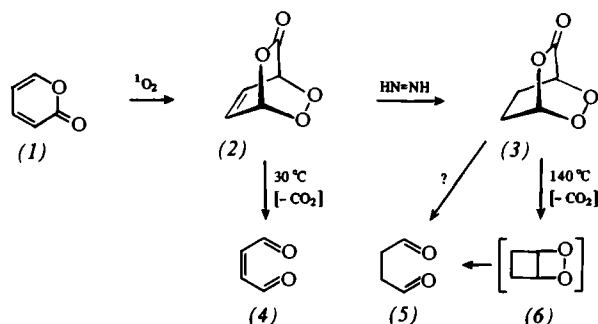


dabei erhalten. Diese Technik des reduktiven Abfangens wurde jetzt auf das bisher unbekannte instabile Peroxid von α -Pyron (2) angewendet.

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^[2]). 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^[3]. Versuche zur Umkristallisation bei tiefer Temperatur blieben erfolglos. Die Reduktion mit überschüssigem, in situ erzeugtem Drazin 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)^[5]. 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 Peroxidbindung direkt elektronisch angeregter Succinaldehyd entsteht, oder die Decarboxylierung führt zuerst zum bicyclischen Dioxetan (6), als dessen Ringöffnungsprodukt elektronisch angeregter Succinaldehyd zu erwarten ist^[7].

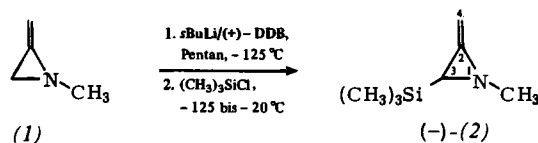
Eingegangen am 23. Januar 1978 [Z 912b]

- [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. Rodríguez, 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, 1H), 6.25 (br. s, 1H), 6.80 (br. s, 2H); 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, Fp = 30°C , Ausb. 25%; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta=1.85\text{--}2.60$ (m, 4H), 4.45 (m, 1H), 5.78 (m, 1H); 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 Reorganisation 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^[1]. Während die thermische Isomerisierung von Methylencyclopropanen weitgehend stereospezifisch unter Inversion am wandernden Kohlenstoffatom verläuft^[2], ist außer der Racemisierung von optisch aktivem 2,3-Di-*tert*-butylcyclopropanon^[3a] und der Umlagerung optisch aktiver Allenoxid-Zwischenstufen^[3b] noch nichts über die Stereochemie der thermischen Reorganisation von Heteromethylencyclopropanen bekannt. Wir fanden nun, daß die Methylenaziridin-Cyclopropanimin-Umlagerung^[4] ebenfalls stereospezifisch verläuft.

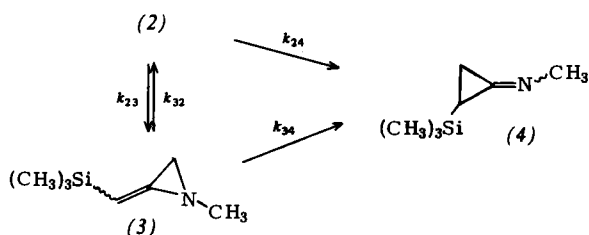


Die Synthese des optisch aktiven Methylenaziridins (-)-(2) gelang durch Lithiierung von (1)^[5] mit 1.08 Äquivalenten *sec*-Butyllithium in Pentan bei -125°C in Gegenwart von 9.10 Äquivalenten (*S,S*)-(+)-1,4-Bis(dimethylamino)-2,3-dimethoxybutan [(+)-DDB] als chiraleten Hilfsagens^[6] und anschließende 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 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -86.27^\circ$ ($[(+)-(2)] = 0.348$ mol/l in $[\text{D}_6]$ -Benzol) auf. Mit dem Verschiebungsreagens $\text{Pr}(\text{facam})_3$ ^[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 $[\text{D}_6]$ -Benzol wurden in geschlossenen NMR-Proberöhrchen erhitzt, die mit *O,N*-Bis(trimethylsilyl)-acetamid vorbehandelt und bei 10^{-5} Torr entgast 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 Cyclopropanimine (4) im konstanten Verhältnis (*E*)-(3) : (*Z*)-(3) = 86 : 14 bzw. (*E*)-(4) : (*Z*)-(4) = 56 : 44. Zerfall von (4) in Methylisocyanid und Trimethylsilylen^[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.

Es entstanden aber sehr langsam unbekannte Folgeprodukte von (4) (Trimethylsilyl-Singulets bei $\delta_H = 0.05, 0.11, 0.29$), die nach 24 h zusammen nur einen Anteil von 6–10 % erreichten und bei der kinetischen Auswertung zu (4) gezählt wurden.

Die Strukturen von (2) und seinen Umlagerungsprodukten (3) und (4) gehen aus den IR- und ^1H -NMR-Spektren (Tabelle 1) hervor. IR (ν , cm^{-1}) (2): 1790, 1760 (Gasphase); (3): 1735, (4): 1773 (beide in C_6D_6). ^1H -NMR (C_6D_6 ; δ_H) (E)-(4): $-0.08 ((\text{CH}_3)_3\text{Si})$; (Z)-(4): $-0.02 ((\text{CH}_3)_3\text{Si})$. Die beiden diastereomeren Cyclopropanimine (4) zeigen bei $\delta_H = 0.3$ – 1.5 und 3.2 – 3.3 sich überlagernde Multipletts, die zu zwei ABCX_3 -Systemen gehören. Bei (3) wurde die Konfiguration aufgrund der Allyl-Kopplungskonstanten bestimmt, bei (4) wurde dem überwiegenden Diastereomer die (E)-Konfiguration zugeordnet. Bemerkenswert ist die Kopplung $^4J = 0.4 \text{ Hz}$ zwischen 3-H und der N-Methylgruppe von (2), die in dieser Größe offenbar nur dann beobachtbar ist, wenn das *trans*-Invertomer stark überwiegt.

Bei der Thermolyse von (–)-(2) betrugen die Molenbrüche $x(i)$ nach 10 h: $x(2) = 0.06$, $x(3) = 0.56$, $x(4) = 0.35$ und $x(\text{Folgeprodukte von (4)}) = 0.03$. α_{405} hatte aber nur von $\alpha_0 = -4.330^\circ$ bis -2.03° [Schichtdicke = 10 cm] abgenommen. Durch Behandeln einer 22.6 h erhitzten Probe von (–)-(2) [$x(4) = 0.35$, $\alpha_{405} = -1.720^\circ$] mit Wasser wurde (4) und damit auch die optisch aktive Spezies selektiv vollständig entfernt ohne Veränderung aller anderen Komponenten (IR- und ^1H -NMR-Spektrum). Nur (4) war demnach optisch aktiv und wie das Edukt (–)-(2) linksdrehend; der Enantiomerenüberschuß von (–)-(4) ließ sich jedoch nicht bestimmen. Unter der Annahme, daß keine direkte Racemisierung^[3a] von (–)-(2) stattfindet, kann der maximal mögliche, von (–)-(2) stammende Anteil an α_{405} errechnet werden nach $\alpha_{(2)} = \alpha_0 \exp -(k_{23} + k_{24})t$. Damit erhält man einen Mindestdrehwert für (–)-(4) von $\alpha_{(4)} = (\alpha - \alpha_{(2)})/x(4) = -5.59 \pm 0.15^\circ$ (aus 5 Meßwerten während der ersten 5 h, $[(–)-(4)] = 0.348 \text{ mol/l}$ in $[\text{D}_6]$ -Benzol), der erheblich größer als der Anfangswert α_0 ist und so für

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten der Methylenaziridine in $[\text{D}_6]$ -Benzol.

Verb.	Chemische Verschiebungen δ_H					Kopplungskonstanten J [Hz]			
	NCH ₃	3-H	3-R ¹	4-R ²	4-R ³	² J	⁴ J _{cis}	⁴ J _{trans}	⁵ J _{trans} [a]
(1) [b]	2.41	1.885		H 4.559	H 4.579	1.15	0.85	1.32	< 0.1
(2)	2.39 [c]	0.95	(CH ₃) ₃ Si 0.07	H 4.54	H 4.66	1.11	1.35	1.90	ca. 0.1
(E)-(3)	2.26	1.75		(CH ₃) ₃ Si 0.16	H 4.980	—	—	1.1	—
(Z)-(3)	2.32	1.64		H 4.975	(CH ₃) ₃ Si 0.22	—	0.7	—	ca. 0.1

[a] Aus der Verbreiterung der Signale von R² = H und der N-Methylgruppe abgeschätzt.

[b] In CCl_4 ; die Daten des ABX_2 -Systems wurden mit dem Programm LAOCOON III optimiert [9].

[c] $^4J_{(3\text{-H}, \text{NCH}_3)} = 0.4 \text{ Hz}$.

Wegen der Irreversibilität der Umlagerung zu Cyclopropanimin^[9] und dem konstanten E:Z-Verhältnis bei (3) und (4) genügten vier Geschwindigkeitskonstanten zur Beschreibung der thermischen Reorganisation von (2). Ausgehend von Näherungswerten, die aus den Anfangsdaten der Thermolyse von (2) und von einem 5:95-Gemisch aus (2) und (3) gewonnen wurden, erhielten wir mit einem Programm zur Berechnung und Zeichnung von Molenbruch-Zeit-Kurven, das auf den Lösungen der dem Schema 1 entsprechenden Differentialgleichungen basiert^[10], die optimierten Konstanten in Tabelle 2.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Reorganisation des Methylenaziridins (2) nach Schema 1 in $[\text{D}_6]$ -Benzol bei 120.0°C .

Thermolyse von	Geschwindigkeitskonstanten $\cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$			
	k_{23}	k_{32}	k_{24}	k_{34}
racem. (2) [a]	6.20	0.36	2.80	0.165
(–)-(2) [b]	5.90	0.37	3.60	(0.02)

[a] 1 Probe mit 0.063 ml (2) in 0.520 ml $[\text{D}_6]$ -Benzol + 0.010 ml Benzol.
[b] 9 identische Proben; $[(–)-(2)] = 0.348 \text{ mol/l}$.

Tabelle 2 zeigt befriedigende Übereinstimmung der auf verschiedene Weise erhaltenen Daten. Die Trimethylsilylgruppe an der Doppelbindung stabilisiert (3) gegenüber (2) um 9.2 kJ/mol . Aus den Geschwindigkeitskonstanten läßt sich abschätzen, daß zu Beginn nur wenig (4) (nach 10 h nur 4 %, insgesamt 30–35 %) über das achirale (3) entsteht und auch nur geringfügig Racemisierung von (–)-(2) auf diesem Weg eintreten kann.

einen hohen Grad an Stereospezifität der Methylenaziridin-Cyclopropanimin-Umlagerung spricht. Da aus geometrischen Gründen Retention am wandernden Kohlenstoffatom, C-3 in (2), sehr unwahrscheinlich ist, muß wie bei Methylencyclopropanen^[2] Inversion eingetreten sein.

Eingegangen am 16. Januar 1978 [Z 913]

- [1] B. Schilling, J. P. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 97, 4422 (1975); Y. Jean, A. Devaquet, ibid. 99, 1949 (1977); D. H. Hunter, S. K. Sim, R. P. Steiner, Can. J. Chem. 55, 1229 (1977).
- [2] W. von E. Doering, L. Birladeanu, Tetrahedron 29, 499 (1973); J. J. Gajewski, S. K. Chou, J. Am. Chem. Soc. 99, 5696 (1977); zit. Lit.
- [3] a) D. B. Sclove, J. F. Pazos, R. L. Camp, F. D. Greene, J. Am. Chem. Soc. 92, 7488 (1970); b) M. Bertrand, J. P. Dulcere, G. Gil, Tetrahedron Lett. 1977, 4403.
- [4] H. Quast, W. Risler, Angew. Chem. 85, 411 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 414 (1973).
- [5] H. Quast, C. A. Weise Vélez, Angew. Chem. 86, 380 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 342 (1974).
- [6] D. Seebach, H.-O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. DuPreez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.-A. Oei, M. Schmidt, Helv. Chim. Acta 60, 301 (1977).
- [7] D. Seebach, K.-H. Geiss, J. Organomet. Chem. Libr. 1, 58 (1976); Y. Izumi, A. Tai: Stereo-differentiating Reactions. Academic Press, New York 1977, S. 115.
- [8] H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koerner, C. J. Lattimer, J. Am. Chem. Soc. 96, 1493 (1974).
- [9] W. Risler, Dissertation, Universität Würzburg 1977.
- [10] Die von E. S. Lewis und M. D. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 82, 5399 (1960), angegebenen Lösungen enthalten Fehler. Wir danken Dipl.-Math. S. Stindl und Dipl.-Chem. M. Heuschmann für die Korrektur und Dr. W. Risler für die Erstellung des Computer-Programms.