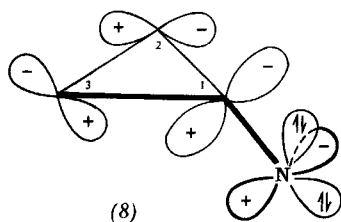


p-Orbital am Nitrenstickstoff in der in (8) wiedergegebenen Kombination der Orbitale, von der der Übergangszustand zu profitieren vermag: Das besetzte asymmetrische Walsh-Orbital^[15] des Cyclopropanes kann die durch Stickstoffaustritt entstehende Elektronenlücke am Nitrenstickstoff auffüllen^[16].



Diese „vertikale Stabilisierung“^[17] des Nitrenstickstoffs durch den Cyclopropylrest findet ein Analogon in der Stabilisierung eines Carbeniumionenzentrums durch einen Cyclopropylsubstituenten. Auch diese Wechselwirkung gibt sich in der gesteigerten Solvolysengeschwindigkeit geeigneter Cyclopropylmethylverbindungen zu erkennen^[18]. Die Beschleunigung der Solvolyse und die der „Nitrogenolyse“ bei Cyclopropylsubstitution sollten also gleichen Ursprung haben. Aus der in (8) dargestellten Wechselwirkung ist das Entstehen der Endprodukte leicht zu erklären: Ladungsübergang (charge transfer) vom Dreiring zum Nitrenstickstoff schwächt die Bindungen C¹—C² bzw. C¹—C³ im Cyclopropan und erleichtert so die Umlagerung zum Azetin bzw. die cheletrope Eliminierung von Nitril zum Äthylen^[21].

Daß die beiden letztgenannten Verbindungen nicht Folgeprodukte eines thermischen Azetinszerfalls sind, können wir für die Pyrolyse von (2) sicher zeigen: Benzonitril bildet sich bei 102.5°C in einer Reaktion erster Ordnung mit $k_1 = 2.91 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; dieser Wert ist innerhalb der Fehlergrenze identisch mit k_1 der Azidthermolysen.

Eingegangen am 27. Oktober 1972, ergänzt am 6. Dezember 1972
[Z 756]

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[2] W. Kirmse u. H. Schutte, Chem. Ber. 101, 1674 (1968); J. Amer. Chem. Soc. 89, 1284 (1967).

[3] A. B. Levy u. A. Hassner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2051 (1971).

[4] J. E. Galle u. A. Hassner, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3930 (1972).

[5] W. Fischer u. J.-P. Anselme, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5284 (1967); T. R. Steinheimer, D. S. Wulfman u. L. M. Mc Cullagh, Synthesis 1971, 325.

[6] Die Ausbeuten sind bezogen auf umgesetztes Amin. Zurückgewonnen wurden bei (1) 41%, bei (2) 20%, bei (3) 65% des eingesetzten Amins.

[7] Die erhaltenen Produkte ergaben korrekte Werte bei der Elementaranalyse. IR-, NMR- und Massenspektren sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

[8] Diese Verbindung wurde kürzlich von D. S. Wulfman u. T. R. Steinheimer, Tetrahedron Lett. 1972, 3933, auf ähnliche Weise dargestellt.

[9] Die RG-Konstanten wurden IR-spektrophotometrisch mit der asymmetrischen Streckschwingung des Azidsystems als Meßbande ermittelt. Die angegebenen k_1 -Werte sind Mittelwerte aus Doppelmessungen.

[10] G. Geiseler u. W. König, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 227, 81 (1964).

[11] P. Walker u. W. A. Waters, J. Chem. Soc. 1962, 1632.

[12] Hauptprodukt der Thermolyse von (7) ist 2-Phenyl-1-pyrrolin.

[13] R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn u. M. Pomerantz, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4315 (1968), und dort zit. Lit.

[14] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[15] A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949); R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, ibid. 1970, 5173; P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung u. G. Schröder, Helv. Chim. Acta 53, 1645 (1970).

[16] Es ist nicht nötig, freies Cyclopropylnitren als Zwischenstufe des Cyclopropylazidzerfalls zu formulieren. Auch ein stark asynchroner Prozeß mit weitgehender Ablösung des Stickstoffs im Übergangszustand und spät einsetzender Bindungsöffnung im Cyclopropanskelett würde von derselben Wechselwirkung (8) profitieren.

[17] T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton u. R. S. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5715 (1971).

[18] Z. Majerski u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 665 (1971), und dort zit. Lit. Die Differenz der Aktivierungsenthalpien bei der Solvolyse von Cyclobutylmethyltosylat [19] und Cyclopropylmethyltosylat [20] beträgt 8 kcal/mol.

[19] K. B. Wiberg u. B. A. Hess Jr., J. Amer. Chem. Soc. 88, 4433 (1966).

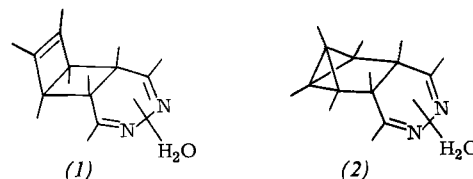
[20] D. D. Roberts, J. Org. Chem. 29, 294 (1964).

[21] Auf die Analogie zum Zerfall von Cyclopropyldiazomethanen sei hingewiesen. Siehe hierzu W. Kirmse: Carbene Chemistry. 2. Aufl., Academic Press, New York 1971, S. 467 ff.

Eine direkte Cyclobuten-Bicyclobutan-Valenzisomerisierung^{[1][**]}

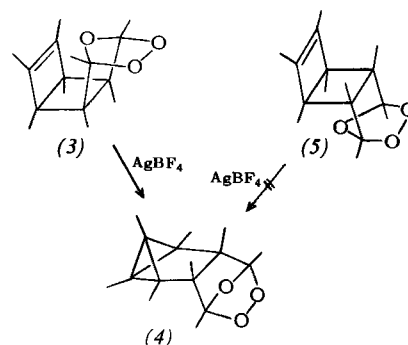
Von Günther Maier und Manfred Schneider^[*]

Belichtung des Tricyclus (1) führt zu einer Spaltung in Tetramethyl-cyclobutadien und Tetramethyl-pyridazin^[2]. Gelänge es, den zu (1) valenzisomeren Heterocyclus (2) darzustellen, stünde eine Substanz zur Verfügung, deren Photofragmentierung einen Zugang zum Tetramethyl-tetrahdran eröffnen könnte.



Wir haben jetzt das Ozonid (4) dargestellt, das ein ideales Ausgangsprodukt für die Synthese von (2) zu sein scheint. (4), Fp=142°C; NMR (CCl₄): τ =8.60 (6H), 8.73 (3H), 8.77 (3H), 9.07 (6H), 9.20 (6H), entsteht überraschend glatt bei der Einwirkung von AgBF₄ auf das valenzisomere Ozonid (3)^[3].

Reduktion von (4) mit Triphenylphosphan gibt die Diacetyl-Verbindung, Fp=179°C, mit intaktem Bicyclo-



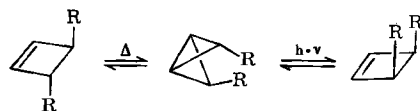
[*] Prof. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. M. Schneider
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

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

butan-Ringgerüst. Belichtung von (4) bei Raumtemperatur oder -70°C bewirkt eine Spaltung in Hexamethylbenzol und Acetanhydrid.

Beachtenswert ist, daß das *anti*-konfigurierte Ozonid (5) unter den gleichen Bedingungen nicht umgelagert wird. Dieser Befund ist Ausdruck dafür, daß die sterische Spannung im *syn*-Isomeren (3) größer ist als in (5).

Valenzisomerisierungen im System Cyclobuten \rightleftharpoons Bicyclobutan sind im Zusammenhang mit den Selektionsregeln von Woodward und Hoffmann von aktuellem Interesse^[4]. Die Umwandlung eines *cis*-konfigurierten Cyclobutens wie (3) in ein *endo,endo*-disubstituiertes Bicyclobutan wie



(4) ist thermisch „verboten“, bei photochemischer Anregung jedoch „erlaubt“.

Die beschriebene Umlagerung (3) \rightarrow (4) ist unseres Wissens das erste Beispiel für die direkte Umwandlung eines Cyclobutens in ein Bicyclobutan. Zudem ist sie eine erneute Bestätigung dafür^[4,5], daß durch Ag^+ -Ionen eine Umkehrung der für die thermische, nicht katalysierte Reaktion geforderten Stereochemie erzwungen werden kann.

9,10,11-Trioxa-pentacyclo[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,6}]undecan (4)

Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 5.00 g (0.019 mol) Ozonid (3) in 40 ml wasserfreiem Aceton wird nach Zugabe von 50 mg wasserfreiem AgBF_4 in einem geschlossenen Gefäß unter Stickstoff 16 Std. bei 20°C gerührt. Abziehen des Lösungsmittels und Filtration des Rückstandes in Petroläther über eine Al_2O_3 -Säule ergeben 4.50 g (90% Ausbeute) (4).

Eingegangen am 19. Dezember 1972 [Z 759]

[1] Kleine Ringe, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: G. Maier u. F. Boßlet, Tetrahedron Lett. 1972, 4483.

[2] G. Maier u. M. Schneider, Angew. Chem. 83, 885 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 809 (1971).

[3] R. Criegee, G. Schröder, G. Maier u. H.-G. Fischer, Chem. Ber. 93, 1553 (1960).

[4] G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972.

[5] L. A. Paquette, Accounts Chem. Res. 4, 280 (1971).

Stereospezifische Oxidation von Alkenen mit Jod-tris(trifluoracetat)

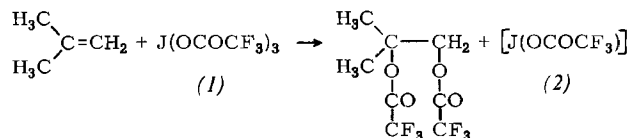
Von Joachim Buddrus^[*]

Bekanntlich wirken Acetate von Metallen in höherem Oxidationszustand oxidierend. So überführen Bleitetra-, Thalliumtri- und Quecksilberdiacetat Alkene in ein Gemisch aus Allylacetaten sowie Diacetaten *vic.* und *gem.* Diolen^[1]. Im allgemeinen überwiegt dabei das Allylacetat.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Buddrus
Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie
46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11

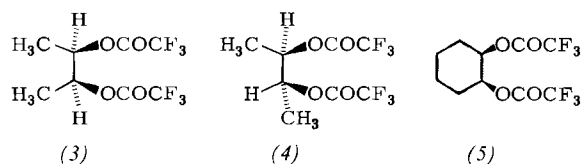
Äthylendiacetate sind, sofern sie überhaupt entstehen, *cis-trans*-Gemische.

Wir fanden, daß auch Jod-tris(trifluoracetat) (1)^[2] Alkene oxidiert. Suspendiert man es in olefinfreiem Pentan und tropft ein Alken zu, so tritt bei Raumtemperatur eine rasche Reaktion ein. Hierbei entstehen Ester von *vic.* Diolen in Ausbeuten von 50–70%. Isobutylen ergibt 1,1-Dimethyl-äthylen-bis(trifluoracetat).



Das gleichzeitig gebildete Jod-mono(trifluoracetat) (2) läßt sich nicht isolieren, sondern nur Jod. (2) kann aber indirekt durch Addition an überschüssiges Alken nachgewiesen werden, wobei Jodhydrine (als Trifluoressigsäure-ester) entstehen.

Die Oxidation des Alkens verläuft weitgehend stereospezifisch. *cis*-2-Buten^[3] liefert hauptsächlich die *meso*-Verbindung (3) [(3):(4)=97:3], *trans*-2-Buten^[3] hauptsächlich die *d,l*-Verbindung (4) [(3):(4)=9:91]. Cyclohexen wird in (5) und die entsprechende *trans*-Verbindung im



Verhältnis 94:6 überführt. Die Trennung der Isomeren gelingt gaschromatographisch (stationäre Phase: β,β' -Oxydipropionitril), die Identifizierung ebenfalls gaschromatographisch und kernresonanzspektroskopisch durch Vergleich mit authentischen Proben^[4].

Der Grad der Stereospezifität hängt von der Polarität des Lösungsmittels ab. So beträgt das Verhältnis der isomeren 1,2-Diolderivate des Cyclohexans in Pentan 94:6, in Chloroform 91:9 und in Methylenchlorid 85:15. Diese Abhängigkeit spricht gegen einen Synchronmechanismus^[5]. Es wird ein Zweistufenmechanismus vermutet: Der elektrophilen *trans*-Addition von (1) an das Alken folgt die Substitution der Kohlenstoff-Jod-Bindung durch das Trifluoracetat-Ion unter Inversion am Kohlenstoff. Eine solche Inversion läßt sich durch die Reaktion von (6) mit (1) demonstrieren, die ebenfalls in Pentan bei Raumtemperatur abläuft.

