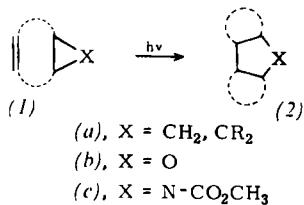


# Photochemische Olefin-Aziridin-Cycloaddition<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Michael Klaus und Horst Prinzbach<sup>[\*]</sup>

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



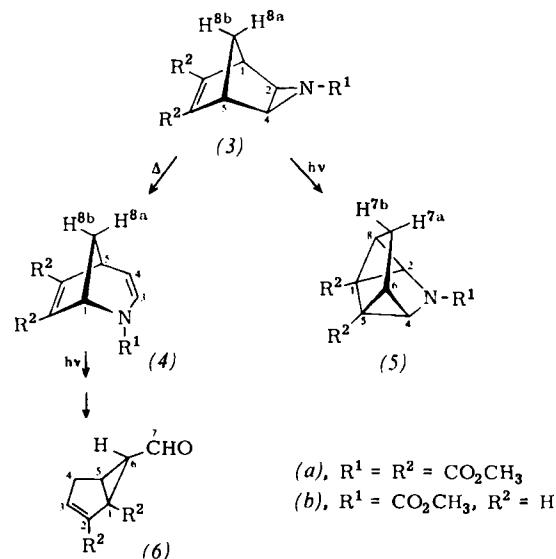
Am Beispiel (*3a*) zeigen wir, daß eine gleichartige Valenzisomerisierung auch zwischen C=C-Doppelbindung und Aziridinring [ $(1c) \rightarrow (2c)$ ] möglich ist<sup>[5]</sup>.

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

[\*] 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.

bindung zum Bicyclus (*4a*)<sup>[7]</sup> (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- $\pi$ -methan-Umlagerung nachgewiesen werden.



Bei der direkten Belichtung von (*3a*) in O<sub>2</sub>-freiem Acetonitril (-20°C, 5.0 g in 300 ml CH<sub>3</sub>CN, 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

Verb. [a]	UV [b]	NMR( $\tau$ ) [c]												
		$\lambda_{\max}$ (nm, $\epsilon$ )	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>	H <sup>6</sup>	a	H <sup>7</sup> b	a	H <sup>8</sup> b	-OCH <sub>3</sub>	J(Hz)
(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 <sub>8a,8b</sub> = 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 <sub>3,4</sub> = 8.0; J <sub>4,5</sub> = 6.5; J <sub>8a,8b</sub> = 11.0; J <sub>4,8b</sub> = 1.2; J <sub>1,8b</sub> ≈ J <sub>5,8b</sub> ≈ 4; J <sub>1,8a</sub> ≈ J <sub>5,8a</sub> ≈ 1
(5a) 39-40 (150-155)	$\epsilon_{210} = 7800$		5.85 (D)		5.85 (D)		7.86 (,T")	8.20	7.77 (dT)	7.86 (,T")		6.33		J <sub>2,8</sub> = J <sub>4,6</sub> = 7.5; J <sub>6,7b</sub> = J <sub>8,7b</sub> = 4.7; J <sub>7a,7b</sub> = 12.3
(6a)	222 (4600)			3.40 (M)	6.80-7.31	8.34 (dD)	0.62 (D)				6.19 6.22			J <sub>5,6</sub> = 4.5 H <sub>6,7</sub> = 6.2
(7)		7.80 (dM)	5.73 (brD)		4.30 (dM)	≈ 7.3 (M)	6.63 (D)			7.37 (D)	8.08 (dM)	6.18 6.30		J <sub>1,2</sub> = 8.1; J <sub>4,5</sub> = 4.0; J <sub>4,8b</sub> < 1; J <sub>2,4</sub> < 1; J <sub>5,6</sub> = 5.5; J <sub>2,6</sub> ≈ 1; J <sub>8a,8b</sub> = 12.5; J <sub>1,8b</sub> ≈ J <sub>5,8b</sub> ≈ 3.5
(8)	$\epsilon_{210} = 4400$	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 <sub>1,2</sub> = 8.5; J <sub>4,5</sub> = 4.0; J <sub>5,6</sub> = 5.8; J <sub>8a,8b</sub> = 12.5; J <sub>1,8b</sub> ≈ J <sub>5,8b</sub> ≈ 4
(9)	$\epsilon_{210} = 3900$	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 <sub>1,2</sub> = 7.5; J <sub>4,5</sub> = 3.5; J <sub>5,6</sub> = 5.5; J <sub>8a,8b</sub> = 12.5

[a] Befriedigende Elementaranalysen liegen vor.

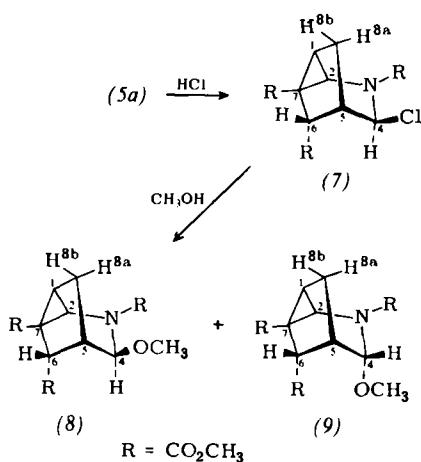
[b] In Äthanol.

[c] In CCl<sub>4</sub>, Verb. (4a) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (+50°C), Verb. (5a) bei 220 MHz (+60°C), Verb. (7) bei +60°C, Verb. (8) in CCl<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

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 Acetylendicarbonsäure-dimethylester 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  $\approx 20:1$ ).

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)



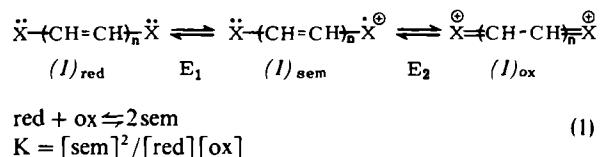
ergibt sich aus  $J_{5,6}$  sowie aus der durch Doppelresonanz gesicherten W-Kopplung  $J_{4,8b}$ . Das Fehlen dieser W-Kopplung sowie die höhere Lage des Signals von  $H^{8a}$  gegenüber dem von  $H^{8b}$  bestätigen die *endo*-Stellung der Methoxy-Gruppe in (9). Für eine primäre Anregung des Maleinester-Chromophors bei der Isomerisierung (3a)  $\rightarrow$  (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]

## Über die Gleichgewichtslage bei vinylogen zweistufigen Redoxsystemen

Von Siegfried Hünig, Friedrich Linhart und Dieter Scheutzow<sup>1)</sup>

Redoxsysteme der allgemeinen Struktur (1) erlauben Einelektronenübertragungen in zwei diskreten Schritten<sup>[1–3]</sup>, wobei das Redoxgleichgewicht [Gl. (1)] stark auf der Seite des Radikalkations („Violens“<sup>[4]</sup>) (1)<sub>sem</sub> liegen kann (K bisher bis  $10^{10}$ ).



Unter Anknüpfung an frühere Abschätzungen<sup>[5]</sup> haben P. Čársky und R. Zahradník<sup>[6]</sup> 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  $\pi$ -Elektronenenergie nachweisen können unter der Voraussetzung, daß Solvationseffekte zu vernachlässigen sind. Diese Annahmen treffen für die bisher untersuchten Systeme (1) ( $n=1$  bis 3) zu, in denen jedoch X Teil eines (aromatischen) Heteroringes ist<sup>[6]</sup>.

Um auch das Verhalten der  $\pi$ -Systeme zu untersuchen, die nicht direkt mit aromatischen Ringen verknüpft sind, synthetisierten wir nunmehr die vinylogen Verbindungen (2)<sub>red</sub> und (2)<sub>ox</sub> ( $n=1=m=1$  bis 5) und erzeugten (2)<sub>sem</sub> ( $m=1$  bis 5) durch Komproportionierung von (2)<sub>red</sub> und (2)<sub>ox</sub> in Acetonitril (Schema 1)<sup>[8,9]</sup>. (2)<sub>sem</sub> ( $m=1$  bis 5) zeigen charakteristische Absorptions- sowie ESR-Spektren mit ausgeprägter Hyperfeinstruktur bei den niedrigen Gliedern<sup>[8]</sup>. Die  $>C(CH_3)_2$ -Gruppe beteiligt sich erwartungsgemäß nicht an der Delokalisation des Einzelelektrons: Das ESR-

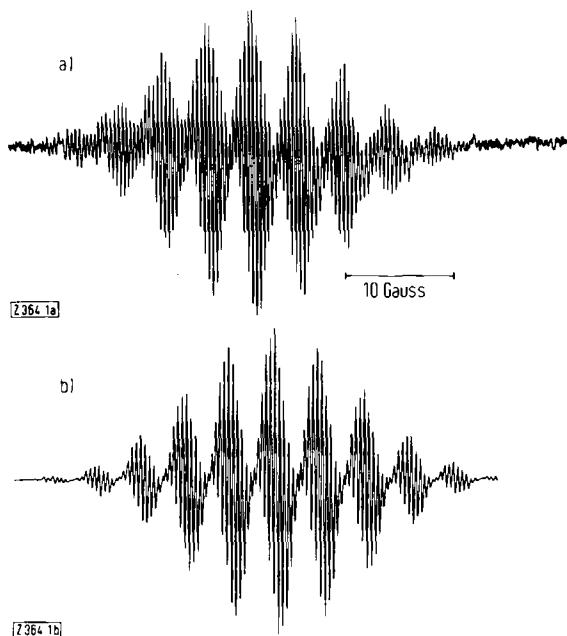


Abb. 1. a) ESR-Spektrum von (2)<sub>sem</sub> ( $m=1$ ) in Acetonitril; b) simuliertes Spektrum.

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

[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. Veh, 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] Intermolekulare 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).