

gen) entwickelten Filmwaage bei konstanter Spreitfläche ein Schub-Zeitdiagramm auf, so ermittelt man für (2) den Spreitungsdruck $p = 28.5$ und für (1) nur 2.2 [dyn/cm]! Der große Unterschied ist bedingt durch die gegenüber dem 1,8-Cineol (1) zehnmal geringere Wasserlöslichkeit des Stenusins (2) (0.3 bzw. 0.03 %). Man kann aus diesen Werten den Schluß ziehen, daß (2) die eigentliche Spreitungssubstanz ist. Aus den Geschwindigkeits-Wegkurven, die wir mit einer Filmkamera ermittelt haben, entnimmt man für (2) die Ausbreitungsgeschwindigkeit 32.5 cm/s und für (1) nur 18 cm/s. (2) spreitet also viel schneller als (1) und ist damit für den am Ufer lebenden Nichtschwimmer *St. comma* wertvoller. Beide Substanzen sind terpenoider Natur, nur wurde im Laufe der Evolution aus dem Sauerstoffheterocyclus (1) der schneller spreitende Stickstoffheterocyclus (2) – ein terpenoides Alkaloid. (1) richtet sich gegen Mikroben verschiedener Art^[4]. Daß der ursprüngliche (1) und der abgeleitete Wehrstoff (2) noch im gleichen Organismus vorkommen, ist der hochinteressante Befund einer umfassenden Analyse der Abwehrstoffe eines Staphyliniden.

Eingegangen am 24. Januar 1975.
in gekürzter Fassung am 17. März 1975 [Z 205]

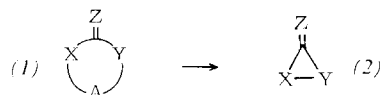
CAS-Registry-Nummern:
(2): 54985-88-5.

- [1] D. Berger, Dissertation, Universität Heidelberg 1968.
[2] J. Conner, Dissertation, Universität Heidelberg 1973.
[3] N. Orfanides, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1975.
[4] Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 14, S. 773. Urban und Schwarzenberg, München 1963.

Aziridinimine, Diaziridinimine, Diaziridinone und Carbodiimide durch Photolyse von 2-Tetrazolinen^[**]

Von Helmut Quast und Lothar Bieber^[*]

Einen möglichen Zugang zu Heteroanalogen des Trimethylenmethans^[1, 2] können Ringsysteme (1) bieten, die bei der Photolyse in Methylencyclopropan-Analoga (2) übergehen. Durch Abspaltung von CO bzw. N₂ aus Verbindungen vom Typ (1a) gelang nämlich der Nachweis von Singulett- und Triplett-Trimethylenmethan^[1]. (1b) und (1c) ergaben jedoch keine ESR-spektroskopisch nachweisbare Spezies^[1a]. Während Methylencyclopropane^[1, 3] und Cyclopropanone^[4] aus (1) erhalten wurden und die photochemische Bildung von Cyclopropanimininen^[4] und Aziridinonen^[5] an Folgeprodukten zu erkennen war, entstand bei der Photolyse des thermisch wie photochemisch überraschend stabilen (1d) kein Cyclopropanon^[6]. Wir fanden nun eine photochemische Synthese mehrerer Hetero-Methylencyclopropane [(4), (7), (9)] aus 2-Tetrazolinen (3)^[7].

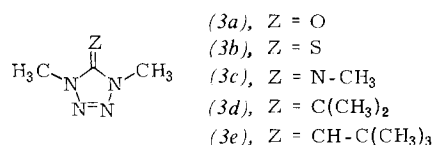


[*] Doz. Dr. H. Quast [*] und Dipl.-Chem. L. Bieber
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

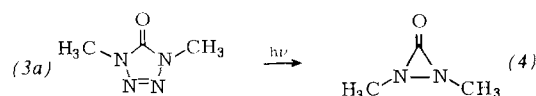
[*] Korrespondenzautor.

[**] Photochemische Bildung von Methylencyclopropan-Analoga. 1. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der Diplomarbeit von L. Bieber, Universität Würzburg 1972, und der geplanten Dissertation entnommen.

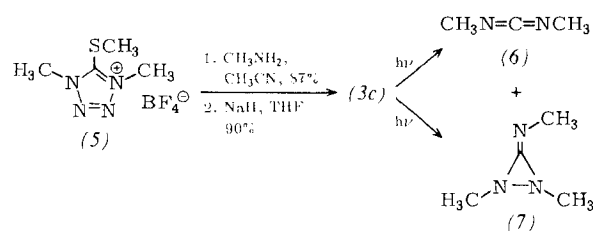
	A	X, Y	Z
(1)	—CO— oder —N=N—	C und/oder Heteroatom	
(1a)	—CO— oder —N=N—	C	C
(1b)	—CO—	C(CH ₃) ₂	O
(1c)	—CO—	CH ₂	O
(1d)	—N=N—	C(CH ₃) ₂	O



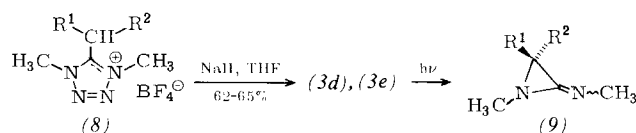
Die Photolyse des thermisch sehr stabilen Tetrazolons (3a) in Äther oder 2-Propanol ergab nur Folgeprodukte von Radikalreaktionen mit dem Solvens^[8]. Bei der Belichtung^[9] in CD₃CN fanden wir nun als einziges Produkt eine Verbindung, die wir aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums ($\delta = 2.96$ ppm) und einer IR-Bande bei 1882 cm⁻¹ als 1,2-Dimethyldiaziridinon (4)^[10] ansprechen.



Das durch Entalkylierung von (5), CH₃OSO₃ statt BF₄^[11], mit Triäthylamin in Acetonitril leicht zugängliche Thion (3b) geht unter den gleichen Bedingungen quantitativ in Schwefel und Dimethylcarbodiimid (6) über, das durch ¹H-NMR- und IR-Spektrum^[12] sowie durch Hydrolyse zu N,N'-Dimethylharnstoff identifiziert wurde. Diese Reaktion verläuft vielleicht über die gleiche Zwischenstufe, die kürzlich bei der Thermolyse von 5-Imino-1,2,3,4-thiaziazolinen durch [3+2]-Cycloaddition abgefangen wurde^[13].



Die Darstellung des sehr hygroskopischen Imins (3c) in zwei Schritten aus (5) ist ein Beispiel einer neuen Synthese, die leicht eine Variation der Substituenten am Iminostickstoffatom der 2-Tetrazolin-5-imine erlaubt. Die Photolyse^[9] von (3c) in D₈-THF ergibt 14–17% (6) und 83–86% Diaziridinimin (7), identisch mit einer authentischen Probe^[14]. Das neben (6) zu erwartende Methylazid zerfällt offenbar unter den Reaktionsbedingungen.



(3d), R¹ = R² = CH₃; (9d), E/Z = 90 : 10

(3e), R¹ = H, R² = C(CH₃)₃; (9e), E/Z = 94 : 6

Aus (8) erhielten wir mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran die Methylentetrazoline (3d) und (3e) als intensiv gelbe,

äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche, destillierbare Öle. Ihre Photolyse^[9] bei -60°C in $\text{D}_8\text{-THF}$ (Pyrex-Filter) ergab quantitativ die Aziridinimine (9), deren Struktur und Konfiguration durch Spektrenvergleich mit authentischen Verbindungen^[1,5] gesichert wurde. Das *E/Z*-Isomerenverhältnis blieb bei -20°C über Wochen unverändert. Bemerkenswert ist die hohe Stereoselektivität dieser Photolyse. Methylendiaziridine konnten nicht nachgewiesen werden.

Eingegangen am 12. Februar 1975,
in gekürzter Form am 14. März 1975 [Z 207]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 13576-20-0 / (3b): 54986-14-0 / (3c): 35151-69-0 /
(3d): 54986-15-1 / (3e): 54986-16-2 / (4): 54986-17-3 /
(5): 54986-19-5 / (6): 4852-30-6 / (7): 54986-20-8 /
(8), ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$): 54986-22-0 / (8), ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$):
54986-24-2 / *Z*-(9d): 54986-25-3 / *E*-(9d): 54986-26-4 /
Z-(9e): 27270-90-2 / *E*-(9e): 27270-91-3.

- [1] a) P. Dowd, Accounts Chem. Res. 5, 242 (1972); b) J. J. Gajewski, A. Yeshurun u. E. J. Bair, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2138 (1972); J. A. Berson, L. R. Corwin u. J. H. Davis, ibid. 96, 6177 (1974).
[2] J. F. Liebman u. A. Greenberg, J. Org. Chem. 39, 123 (1974), und dort zit. Lit.; M. E. Zandler, C. E. Choc u. C. K. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3317 (1974), und dort zit. Lit.; B. K. Carpenter, J. C. S. Perkin II 1974, 1.

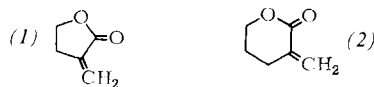
- [3] W.-D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech u. G. Quinkert, Fortschr. Chem. Forsch. 46, 181 (1974); S. D. Andrews u. A. C. Day, J. Chem. Soc. B 1968, 1271; R. J. Crawford, D. M. Cameron u. H. Tokunasa, Can. J. Chem. 52, 4025 (1974).
[4] H. H. Wasserman, G. M. Clark u. P. C. Turley, Fortschr. Chem. Forsch. 47, 73 (1974), und dort zit. Lit.; K. G. Srinivasan u. J. H. Boyer, J. C. S. Chem. Comm. 1974, 379.
[5] J. A. Schutyster u. F. C. De Schryver, Chem. Ind. (London) 1972, 465.
[6] P. S. Engel u. L. Shen, Can. J. Chem. 52, 4040 (1974).
[7] Zur Photolyse 1,4,5-trisubstituierter 2-Tetrazoline: T. Akiyama, T. Kitamura, T. Isida u. M. Kawanisi, Chem. Lett. 1974, 185.
[8] W. S. Wadsworth, Jr., J. Org. Chem. 34, 2994 (1969).
[9] Alle Photolysen wurden in abgeschmolzenen, bei 10^{-5} Torr mehrfach entgasten NMR-Röhrchen mit einer 150- oder 450-W-Hg-Lampe durchgeführt.
[10] Bisher sind nur 1,2-di-tert.-alkyl-substituierte Diaziridinone bekannt: F. D. Greene, J. C. Stowell u. W. R. Bergmark, J. Org. Chem. 34, 2254 (1969).
[11] S. Hünig u. K. H. Oette, Liebigs Ann. Chem. 641, 94 (1961).
[12] G. Papi u. G. Sbrana, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5213 (1971).
[13] E. van Loock, J.-M. Vandensavel, G. L'Abbe u. G. Smets, J. Org. Chem. 38, 2916 (1973); R. Neidlein u. K. Salzmänn, Synthesis 1975, 52; M. Revitt, J. C. S. Chem. Comm. 1975, 24.
[14] K.-H. Roß, Dissertation, Universität Würzburg 1974.
[15] (9d): H. Quast u. P. Schäfer, unveröffentlicht. (9e): H. Quast u. E. Schmitt, Angew. Chem. 82, 395 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 381 (1970).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und
Übersichtsartikel

Die Synthese von α -Methylenlactonen behandelt in einer Übersicht P. A. Grieco. Die α -Methylen- γ -butyrolacton- (1) und, in geringerem Umfang, α -Methylen- δ -valerolacton-Struktur (2) finden sich in Naturstoffen, vor allem Sesquiterpenen, die z. T. interessante biologische Aktivitäten aufweisen. (1)



und (2) lassen sich u. a. durch Reaktion von Alkynylalkoholen mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, durch reduktive Aminierung von α -Formyllactonen und anschließende Trialkylaminabspaltung, durch Cyclopropan-Umlagerungen, durch Wittig-Reaktion, durch reduktive Eliminierung von α -Formyllactonen oder durch Mannich-Reaktion herstellen. Daneben wird die Synthese einiger Naturprodukte beschrieben (z. B. dl-Alantolacton, (+)-Arbusculin B, dl-Avenaciolid und Tulipalin A). [Methods for the Synthesis of α -Methylene Lactones. Synthesis 1975, 67–82; 69 Zitate] [Rd 772 –M]

Synthesen und Reaktionen einfacher Organolithiumverbindungen aus schwach sauren C–H-Verbindungen wie Arylessigsäuren, Arylalkan- und Alkansulfonsäuren, Arylalkan- und Alkanphosphonsäuren sowie ihren Derivaten fassen D. Ivanov, G. Vassilev und I. Panayotov in einer Übersicht zusammen. Nach einer kurzen Betrachtung der Metallierungsreaktionen mit Aryl-Li- und Alkyl-Li-Verbindungen werden die Reaktionen metallierter Arylessigsäuren mit α,β -ungesättigten Ketonen, Schiffchen Basen, Carbonsäuren, Jod und *N*-Bromsuccinimid, 2-Benzoyläthyl(trimethylammoniumjodid sowie Alkylie-

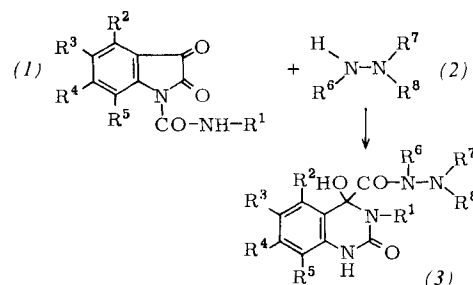
rungsreaktionen besprochen und mit denen entsprechender Organomagnesiumverbindungen verglichen. Anschließend wird die Metallierung von Sulfonsäuren und Phosphonsäuren abgehandelt. Weitere Abschnitte sind der Metallierung von Nitrilen und den Estern aliphatischer Carbonsäuren gewidmet. [Syntheses and Reactions of Organolithium Reagents Derived from Weakly Acidic C–H-Compounds. Synthesis 1975, 83–98; 117 Zitate]

[Rd 775 –M]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Neue 3-substituierte 4-Hydroxy-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-4-carbonsäurehydrazide (3) erhält man durch Umset-



$\text{R}^1 = \text{Alkyl, Aryl}$; $\text{R}^2\text{--R}^5 = \text{mit (2) nicht reagierender Rest}$; $\text{R}^6\text{--R}^8 = \text{H, Alkyl, Aryl}$

zung von Isatin-*N*-carbonsäureamiden (1) mit Hydrazinen (2). [DOS 2314242; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 270 –K]