

- [7] R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry. Academic Press, New York 1965; zur CH₃I-unterstützten Umwandlung metallkoordinierter Trimethylphosphite vgl. H. Werner, H. Neukomm, W. Kläui, Helv. Chim. Acta 60, 326 (1977).
- [8] B. W. Fitzsimmons, C. Hewlett, R. A. Shaw, J. Chem. Soc. 1965, 7432; I. M. Filatova, E. L. Zaitseva, A. P. Simanov, A. Ya. Yakubovich, J. Gen. Chem. USSR 38, 1256 (1968).
- [9] W. Malisch, P. Panster, Chem. Ber. 108, 700 (1975).

Das Abfangen instabiler Fulven/Singulettsauerstoff-Addukte durch Reduktion mit Diazen^[**]

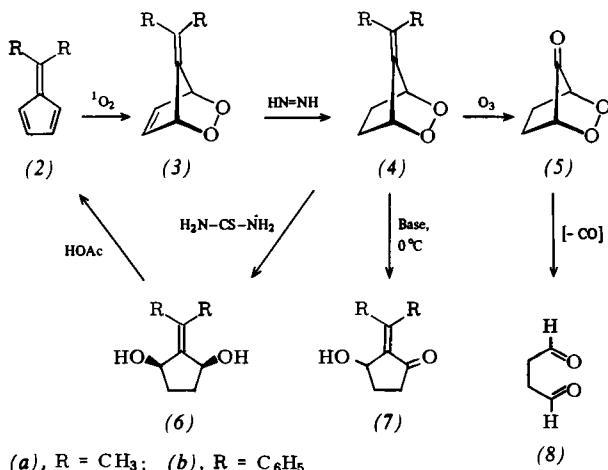
Von Waldemar Adam und Ihsan Erden^[*]

Wir fanden vor kurzem, daß aus Azodicarboxylat freigesetztes Diazen (Diimin) in den instabilen Addukten aus Singulettsauerstoff und Cyclopentadien (1a)^[1a] und 1,4-Dimethylnaphthalin (1b)^[1b] selektiv die Doppelbindung im Peroxidring reduziert. Die empfindliche Peroxidbindung wird dabei



nicht angegriffen. Diese neuartige selektive Reduktion sollte sich allgemein zur Charakterisierung instabiler cyclischer Peroxide eignen, da das Gerüst des Moleküls erhalten bleibt. Wir zeigen die Nützlichkeit dieser Methode am Beispiel der instabilen Peroxide (3a) und (3b) aus 6,6-Dimethyl- bzw. 6,6-Diphenylfulven.

Die Umsetzung der Fulvene (2) mit Singulettsauerstoff führt zu einer komplizierten Produktauswahl, für deren Entstehung die Umlagerung der labilen Epidioxyfulvene (3) postuliert wird^[2]. Die Beteiligung von (3) bei der Oxidation mit Singulettsauerstoff bei -70°C konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden; oberhalb -20°C entstand jedoch wieder die früher beobachtete Produktauswahl^[3].



Wir synthetisierten (3a) durch Photooxygenierung von (2a) in CH₂Cl₂ bei -78°C (General-Electric-400W-Natriumlampe, Sensibilisator: Tetraphenylporphyrin) und reduzierten das ungesättigte Peroxid mit *in situ* erzeugtem Diazen^[1a].

[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Development Awardee, 1975-1980), Dr. I. Erden
Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] Cyclische Peroxide, 64. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (Grant 8341-AC-1,4) der American Chemical Society, der National Science Foundation (Grant CHE-72-04956-A-04) und den National Institutes of Health unterstützt (Grants GM-22119-02, GM-00141-02 und RR-8102-04). - 63. Mitteilung: W. Adam, A. J. Bloodworth, H. J. Eggelte, M. E. Lovett, Angew. Chem. 90, 216 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 3 (1978).

Danach konnte das stabile cyclische Peroxid (4a), das keine Doppelbindung im Ring enthält, in 63% Gesamtausbeute in Form weißer Nadeln isoliert werden (Fp = 53°C, aus CH₂Cl₂/CH₃OH (1:3)). Der Strukturbeweis für (4a) beruht u. a. auf den Spektren^[4] und den chemischen Umwandlungen. So entsteht bei der Reduktion mit Thioharnstoff in CH₃OH bei 0°C das Diol (6a)^[5], das beim Erhitzen mit Essigsäure unter Rückfluß in einer Stunde wieder das Fulven (2a) ergibt. Mit Trimethylamin in CH₂Cl₂ bei 0°C geht (4a) in (7a) über^[6].

Ähnlich ergab (2b) das cyclische Peroxid (4b) in 88% Gesamtausbeute (Fp = 77-78°C, aus C₆H₆/CH₃OH (2:1))^[7]. Die Reaktionen der Phenyllderivate (4b) → (6b)^[8] und (6b) → (2b) gelangen unter den gleichen Bedingungen wie bei den Methyllderivaten. (4b) ließ sich mit methanolischer KOH bei 0°C in (7b)^[9] überführen.

Die Ozonolyse von (3a) und (3b) in CH₂Cl₂ bei -78°C in Gegenwart von Tetracyanethylen ergab eine instabile Verbindung, die ¹H-NMR-Signale bei δ = 2.0 (m, 4H) und 4.38 (m, 2H) aufwies, sowie Aceton bzw. Benzophenon. Beim Aufwärmen auf -10°C zerfiel die Verbindung unter CO-Abspaltung in Succinaldehyd (8). Wir ordnen der Verbindung die neuartige Epidioxyketonstruktur (5) zu. Interessanterweise decarbonyliert (5) unter Lichtemission; man kann sie deshalb als „Energiespeicher“ ansehen.

Eingegangen am 23. Januar 1978 [Z 912a]

- [1] a) W. Adam, H. J. Eggelte, J. Org. Chem. 42, 3987 (1977); b) Angew. Chem. 89, 762 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 713 (1977).
[2] W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte, G. Ohloff, Angew. Chem. 84, 311 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 330 (1972); N. Harada, S. Suzuki, H. Uda, H. Ueno, J. Am. Chem. Soc. 94, 1777 (1972).
[3] N. Harada, H. Uda, H. Ueno, S.-I. Utsumi, Chem. Lett. 1973, 1173; N. Harada, S. Kudo, H. Uda, S. Utsumi, ibid. 1974, 893.
[4] (4a), ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.80 (s, 6H), 1.50-2.15 (m, 4H), 4.58 (m, 2H); IR (CCl₄): 2990, 2960, 2875, 1470, 1360, 1270, 1180 cm⁻¹; MS: m/e = 140.
[5] (6a), Fp = 93-95°C (aus CH₃OH/Ether (1:1)), Ausb. 84%; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.90 (s, 6H), 1.75-2.00 (m, 4H), 2.35 (br. m, 2OH), 4.75 (m, 2O-C-H).
[6] (7a), Kp = 78°C/0.4 Torr; n_D²⁰ = 1.5050; Ausb. 76%; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.70-2.70 (m, 4H), 2.05 und 2.30 (s, 6H), 2.60 (m, OH), 4.94 (m, O-C-H).
[7] (4b), ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.95 (m, 4H), 4.65 (m, 2H), 7.10 (br. s, 10H); IR (CCl₄): 3100, 2980, 1470, 1435, 1210, 1025, 900 cm⁻¹; MS: m/e = 264.
[8] (6b), Fp = 148-149°C (Nadeln aus CH₃OH/H₂O); Ausb. 88%; ¹H-NMR (CD₃OD, TMS): δ = 1.60 (m, 4H), 4.30 (m, 2O-C-H), 4.48 (s, 2OH), 6.97 (br. s, 10H).
[9] (7b), Fp = 163-164°C (Zers.) (aus CH₃OH/H₂O (3:1)); Ausb. 66%; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 1.78-2.85 (m, 4H), 1.96 (m, OH), 4.82 (m, O-C-H), 7.20 (m, 10H).

Das Abfangen instabiler α-Pyron/Singulettsauerstoff-Addukte durch Reduktion mit Diazen^[**]

Von Waldemar Adam und Ihsan Erden^[*]

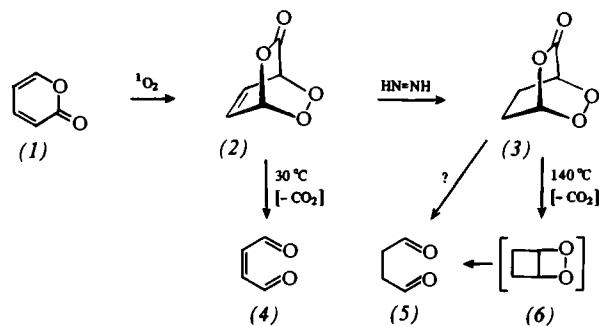
Die Doppelbindung im Ring von instabilen cyclischen Peroxiden wie den Singulettsauerstoff-Addukten von Cyclopentadien^[1a], Fulvenen^[1b] und Furanen^[1c] kann bequem und selektiv hydriert werden; die empfindliche Peroxidbindung bleibt

[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Development Awardee, 1975-1980), Dr. I. Erden
Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] Cyclische Peroxide, 65. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (Grant 8341-AC-1,4) der American Chemical Society, der National Science Foundation (Grant CHE-72-04956-A-04) und den National Institutes of Health unterstützt (Grants GM-22119-02, GM-00141-02 und RR 8102-04). Wir danken Prof. Dr. A. de Meijere, Göttingen, für das α-Pyron. - 64. Mitteilung: [1b].

dabei erhalten. Diese Technik des reduktiven Absfangens wurde jetzt auf das bisher unbekannte instabile Peroxid von α -Pyron (2) angewendet.

Bei der Photooxygenierung von α -Pyron (1) in CH_2Cl_2 bei 0°C (General-Electric-400 W-Natriumlampe, Sensibilisator: Tetraphenylporphyrin) wurde das Lacton (1) langsam verbraucht. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte, daß nach 12 Stunden alles α -Pyron verbraucht war und die charakteristischen Multipletts bei $\delta = 5.9\text{--}6.3$ und $7.0\text{--}7.5$ durch breite Singulets bei $\delta = 6.80$ (olefinische H) sowie 5.02 und 6.25 (Brückenkopf-H) ersetzt waren. Beim Aufwärmen auf 30°C wurde eine kräftige Kohlendioxid-Entwicklung beobachtet, und anstelle der Singulets im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum traten zwei Multipletts bei $\delta = 10.25$ (Aldehyd-H) und 6.48 (olefinische H) auf, die mit den Signalen von Maleinsäurealdehyd (4) übereinstimmen (Vergleich mit authentischer Probe^[21]). Diese Befunde deuteten auf das neuartige, thermisch instabile cyclische Peroxid (2) als Zwischenstufe der Oxidation von (1) mit Singuletsauerstoff.



Wir konnten reines (2) durch Chromatographie von photooxygeniertem (1) (SiO_2 , Elution mit CH_2Cl_2 bei -40°C) isolieren^[31]. Versuche zur Umkristallisation bei tiefer Temperatur blieben erfolglos. Die Reduktion mit überschüssigem, in situ erzeugtem Diazen in CH_2Cl_2 bei -78°C ^[1a, 4] und anschließende Säulenchromatographie (SiO_2 , Elution mit CH_2Cl_2 bei -20°C) ergab das gesättigte cyclische Peroxid (3)^[51]. Diese neue Verbindung ist thermisch beträchtlich beständiger als ihre ungesättigte Vorstufe (2); die Decarboxylierung von (3) beim Erhitzen auf 140°C zu Succinaldehyd (5) wurde IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch an einer authentischen Probe geprüft.

Die Decarboxylierung von (3) findet unter Lichtemission statt^[6]. Für diese Reaktion gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder speichert (3) so viel Energie, daß bei simultaner Decarboxylierung und Spaltung der Peroxidbildung direkt elektronisch angeregter Succinaldehyd entsteht, oder die Decarboxylierung führt zuerst zum bicyclischen Dioxetan (6), als dessen Ringöffnungsprodukt elektronisch angeregter Succinaldehyd zu erwarten ist^[7].

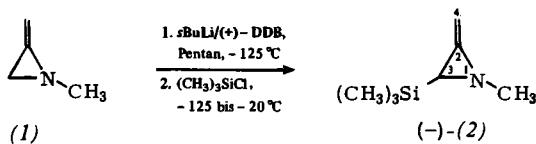
Eingegangen am 23. Januar 1978 [Z 912b]

- [1] a) W. Adam, H. J. Eggelte, *J. Org. Chem.* 42, 3987 (1977); b) W. Adam, I. Erden, *Angew. Chem.* 90, 223 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, Nr. 3 (1978); c) W. Adam, H. J. Eggelte, A. Rodriguez, unveröffentlicht.
- [2] K. Alder, H. Betsing, K. Heimbach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 638, 198 (1960).
- [3] Farblose Flüssigkeit, Ausb. 85%; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 5.02$ (br. s, 1 H), 6.25 (br. s, 1 H), 6.80 (br. s, 2 H); IR (CCl_4): 1810, 1325, 1265, 1030, 960 cm^{-1} ; MS: $m/e = 128$.
- [4] W. Adam, H. Eggelte, *Angew. Chem.* 89, 762 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 713 (1977).
- [5] Farbloser Feststoff, $F_p = 30^\circ\text{C}$, Ausb. 25%; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.85\text{--}2.60$ (m, 4 H), 4.45 (m, 1 H), 5.78 (m, 1 H); IR (CCl_4): 2950, 1800, 1340, 1300, 1180, 1050, 970 cm^{-1} ; MS: $m/e = 130$.
- [6] W. Adam, *Angew. Chem.* 86, 683 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 619 (1974).
- [7] W. Adam, *Adv. Heterocycl. Chem.* 21, 437 (1977).

Enantioselektive Synthese und thermische Reorganisations eines optisch aktiven Methylenaziridins^[**]

Von Helmut Quast und Carlos A. Weise Vélez^[*]

Der übliche Analogieschluß von Kohlenwasserstoffen auf entsprechende Heterosysteme kann bei stark gestörten pericyclischen Reaktionen unzulässig werden^[11]. Während die thermische Isomerisierung von Methylenencyclopropanen weitgehend stereospezifisch unter Inversion am wandernden Kohlenstoffatom verläuft^[21], ist außer der Racemisierung von optisch aktivem 2,3-Di-*tert*-butylcyclopropan^[3a] und der Umlagerung optisch aktiver Allenoxid-Zwischenstufen^[3b] noch nichts über die Stereochemie der thermischen Reorganisation von Heteromethylenencyclopropanen bekannt. Wir fanden nun, daß die Methylenaziridin-Cyclopropanimin-Umlagerung^[4] ebenfalls stereospezifisch verläuft.

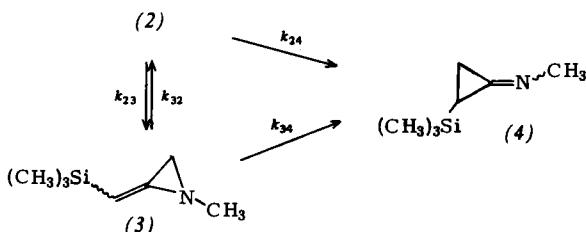


Die Synthese des optisch aktiven Methylenaziridins (-)-(2) gelang durch Lithiierung von (1)^[51] mit 1.08 Äquivalenten *sec*-Butyllithium in Pentan bei -125°C in Gegenwart von 9.10 Äquivalenten (S,S)-(+)-1,4-Bis(dimethylamino)-2,3-dimethoxybutan [(+)-DDB] als chiralem Hilfsagens^[6] und anschließende Umsetzung mit 1.05 Äquivalenten Chlor(trimethyl)silan bei -125 bis -20°C in 36–48 % Ausbeute. Enantioselektive Metallierungen sind bisher selten^[7].

Nach wiederholter Destillation über eine 20 cm-Ringspaltkolonne ($K_p = 52.5^\circ\text{C}/75$ Torr) wies (-)-(2) eine Reinheit von 98 % (GC) und einen spezifischen Drehwert von $[\alpha]_{405}^{20} = -86.27^\circ$ ($[(+)-(2)] = 0.348 \text{ mol/l}$ in $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$) auf. Mit dem Verschiebungsgemisch $\text{Pr}(\text{facam})_3$ ^[8] in Benzol wurde durch Integration der Trimethylsilyl- $^1\text{H-NMR}$ -Signale ein Enantiomerenüberschuß von $12.4 \pm 1\%$ gefunden.

Lösungen von (2) in $[\text{D}_6]\text{-Benzol}$ wurden in geschlossenen NMR-Proberöhrchen erhitzt, die mit O,N -Bis(trimethylsilyl)-acetamid vorbehandelt und bei 10^{-5} Torr ent gast worden waren. Bei racemischem (2) wurde die Thermolyse an einer Probe anhand der Trimethylsilyl- $^1\text{H-NMR}$ -Signale, bei (-)-(2) an *neun* gleichen Proben jeweils zuerst $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und danach unter Feuchtigkeitsausschluß polarimetrisch bei 405 nm verfolgt. Bei 120.0°C bildeten sich aus (2) nebeneinander die diastereomeren Methylenaziridine (3) und Cyclopropanamine (4) im konstanten Verhältnis $(E)\text{-(3)}:(Z)\text{-(3)} = 86:14$ bzw. $(E)\text{-(4)}:(Z)\text{-(4)} = 56:44$. Zerfall von (4) in Methylisocyanid und Trimethylsilylethen^[4] trat noch nicht bei 120°C , sondern erst ab 140°C in geringem Maße ein.

Schema 1:



[*] Prof. Dr. H. Quast, Dr. C. A. Weise Vélez
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die Ergebnisse sind der Dissertation von C. A. Weise Vélez, Universität Würzburg 1977, entnommen.