

pe^[8] hydriert. Diese Reaktionsfolge konnte dadurch bestätigt werden, daß sich bei der Reduktion von (1b) mit LiAlD₄ und der anschließenden Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin in über 75 % Ausbeute einheitliches [2^a,3-D₂]-2-Desoxyglucosid (13) bildet; das [2^e,3-D₂]-Epimere konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Aus den beiden folgenden Experimenten läßt sich ableiten, daß das Bromid-Ion bei der Reaktion von (1a) zu (4) nicht S_N1-, sondern S_N2'-artig angreift und die primär gebildete, wegen des Δ²-Effektes^[9] instabile 2^a-Brom-ulose über die Enol-Form sofort irreversibel zum 2^e-Brom-Isomeren (4) epimerisiert: 1. Die Umsetzung von (1a) mit wasserfreiem Lithiumbromid in D₂O-THF lieferte die 2^e-Brom-2^a-deuterio-Verbindung (7) praktisch einheitlich. 2. Aus einer Lösung von (4) mit Lithiumbromid und -nitrit in D₂O-THF konnte nur das Ausgangsmaterial (4) zurückgewonnen werden. Wahrscheinlich geht (1a) analog in (5) über.

Eingegangen am 21. Mai 1973, ergänzt am 3. August 1973 [Z. 905]

[1] H. Newman u. R. B. Angier, Chem. Commun. 1969, 369; Tetrahedron 26, 825 (1970).

[2] T. Sakakibara, S. Kumazawa u. T. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 2655 (1970).

[3] H. H. Baer u. W. Rank, Can. J. Chem. 49, 3192 (1971).

[4] (1a) siehe [2,3]; (1b) und (14): S. Kumazawa, Master-Dissertation, Tokyo Institute of Technology 1972.

[5] Dünnschichtchromatographisch einheitlich.

[6] F. W. Lichtenthaler u. P. Emig, Tetrahedron Lett. 1967, 577; Carbohydr. Res. 7, 121 (1968).

[7] R. N. Jones, D. A. Ramsey, F. Herling u. K. Pobriner, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2828 (1952).

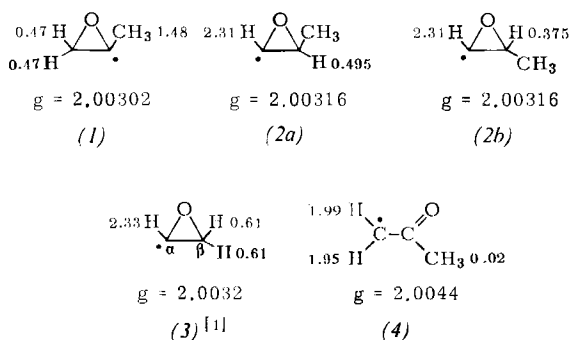
[8] J. D. Morrison u. H. S. Mosher: Asymmetric Organic Reactions. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1971, S. 121.

[9] R. E. Reeves, Advan. Carbohydr. Chem. 6, 122 (1951).

Nachweis der pyramidalen Konfiguration der Oxiranyl-Radikale. Zwei Isomere des 3-Methyloxiran-2-yl-Radikals

Von Günter Behrens und Dietrich Schulte-Frohlinde^[*]

Wird Di-tert.-butylperoxid in Methyloxiran zwischen -60 und -30°C belichtet (Philips Type SP 1000), so lassen sich die ESR-Spektren von drei Radikalen - (1), (2a), (2b) - beobachten (Angaben zur Hyperfeinstrukturaufspaltung in mTesla).



Die ungewöhnlichen Kopplungskonstanten des bekannten Oxiranyl-Radikals (3) wurden durch Annahme einer pyramidalen Geometrie am C_x-Atom erklärt^[1]. Ein experimen-

teller Beweis dieser pyramidalen Struktur stand bisher aus, da beim Radikal (3) nur eine Form mit zwei magnetisch äquivalenten β-Wasserstoffatomen beobachtet wird. Daß vom 3-Methyloxiran-2-yl-Radikal zwei Isomere, (2a) und (2b), existieren, wie wir jetzt fanden, beweist unmittelbar das Vorliegen einer pyramidalen Konfiguration.

Die beobachtete Äquivalenz der β-Wasserstoffatome in (1) und (3) kann unter der Annahme einer pyramidalen Struktur durch hinreichend schnelle Inversion (wie beim Cyclopropyl-Radikal^[2]) erklärt werden.

In (1) und (3) haben aus Symmetriegründen die invertierten Formen gleiche Energie, während sich (2a) und (2b) energetisch unterscheiden. Aus den Spektren ergibt sich, daß (2b) etwas häufiger vorliegt als (2a) (Abb. 1).

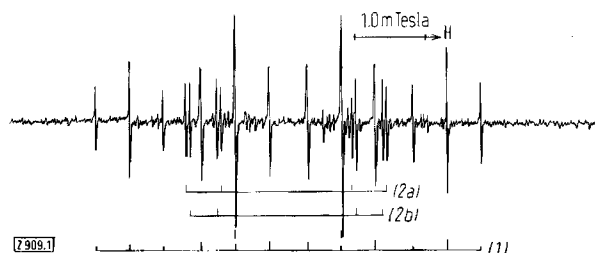


Abb. 1. ESR-Spektren des 2-Methyloxiran-2-yl-Radikals (1) und der isomeren 3-Methyloxiran-2-yl-Radikale (2a) und (2b) aus der Photolyse von 3% Di-tert.-butylperoxid in Methyloxiran bei -40°C.

Ein weiteres Argument für die pyramidale Konfiguration (an C_x) des Oxiranyl-Radikals (3) ergibt sich aus der Größe der H_x-Aufspaltung, die nach eigenen Messungen (vgl. Tabelle 1) absolut größer ist als die Aufspaltung des Methyl-Radikals (-2.304 mTesla bei -177°C in flüssigem Methan^[2]) und damit positiv sein muß, da die H_x-Kopplung jedes substituierten Methyl-Radikals positiver ist als die des Methyl-Radikals selbst. Die große positive Aufspaltung beweist die starke sp-Hybridisierung des ungepaarten Elektrons. Nach einer von Fessenden^[3] angegebenen semiempirischen Beziehung ergibt sich aus der α-Kopplung ein Winkel von ≈41° zwischen der C-H_α-Bindung und der C-O-C-Ebene in sehr guter Übereinstimmung mit INDO-Rechnungen^[1].

Tabelle 1. Aufspaltungskonstanten des Oxiranyl-Radikals (3).

Lösungsmittel	T [°C]	a _{H_x} (1)	a _{H_β} (2)	g
		[mTesla]		
Wasser [1]	+20	+2.33	0.61	2.0032
Aceton	-60	+2.43	0.53	2.00320
Essigsäureäthylester	-70	+2.44	0.52	
Di-tert.-butylperoxid	-30	+2.45	0.49	

Die geringe Größe der H_β-Aufspaltungen in (1), (2) und (3) kann auf die Überlagerung zweier Kopplungsmechanismen zurückgeführt werden. Neben dem Anteil aus der Hyperkonjugation, der positiv ist, kommt infolge der sp-Hybridisierung eine Wechselwirkung aus der π-σ-Polarisation zustande, deren Beitrag negativ ist und mit dem s-Charakter zunimmt. Hierdurch wird die H_β-Kopplung verkleinert. Diese Deutung wird gestützt durch die beobachtete Änderung der Hyperfeinstruktur des Radikals (3) in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen (s. Tabelle 1), da eine Zunahme der H_x-Kopplung mit einer Abnahme der H_β-Aufspaltungen verknüpft ist.

Interessanterweise tritt bei der Photolyse von Di-tert.-butylperoxid in Methyloxiran oberhalb -10°C neben (1) das Aceton-yl-Radikal (4)^[4] auf. Dies bedeutet, daß sich

[*] Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde und Dr. G. Behrens
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie
433 Mülheim (Ruhr), Stiftstraße 34-36

bei diesen Temperaturen der Oxiranring des Radikals (1) öffnet. Die analoge Ringöffnung von (3) unter Bildung des Formylmethyl-Radikals ist bei vergleichbaren Bedingungen nicht zu beobachten^[1].

Eingegangen am 28. August 1973 [Z 909]

[1] A. J. Dobbs, B. C. Gilbert u. R. O. C. Norman, J. C. S. Perkin II 1972, 786.

[2] R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963).

[3] R. W. Fessenden, J. Phys. Chem. 71, 74 (1967).

[4] H. Zeldes u. R. Livingston, J. Chem. Phys. 45, 1946 (1966).

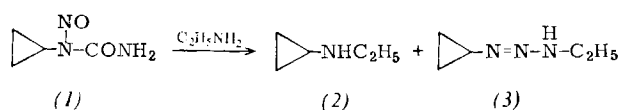
[5] Herrn H. Niehaus danken wir für technische Hilfe bei den Messungen.

Azokupplung mit Cyclopropyldiazonium-Ionen

Von Wolfgang Kirmse, William J. Baron und Ulrich Seipp^[*]

Die Azokupplung aromatischer Diazonium-Salze spielt eine bedeutende Rolle in der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen^[1]. Im Gegensatz dazu reagieren aliphatische Diazonium-Ionen fast stets unter Stickstoffabspaltung^[2]. Wir berichten hier über die Fähigkeit von Cyclopropyldiazonium-Ionen zur Azokupplung.

Die alkalische Spaltung von Nitrosoacylaminen führt in einer mehrstufigen Reaktionsfolge zu Diazonium-Ionen und/oder Diazoverbindungen^[3]. Durch Umsetzung von *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff (1)^[4] mit Äthylamin/Methanol (Molverh. 2:1) bei -8°C erhielten wir Cyclopropylmethyläther (12%), Äthylcyclopropylamin (2) (8%) und 3-Äthyl-1-cyclopropyl-triazen (3) (30%). Das Triazen (3) [IR: 3435 (NH), 3085, 3010, 1020 (Cyclopropan), 1503 cm^{-1} (N=N); NMR: $\delta=6.9$ (s, br, 1 N-H), 3.37 (q, 2H), 3.1 (m, 1H), 1.15 (t, 3H), 0.73 (m, 4H)] stimmte in allen Eigenschaften mit einem Präparat überein, das wir nach einer bekannten Triazen-Synthese^[5] aus Cyclopropylazid^[4] und Äthylmagnesiumbromid erhielten.



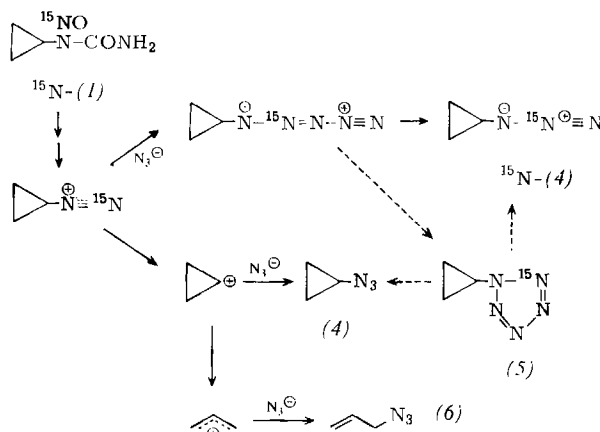
Auch aus (1) und Dimethylamin wurde ein Triazen erhalten, jedoch in schlechterer Ausbeute (ca. 5%) und Reinheit. Dagegen bildeten Isobutyldiazonium-Ionen und Methyl-diazonium-Ionen unter entsprechenden Reaktionsbedingungen keine Triazene, sondern nur Substitutionsprodukte.

Die Umsetzung von (1) mit Lithiumazid in Methanol liefert Cyclopropylazid (4) als Hauptprodukt^[4]. Einsatz von ^{15}N -markiertem (1) (96% ^{15}N) führte zu (4), das laut Massenspektrum 68% ^{15}N enthielt. Dem entspricht auch das Intensitätsverhältnis der Azid-Banden von markiertem (2054 cm^{-1} in CCl_4) und unmarkiertem (4) (2107 cm^{-1}). Der Frequenz-Unterschied beweist die Markierung an N-2 der Azid-Gruppe: bei endständig markiertem Tosylazid wurde $\Delta\nu_{\text{N}_3} = -19\text{ cm}^{-1}$, bei mittelständig markiertem Tosylazid $\Delta\nu_{\text{N}_3} = -41\text{ cm}^{-1}$ gefunden^[6]. Cyclopropyldiazonium-Ionen reagieren demnach mit Azid-Ionen überwiegend nach einem Pentazen-Mechanismus.

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. W. J. Baron [**] und Dipl.-Chem. U. Seipp
Abteilung für Chemie der Universität
463 Bochum, Postfach 2148

[**] Humboldt-Stipendiat 1972/1973.
Jetzige Anschrift: Department of Chemistry,
Columbia University, New York (USA)

Ob das unmarkierte (4) auf dem Weg über ein Pentazol (5)^[7] oder durch „direkte“ Substitution gebildet wird, muß z. Z. offen bleiben. Versuche bei 0 und 25°C zeigten keinen Unterschied im ^{15}N -Gehalt von (4); unterhalb 0°C wird die Umsetzung sehr langsam. Die gleichzeitige Bildung kleiner Mengen Allylazid (6) (ca. 6%) zeigt, daß der Zerfall von Cyclopropyldiazonium-Ionen auch in Gegenwart von Azid mit der Azokupplung konkurriert.



^{15}N -markierter *N*-Butyl-*N*-nitrosoharnstoff ergab unter den gleichen Reaktionsbedingungen 1-Butylazid, das kein ^{15}N enthielt. Die von uns beobachteten Reaktivitätsunterschiede weisen den Cyclopropyldiazonium-Ionen eine Stellung zwischen den rein aliphatischen und den aromatischen Diazonium-Ionen zu.

Eingegangen am 30. August 1973 [Z 910]

[1] H. Zollinger: Chemie der Azofarbstoffe. Birkhäuser, Basel 1958; Diazo and Azo Chemistry. Interscience, New York 1961.

[2] In Ausnahmefällen wurden Azoverbindungen oder Hydrazone bei der Umsetzung von enolisierbaren Ketonen oder Phenolen mit Diazomethan in Äther (Ionenpaar-Bildung!) erhalten: K. Hartke u. W. Uhde, Tetrahedron Lett. 1969, 1967; R. Nesnow u. R. Shapiro, J. Org. Chem. 34, 2011 (1969); R. Schmichen, Tetrahedron Lett. 1969, 4995; J. S. Pyrek u. O. Achmatowicz, Jr., ibid. 1970, 2651.

[3] R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439 (1955); R. A. Moss, J. Org. Chem. 31, 1082 (1966); W. Kirmse u. G. Wächtershäuser, Liebigs Ann. Chem. 707, 44 (1967).

[4] W. Kirmse u. H. Schütte, Chem. Ber. 101, 1674 (1968).

[5] O. Dimroth, Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 684 (1905); 39, 3905 (1906).

[6] H. Bock u. M. Schnoeller, Chem. Ber. 102, 38 (1969).

[7] Zur Pentazen-Pentazol-Konkurrenz bei aromatischen Diazonium-Ionen: I. Ugi, R. Huisgen, K. Clusius u. M. Vecchi, Angew. Chem. 68, 753 (1956).

Geschwindigkeitsbestimmung der inneren Rotation durch ^1H -NMR-Spektroskopie in Gegenwart optisch-aktiver Hilfsverbindungen^[**]

Von Albrecht Mannschreck, Violet Jonas und Bernd Kolb^[*]

Enantiomere, die in Lösung eine ausreichend starke Wechselwirkung mit einer optisch-aktiven Hilfsverbindung eingehen, können unterschiedliche NMR-Spektren zeigen^[2,3]. Beispielsweise spalten bei 10°C durch Zusatz des 2,2,2-Tri-

[*] Prof. Dr. A. Mannschreck, Dr. V. Jonas und Dr. B. Kolb
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

[**] Anwendung der NMR-Spektroskopie chiraler Assoziante, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. 1. Mitteilung: [1].