

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 Ausbreitungs geschwindigkeit  $32.5$  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 Sauerstoffheterocycus (1) der schneller spreitende Stickstoffheterocycus (2) – ein terpenoides Alkaloid. (1) richtet sich gegen Mikroben verschiedener Art<sup>[4]</sup>. 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:

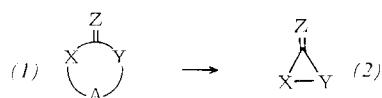
(2): 54985-88-5.

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

## Aziridinimine, Diaziridinimine, Diaziridinone und Carbodiimide durch Photolyse von 2-Tetrazolinen<sup>[\*\*]</sup>

Von Helmut Quast und Lothar Bieber<sup>[\*]</sup>

Einen möglichen Zugang zu Heteroanalogen des Trimethylenmethans<sup>[1, 2]</sup> können Ringsysteme (1) bieten, die bei der Photolyse in Methylencyclopropan-Analoga (2) übergehen. Durch Abspaltung von CO bzw.  $N_2$  aus Verbindungen vom Typ (1a) gelang nämlich der Nachweis von Singulett- und Triplett-Trimethylenmethan<sup>[11]</sup>. (1b) und (1c) ergaben jedoch keine ESR-spektroskopisch nachweisbare Spezies<sup>[1a]</sup>. Während Methylencyclopropane<sup>[1, 3]</sup> und Cyclopropanone<sup>[4]</sup> aus (1) erhalten wurden und die photochemische Bildung von Cyclopropaniminen<sup>[4]</sup> und Aziridinonen<sup>[5]</sup> an Folgeprodukten zu erkennen war, entstand bei der Photolyse des thermisch wie photochemisch überraschend stabilen (1d) kein Cyclopropanon<sup>[6]</sup>. Wir fanden nun eine photochemische Synthese mehrerer Hetero-Methylencyclopropane [(4), (7), (9)] aus 2-Tetrazolinen (3)<sup>[7]</sup>.

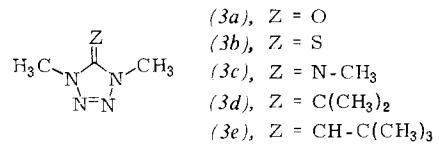


[\*] Doz. Dr. H. Quast [+] und Dipl.-Chem. L. Bieber  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Am Hubland

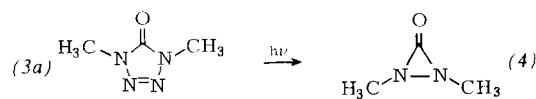
[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] 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.

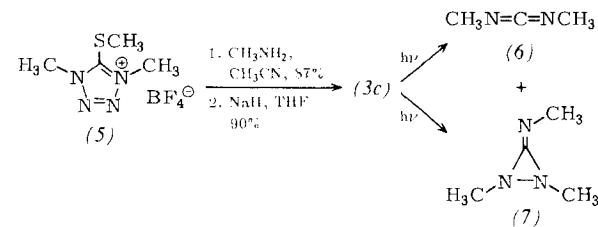
A	X, Y	Z
(1)	–CO– oder $N=N$ –	C und/oder Heteroatom
(1a)	–CO– oder $N=N$ –	C
(1b)	–CO–	$C(CH_3)_2$
(1c)	–CO–	CH <sub>2</sub>
(1d)	–N=N–	$C(CH_3)_2$



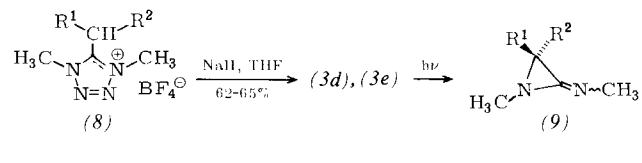
Die Photolyse des thermisch sehr stabilen Tetrazolons (3a) in Äther oder 2-Propanol ergab nur Folgeprodukte von Radikalreaktionen mit dem Solvens<sup>[8]</sup>. Bei der Belichtung<sup>[9]</sup> in CD<sub>3</sub>CN fanden wir nun als einziges Produkt eine Verbindung, die wir aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums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



Das durch Entalkylierung von (5), CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub> statt BF<sub>4</sub><sup>-</sup><sup>[11]</sup>, mit Triäthylamin in Acetonitril leicht zugängliche Thion (3b) geht unter den gleichen Bedingungen quantitativ in Schwefel und Dimethylcarbodiimid (6) über, das durch <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektrum<sup>[12]</sup> 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-thiatriazolinen durch [3+2]-Cycloaddition abgefangen wurde<sup>[13]</sup>.



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 Iminostickstoff-atom der 2-Tetrazolin-5-imine erlaubt. Die Photolyse<sup>[9]</sup> von (3c) in D<sub>8</sub>-THF ergibt 14–17% (6) und 83–86% Diaziridinim (7), identisch mit einer authentischen Probe<sup>[14]</sup>. Das neben (6) zu erwartende Methylazid zerfällt offenbar unter den Reaktionsbedingungen.



(3d), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; (9d), E/Z = 90 : 10  
(3e), R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; (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<sup>[91]</sup> bei  $-60^{\circ}\text{C}$  in  $\text{D}_8\text{-THF}$  (Pyrex-Filter) ergab quantitativ die Aziridinimine (9), deren Struktur und Konfiguration durch Spektrenvergleich mit authentischen Verbindungen<sup>[15]</sup> gesichert wurde. Das *E/Z*-Isomerenverhältnis blieb bei  $-20^{\circ}\text{C}$  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. Schuttyser 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. Kawanishi, 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-turt.-alkyl-substituierte Diaziridinone bekannt: F. D. Greene, J. C. Stowell u. W. R. Bergmark, J. Org. Chem. 34, 2254 (1969).  
[11] S. Hüning 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. Salzmann, 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  $\alpha$ -Methylenlactonen behandelt in einer Übersicht P. A. Grieco. Die  $\alpha$ -Methylen- $\gamma$ -butyrolacton- (1) und, in geringerem Umfang,  $\alpha$ -Methylen- $\delta$ -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 Alkinylalkoholen mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , durch reduktive Aminierung von  $\alpha$ -Formyllactonen und anschließende Trialkylaminabspaltung, durch Cyclopropan-Umlagerungen, durch Wittig-Reaktion, durch reduktive Eliminierung von  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 Alkansulfosäuren, 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  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen, Schiffsschen Basen, Carbonsäuren, Jod und *N*-Bromsuccinimid, 2-Benzoyläthyl(trimethyl)ammoniumjodid sowie Alkylie-

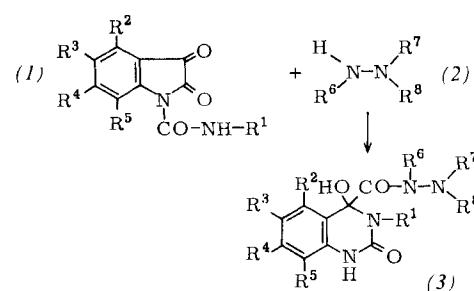
rungsreaktionen besprochen und mit denen entsprechender Organomagnesiumverbindungen verglichen. Anschließend wird die Metallierung von Sulfonsäuren und Phosphonsäuren abgehandelt. Weitere Abschnitte sind der Metallierung von Nitrilen und den Estern aliphatischer Carbonsäuren gewidmet. [Syntheses and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

[Rd 775 -M]

### Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungs-schriften (DOS)

Neue 3-substituierte 4-Hydroxy-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-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]