

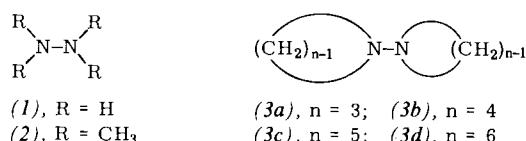
Synthese und Konformationsverhalten von

1,1'-Biazetidinyl

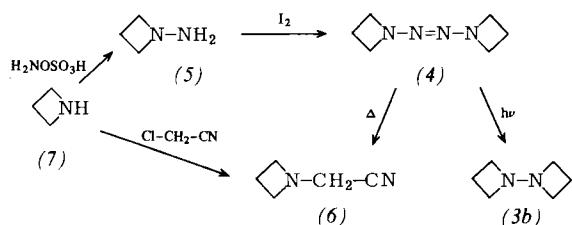
Von Karl Kirste, Wolfgang Lüttke und Paul Rademacher^[*]

Hydrazin (1) und acyclische organische Hydrazine liegen in der *gauche*-Form vor. Das gilt auch für das ungespannte 1,1'-Bipiperidyl (3d), dessen Konformation^[1] der des Tetramethylhydrazins (2) entspricht. Für gasförmiges 1,1'-Bipyrrolidinyl (3c) ist ein *s-trans/gauche*-Konformerengemisch nachgewiesen worden^[1]. Im Gegensatz hierzu nimmt 1,1'-Biaziridinyl (3a) in allen drei Aggregatzuständen ausschließlich die *s-trans*-Konformation ein^[2].

Um zu prüfen, wie das Konformationsverhalten der Hydrazine (3) von ihrer Ringgröße abhängt, haben wir das bislang unbekannte 1,1'-Biazetidinyl (3b) synthetisiert und eine Konformationsanalyse vorgenommen.



Nachdem alle Versuche, (3b) analog wie (3a), (3c) oder (3d) darzustellen, fehlgeschlagen waren, gelang es, (3b) durch Photolyse von Bis(trimethylen)-tetrazen (4) in einem statischen System in der Gasphase zu synthetisieren^[3]. (4) wurde seinerseits durch schonende Oxidation von 1-Aminoazetidin (5) dargestellt. Damit wurde erstmalig ein Aminoazetidin oxidativ dimerisiert und die sonst beobachtete Stickstoffabspaltung^[4] vermieden. Die Pyrolyse von (4) in einem dynamischen Gasphasensystem bei 300°C führte nicht zu (3b), sondern in 39proz. Ausbeute zu (1-Azetidinyl)acetonitril (6), dessen Struktur durch unabhängige Darstellung aus Azetidin (7) und Chloracetonitril bestätigt werden konnte.



Zur Bestimmung der Konformation von (3b) nahmen wir ein IR-Spektrum der flüssigen Phase sowie Raman-Spektren der flüssigen und der festen Phase (-100°C) auf. Für die zentrosymmetrische *s-trans*-Konformation mit C_{2h} -Symmetrie sind 27 Raman- und 27 IR-Linien ohne Frequenzkoinzidenz zu erwarten, für alle *gauche*-Formen mit C_2 -Symmetrie je 54 frequenzgleiche IR- und Raman-Linien.

Das Raman-Spektrum von kristallinem (3b) weist die für die *s-trans*-Form erforderlichen 27 Linien auf. Der Vergleich von IR- und Raman-Spektrum des flüssigen (3b) zeigt zudem die Gültigkeit des Alternativverbotes für diese Konformation. Dieser Befund wurde durch Zuordnung der Schwingungsspektren von (3b), die mit denen von (4) und (7) korreliert wurden, gestützt^[3].

Das Raman-Spektrum von flüssigem (3b) enthält 17 zusätzliche Linien, die sämtlich mit IR-Banden der Flüssigkeit koinzidieren. Daraus folgt, daß ein weiteres Konformer auftritt. Aus den Intensitäten läßt sich abschätzen, daß die *s-trans*-Form überwiegt.

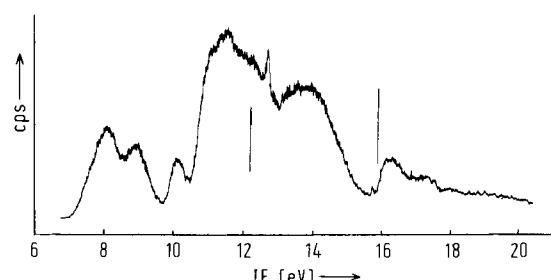


Abb. 1. PE-Spektrum von (3b). Das Spektrum wurde mit einem hochauflösenden Photoelektronenspektrometer Modell PS 16 der Firma Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), Strahlungsquelle: He-I-Lampe mit 21.22 eV aufgenommen.

Das Konformationsverhalten von gasförmigem (3b) haben wir aus seinem PE-Spektrum abgeleitet (Abb. 1). Unterhalb 11 eV zeigen sich drei Banden und eine Schulter, die sich auf die Ionisation von Elektronen aus den Orbitalen der einsamen Elektronenpaare zurückführen lassen. Die Anzahl der Banden beweist, daß zwei Konformere vorliegen^[5], aus ihren Aufspaltungsmustern ergibt sich anhand einer gut belegten Beziehung zwischen Ionisationspotentialen und Diederwinkel von Hydrazinen^[6], daß es sich um das *s-trans*- ($\phi=180^{\circ}$) und ein *gauche*-Konformer ($\phi=64^{\circ}$) handelt. Die für die *s-trans*-Form ermittelte Aufspaltung von 2.35 eV ist nur wenig kleiner als bei (3a).

Neben der Verdrillung um die zentrale N—N-Bindung ist bei (3b) analog wie beim isoelektronischen Kohlenwasserstoff Biscyclobutyl^[7] eine Faltung der Vierringe möglich, die zu drei Klappisomeren führt. Bis jetzt können wir lediglich das nicht zentrosymmetrische *s-trans*-Klappisomer in der festen Phase ausschließen.

Mit (3b) liegen nunmehr alle Hydrazine vom Typ (3), $n=3$ bis 6, vor. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß in der Reihe (3a), (3b), (3c), (3d) der Übergang von der *s-trans*- zur *gauche*-Form stetig erfolgt. Selbst so stark gespannte Verbindungen wie (3b) haben eine starke Tendenz zur Annahme der *gauche*-Form.

Arbeitsvorschrift

1-Aminoazetidin (5): Zu einer Lösung von 57 g (1 mol) (7) und 40 g NaOH in 400 ml Wasser tropft man unter Rühren bei 0°C unter N_2 22.6 g (0.2 mol) Hydroxylamin-O-sulfosäure in 100 ml Wasser. Nach 1 h setzt man weitere drei Portionen NaOH zu je 40 g zu. Die organische Phase wird abgetrennt und mit pulverförmigen KOH so lange behandelt, bis sie laut NMR-Spektrum kein Wasser mehr enthält. Fraktionierende Destillation ($25^{\circ}\text{C}/22$ Torr) ergibt 6.9 g (26 %) (5).

Bis(trimethylen)-tetrazen (4): Zu einer eisgekühlten Lösung von 0.66 ml konz. HCl und 0.5 g Stärke in 400 ml Wasser gibt man unter N_2 0.5 g (7 mmol) (5) und dann 0.12 mol wasserhaltiges $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Anschließend titriert man mit einer Lösung von 1.94 g (15.3 mmol) Iod und 5 g KI in 150 ml Wasser. Sobald der Umschlagpunkt erreicht ist, macht man mit einer Lösung von 8 g NaOH und 0.2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 40 ml Wasser alkalisch, schüttelt dreimal mit je 80 ml Pentan aus und destilliert das Lösungsmittel nach Trocknung mit MgSO_4 ab. Durch einmalige Umkondensation erhält man 0.15 g (31 %) (4).

1,1'-Biazetidinyl (3b): In einem 250 ml-Kolben werden 100 mg (0.7 mmol) (4) vorgelegt und in einem Luftbad auf 95°C erwärmt. Nach 2 h Bestrahlung mit einer Quecksilber-hochdrucklampe (Hanovia 679 A 36) kondensiert man den In-

[*] Dr. K. Kirste, Prof. Dr. W. Lüttke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen
Prof. Dr. P. Rademacher
Fachbereich Chemie der Universität Essen-GHS
Postfach 6843, D-4300 Essen 1

halt des Kolbens vorsichtig um. Die gaschromatographische Trennung (OV-210, Säulentemperatur 150°C) ergibt 17 mg (21 %) reines (3b).

Eingegangen am 6. Juni 1978 [Z 27]

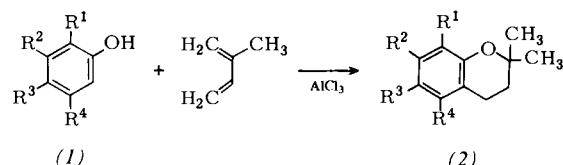


Tabelle 1. Synthese der 2,2-Dimethylchromane (2). Die Strukturen wurden durch Vergleich mit authentischem Material oder spektroskopisch gesichert.

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%] [a]	Lit.-Kp [%/Torr] [b]
(a)	H	H	H	67–68/2	65	93 98.5/11.5 [4]
(b)	CH ₃	H	H	70–72/2 [c]	55	91 [5]
(c)	H	H	CH ₃	91–92/2 [c]	61	96 [5]
(d)	H	H	Cl	94–95/1 [d]	86	98
(e)	H	OCH ₃	H	100–101/1	56 [e]	90 102/1 [6]
(f)	H	OCH ₃	H	110–112/1	40	95 114/1 [6]
(g)	H	OH	H	140–143/2	51	93 138–139/1.5 [6]
(h)	CH ₃	CH ₃	OH	Fp = 93–94°C	64	97 Fp = 93–94°C [2]

[a] Isolierte Ausbeute, bezogen auf eingesetztes (1). [b] Ausbeute bezogen auf nicht zurückgewonnenes (1). [c] Kp in [5] nicht angegeben. [d] Korrekte C, H, Cl-Analyse für C₁₁H₁₃ClO. [e] Nebenprodukt: 5 % 5-Methoxy-2,2-dimethylchroman, Kp = 104–105°C/1 Torr.

- [1] P. Rademacher, H. Koopmann, Chem. Ber. 108, 1557 (1975).
- [2] P. Rademacher, W. Lüttke, Angew. Chem. 82, 258 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 245 (1970); P. Rademacher, Spectrochim. Acta A 28, 987 (1972); Acta Chem. Scand. 26, 198 (1972).
- [3] Siehe K. Kirste, Dissertation, Universität Göttingen 1977.
- [4] W. Lwowksi: Nitrenes. Interscience, New York 1970; J. P. Freeman, D. G. Pucci, G. Binsch, J. Org. Chem. 37, 1894 (1972).
- [5] Vgl. S. F. Nelson, Acc. Chem. Res. 11, 14 (1978).
- [6] P. Rademacher, Chem. Ber. 108, 1548 (1975).
- [7] A. de Meijere, Acta Chem. Scand. 20, 1093 (1965).

Selektivität bei Reaktionen zwischen Metallphenolaten und Isopren; einfache Synthese von 2,2-Dimethylchromanen^[**]

Von Luciana Bolzoni, Giovanni Casiraghi, Giuseppe Casnati und Giovanni Sartori^[*]

Isopren ist ein einfaches, leicht erhältliches und billiges Reagens; die regiochemische Kontrolle seiner Umsetzungen

mit Phenol oder einfachen Phenol-Derivaten ist jedoch immer noch ein ungelöstes Problem^[1, 2]. Wir haben jetzt gefunden, daß die direkte Reaktion von Phenolen (1) mit Isopren unter ungewöhnlichen Friedel-Crafts-Bedingungen im allgemeinen hochselektiv zu 2,2-Dimethylchromanen (2) führt (siehe Tabelle 1). So lieferte die Reaktion einer 1:1:1-Mischung von Phenol, Kaliumphenolat und AlCl₃ mit Isopren in Benzol bei Raumtemperatur 63–65 % 2,2-Dimethylchroman (2a) neben Spuren (<1 %) p-Isopentenylphenol. Etwa 30 % Phenol reagierten nicht; außerdem entstanden Spuren o-Isopentenylphenol und 2–3 % 6-Isopentenyl-2,2-dimethylchroman.

Eisen(III)- und Zinn(IV)-chlorid sind weniger wirkungsvolle Katalysatoren als Aluminiumchlorid (Tabelle 2, Nr. 2 und 3). Das optimale Molverhältnis von Phenol zu Phenolat und AlCl₃ beträgt nahezu 1:1:1. Wenn eines dieser drei Reagentien fehlt, nimmt die Ausbeute drastisch ab (Nr. 4–6). Mit Natrium-, Lithium- oder Aluminiumphenolat statt Kaliumphenolat verringert sich die Spezifität (Nr. 7–9). In etherähnlichen Lösungs-

Tabelle 2. Reaktion von Phenol, Phenolaten und Lewis-Säuren mit Isopren unter vergleichbaren Bedingungen bei 19 ± 0.5°C.

Nr.	PhOH [mol]	PhOM M ⁺ [mol]	Lewis-Säure [mol]	Lösungsmittel, Zusätze [a]	Umsatz [%] [b]	(2a), Ausb. [%] [b]
1	1.0	K ⁺ (1.0)	AlCl ₃ (1.0)	Benzol	71	68
2	1.0	K ⁺ (1.0)	FeCl ₃ (1.0)	Benzol	10	5
3	1.0	K ⁺ (1.0)	SnCl ₄ (1.0)	Benzol	55	25
4	—	K ⁺ (1.0)	AlCl ₃ (1.0)	Benzol	38	15
5	1.0	—	AlCl ₃ (1.0)	Benzol	2.0	N
6	1.0	K ⁺ (1.0)	—	Benzol	1.5	N
7	1.0	Na ⁺ (1.0)	AlCl ₃ (1.0)	Benzol	25	15
8	1.0	Li ⁺ (1.0)	AlCl ₃ (1.0)	Benzol	40	22
9	1.0	Al ³⁺ (0.3) [c]	AlCl ₃ (1.0)	Benzol	46	30
10	1.0	K ⁺ (1.0)	AlCl ₃ (1.0)	Ether	1.5	N
11	1.0	K ⁺ (1.0)	AlCl ₃ (1.0)	Benzol + TMEDA [d]	0.0	N
12	1.0	K ⁺ (1.0)	AlCl ₃ (1.0)	Benzol + Krone [d]	0.0	N

[a] Ether = Diethylether, TMEDA = Tetramethylethylenediamin, Krone = Dibenzo[18]krone-6. [b] Durch GLC-Analyse bestimmt (Se 30, 5% auf Chromosorb W, ca. 3.2 mm × 2.44 m, 120°C). N = nicht nachweisbar. [c] 0.3 mol (PhO)₃Al. [d] 1 mol Zusatzstoff pro mol PhOM.

[*] Dr. L. Bolzoni, Dr. G. Casiraghi, Prof. G. Casnati, Dr. G. Sartori
Istituto di Chimica Organica dell'Università
Via D'Azeffio 85, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Consiglio Nazionale delle Ricerche unterstützt.

mitteln oder bei Zusatz von Komplexbildnern unterbleibt die Reaktion (Nr. 10–12).

Dies ist nicht das erste Beispiel für eine variable Orientierung und für die Abhängigkeit der Ausbeuten von den Reaktionsbe-