 31, 3941 (1966).

[7] Vgl. A. G. Anastassiou, *J. Org. Chem.* 31, 1131 (1966).

Über die Gleichgewichtslage bei vinylogenen zweistufigen Redoxsystemen

Von Siegfried Hünig, Friedrich Linhart und Dieter Scheutzwow^[*]

Redoxsysteme der allgemeinen Struktur (1) erlauben Einelektronenübertragungen in zwei diskreten Schritten^[1–3], wobei das Redoxgleichgewicht [Gl. (1)] stark auf der Seite des Radikalkations („Violsens“^{[4])} (1)_{sem} liegen kann (K bisher bis 10¹⁰).



$$\text{red} + \text{ox} \rightleftharpoons 2\text{sem} \quad (1)$$

$$K = [\text{sem}]^2 / [\text{red}][\text{ox}]$$

Unter Anknüpfung an frühere Abschätzungen^[5] haben P. Čásky und R. Zahradník^[6] einen linearen Zusammenhang zwischen log K vinyloger Systeme (1) und der nach

$$E_{\pi}^{\text{ox}} + E_{\pi}^{\text{red}} - 2E_{\pi}^{\text{sem}} = J_{\text{mm}} \quad (7)$$

berechneten Änderung der π -Elektronenenergie nachweisen können unter der Voraussetzung, daß Solvatationseffekte zu vernachlässigen sind. Diese Annahmen treffen für die bisher untersuchten Systeme (1) ($n=1$ bis 3) zu, in denen jedoch X Teil eines (aromatischen) Heterorings ist^[6].

Um auch das Verhalten der π -Systeme zu untersuchen, die nicht direkt mit aromatischen Ringen verknüpft sind, synthetisierten wir nunmehr die vinylogenen Verbindungen (2)_{red} und (2)_{ox} ($n-1=m=1$ bis 5) und erzeugten (2)_{sem} ($m=1$ bis 5) durch Komproportionierung von (2)_{red} und (2)_{ox} in Acetonitril (Schema 1)^[8,9]. (2)_{sem} ($m=1$ bis 5) zeigen charakteristische Absorptions- sowie ESR-Spektren mit ausgeprägter Hyperfeinstruktur bei den niedrigen Gliedern^[8]. Die $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe beteiligt sich erwartungsgemäß nicht an der Delokalisation des Einzelelektrons: Das ESR-

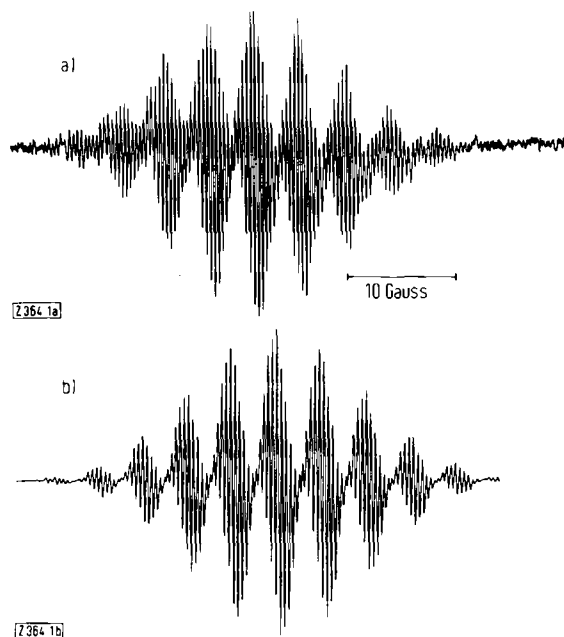


Abb. 1. a) ESR-Spektrum von (2)_{sem} ($m=1$) in Acetonitril; b) simuliertes Spektrum.

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dr. F. Linhart und Dr. D. Scheutzwow
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr