

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten der isomeren Cycloheptatrientrioxide (1a-c).

| Trioxid [a] | δ -Werte (CDCl ₃) [b] | | | | | | |
|----------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | C ¹ | C ² | C ³ | C ⁴ | C ⁵ | C ⁶ | C ⁷ |
| (1a) | 52.61 | 53.11 | 50.56 | 50.56 | 53.11 | 52.61 | 28.19 |
| (1b) | 51.39 | 53.19 | 50.35 | 50.39 | 52.83 | 50.70 | 27.36 |
| (1c) | 51.86 | 52.29 | 50.61 | 50.61 | 52.29 | 51.86 | 32.25 |

[a] Wir danken Dr. Obenauf (JEOL Company, New Jersey) für die Spektren von (1a) und (1b) und Dr. D. Scheutzen (Würzburg) für das Spektrum von (1c). [b] Die Numerierung der C-Atome bezieht sich auf Cycloheptatrien (6).

durch die in passender Reihenfolge durchgeführten Schritte Oxygenierung mit Singulett-Sauerstoff (Schritt A), Umlagerung Endoperoxid/Dioxid (Schritt B) und Epoxidation mit Peroxysäure (Schritt C) in die drei Trioxide (1a-c) umwandeln lässt. Unseres Wissens ist eine solche Permutation dieser Reaktionsschritte noch nicht zur stereospezifischen Synthese von Polyoxiden herangezogen worden.

syn,syn-Trioxid (1a) (Schritt A, C, B): Durch Epoxidation des aus (6) mit Singulett-Sauerstoff erhaltenen [2+4]-Endoperoxids (3)^[2] mit *m*-Chlorperoxybenzoësäure in CH₂Cl₂ bei 40 °C entstand das *syn*-Oxid (2a) als Hauptprodukt (35% Ausbeute); es wurde durch Chromatographie (Silicagel, CH₂Cl₂) als farblose Plättchen vom Fp=101–103 °C (n-C₅H₁₂/CH₂Cl₂) isoliert. Eine Betrachtung von Dreiding-Modellen der [2+4]-Endoperoxide legt nahe, daß der Angriff der Peroxysäure an der *syn*-Seite der C₃-Brücke am wenigsten behindert ist. Beim Erhitzen (190 °C in Toluol, 1 h, abgeschmolzenes Röhrchen) lagert sich (2a) in 32% Ausbeute in (1a) um, farblose Plättchen vom Fp=159–162 °C (Fp=165 °C^[3]). (1a), das einzige der drei isomeren Trioxide, das bisher isoliert, gereinigt und röntgenographisch charakterisiert wurde, ist von Prinzbach und Rücker^[3] durch eine klassische Reaktionsfolge aus Cycloheptatrienoxid synthetisiert worden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält vier Signale; dies ist nur mit einer symmetrischen Struktur zu vereinbaren.

syn,anti-Trioxid (1b) (Schritt C, A, B): Das Cycloheptatrienoxid (4), das leicht durch Epoxidation von (6) mit Peroxysäure erhalten werden kann^[4], wurde mit Tetraphenylporphyrin als Sensibilisator in CCl₄ bei 0 °C photooxygiert (siehe^[2a]). Dabei konnte das Endoperoxid (2b) in 68% Ausbeute durch Chromatographie (Silicagel, CH₂Cl₂) als farblose Nadeln vom Fp=125–127 °C gewonnen werden. Nach Erhitzen von (2b) (190 °C in Toluol, 1 h, abgeschmolzenes Röhrchen) ließ sich (1b) durch Chromatographie (Silicagel, CHCl₃/n-C₅H₁₂ 1:1) in 44% Ausbeute als farblose Plättchen vom Fp=66–67 °C (CH₂Cl₂/Ether 1:2) isolieren. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten sieben Signale auf; dies ist nur mit der unsymmetrischen Struktur (1b) in Einklang.

anti,anti-Trioxid (1c) (Schritt A, B, C): Das [2+6]-Endoperoxid (5), neben (3) durch Photooxygenierung von (6) erhalten^[2a], diente als Ausgangsmaterial. Durch Thermolyse, bequemer jedoch durch Photolyse bei $\lambda=350$ nm in Benzol, ließ sich (5) in das *syn*-Dioxid (2c) umlagern (57% Ausbeute nach Chromatographie (Silicagel, CHCl₃)), farblose Nadeln vom Fp=55–56 °C (n-Hexan/Ether 2:1). Die Betrachtung von Dreiding-Modellen legt nahe, daß die Epoxidation mit Peroxysäure vorzugsweise *anti* zu den vorhandenen Epoxidringen stattfinden sollte, da die *syn*-Annäherung durch die *endo*-Methylenwasserstoffatome blockiert zu sein scheint. Nach Oxidation von (2c) mit *m*-Chlorperoxybenzoësäure (in CH₂Cl₂, 3 Tage) wurde (1c) in 31% Ausbeute isoliert, farblose Plättchen vom Fp=100–102 °C (CH₂Cl₂/n-C₅H₁₂ 1:2). Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt vier Signale, wie sie für die symmetrische Struktur (1c) zu erwarten sind.

Eingegangen am 23. August 1979 [Z 362]

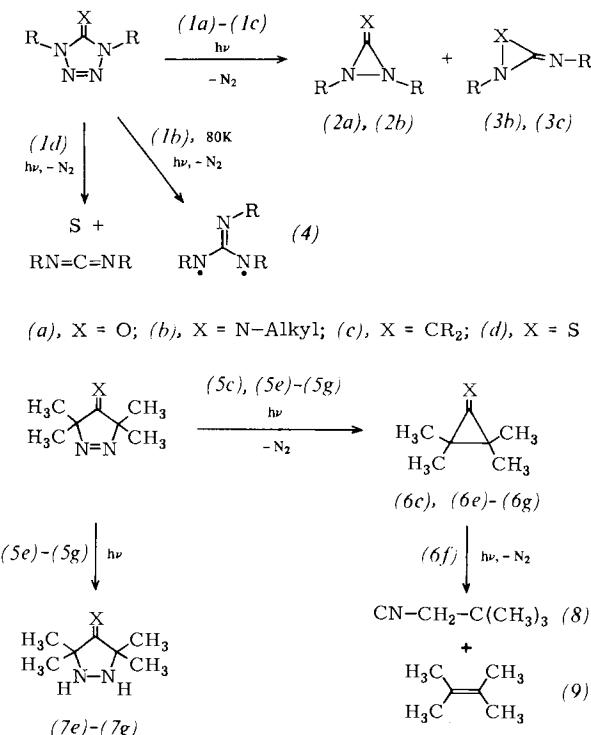
- [1] a) W. Adam, Angew. Chem. 86, 683 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 619 (1974); b) E. Vogel, H.-J. Altenbach, C. D. Sommerfeld, ibid. 84, 986 (1972) bzw. 11, 939 (1972); c) C. H. Forster, G. A. Berchthold, J. Org. Chem. 40, 3743 (1975).
[2] a) W. Adam, M. Balci, Angew. Chem. 90, 1014 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 954 (1978); b) T. Asao, M. Yagiura, Y. Kitahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 2131 (1978); c) A. Mori, H. Takeshita, Chem. Lett. 1978, 395.
[3] H. Prinzbach, C. Rücker, Angew. Chem. 88, 611 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 559 (1976). Bei der erschöpfenden Epoxidation von Cycloheptatrienoxid mit Peroxysäure sollen auch (1b) und (1c) entstehen, die jedoch nicht rein aus der komplizierten Produktmischung isoliert werden konnten.
[4] P. Schiess, M. Wissner, Helv. Chim. Acta 57, 980 (1974).

Cyclopropanimine durch Photolyse von Pyrazolin-iminen; thermische Reaktion eines angeregten Zustands^[**]

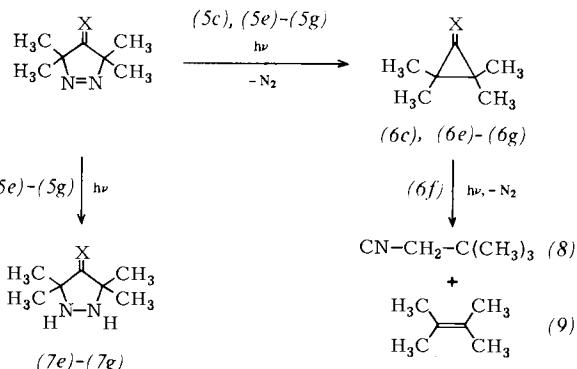
Von Helmut Quast, Andreas Fuß und Alfred Heublein^[†]

Durch photochemische Stickstoffabspaltung aus 1,4-Dialkyltetrazolinen (1a)–(1c) entstehen Diaziridinone (2a), Diaziridinimine (2b), (3b) und Aziridinimine (3c), aus (1d) Carbodiimide und Schwefel^[1]. Bei der Matrixphotolyse der Tetrazolinimine (1b) bei 80 K sind Triplet-Trisiminomethane (4) ESR-spektroskopisch nachweisbar^[2].

Je nach Bedingungen erhält man Methylenycopropane oder Trimethylenmethane und ihre Folgeprodukte durch Photolyse von 4-Alkyldien-1-pyrazolinen^[3], zum Beispiel (5c)^[4a,b]. Dagegen ließ sich das 1-Pyrazolinon (5a) photochemisch nicht zu (6a) zersetzen^[4c]. Durch Belichtung der Pyrazolinimine (5e)–(5g) bei erhöhter Temperatur erhielten wir nun die Cyclopropanimine (6e)–(6g).



(a), X = O; (b), X = N-Alkyl; (c), X = CR₂; (d), X = S



(a), X = O; (c), X = CR₂; (e), X = N-CH₃; (f), X = N-CH₂-C(CH₃)₃; (g), X = N-cC₆H₁₁

[†] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. A. Fuß, Dr. A. Heublein
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Photochemische Bildung von Methylenycopropan-Analoga, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von A. H., Universität Würzburg 1976, und der geplanten Dissertation von A. F. – 2. Mitteilung: [2].

Die Edukte (5e)–(5g) stellten wir durch längeres Erhitzen des Pyrazolinons (5a)^[4a,c] mit dem jeweiligen primären Alkylamin im Autoklaven ohne Lösungsmittel in Gegenwart von Molekularsieb und einem sauren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator her (BASF-Katalysator D 10-10)^[5] [(5e): 90 h, 110 °C, Ausb. 53%; (5f): 114 h, 150 °C, Ausb. 85%; (5g): 95 h, 150 °C, Ausb. 70% (Tabelle 1)].

Tabelle 1. Daten der Pyrazolinimine (5e)–(5g), des Cyclopropanimins (6f) und der Pyrazolidinimine (7e) und (7f).

| Verb. | Kp [°C/Torr] (Fp [°C]) | IR [cm^{-1}] (CCl_4) $\bar{\nu}$ (C=N) $\bar{\nu}$ (N=N) | $^1\text{H-NMR}$ δ -Werte (C_6D_6) $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ X | NH | UV (<i>n</i> -Hexan) λ_{max} [nm] ($\log \epsilon$) |
|----------|----------------------------------|---|--|------------|--|
| (5e) | 23/10 ⁻² (3–4) | 1696 | 1545 1.25 1.35 3.06 | — | 273 (1.926), 342 (2.308) |
| (5f) | 0/10 ⁻⁵ (18.5–19) | 1697 | 1546 1.28 1.33 0.94, 3.06 | — | 275 (1.911), 342 (2.308) |
| (5g) | 55/10 ⁻⁵ (75–75.5) | 1693 | 1545 1.30 1.37 1.1–1.9 (m) 3.33 (verbr. Quint., $J=6.0$ Hz) | — | 273 (1.871), 342 (2.282) |
| (6f) | | 1772 [a] | — 1.08 1.10 1.06, 3.24 | — | |
| (7e) [b] | | | — 1.07 1.17 3.13 | 3.58 (br.) | |
| (7f) | (61–62) | 1692 | — 1.08 1.15 0.98, 3.11 | 3.62 (br.) | |

[a] Vgl. [8]. [b] Nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert.

Die Fluoreszenz von (5e)–(5g) zeigt an, daß eine Modifikation der konventionellen Photolysebedingungen für eine effektive Stickstoffabspaltung nötig ist^[6]. Durch Bestrahlung von (5f) in $[\text{D}_6]$ -Benzol bei 90 °C mit Licht einer Wellenlänge über 340 nm^[7] werden in 2 h 68% Cyclopropanimin (6f) erzeugt. Die Cyclopropanimin-Struktur des Hauptprodukts (6f) gründet sich auf IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 1) sowie den raschen, quantitativen Zerfall in 2,2-Dimethylpropylisocyanid (8) und 2,3-Dimethylbuten (9) beim Belichten des Photolyseprodukts in $[\text{D}_6]$ -Benzol ohne Filter (2 h, 5 °C). Die glatte photochemische Spaltung in Isocyanid und Alken unter diesen Bedingungen ist typisch für Cyclopropanimine, wir wir an einem authentischen Cyclopropanimin, 2-*tert*-Butylcyclopropyliden-*tert*-butylamin^[8], zeigen konnten.

Tabelle 2. Produktverhältnis und Stoffbilanz ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (90 MHz) bestimmt) bei der Photolyse des Pyrazolinimins (5f) in $[\text{D}_6]$ -Benzol und $[\text{D}_{12}]$ -Cyclohexan bei 5 und 90 °C.

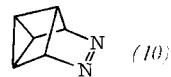
| T [°C] | t [h] | (5f) | : | Produktverhältnis (6f) (7f) | : | Stoff- bilanz [%] |
|--|----------|------|----|-----------------------------------|----|-------------------------|
| <i>[(D₆)-Benzol] [a]</i> | | | | | | |
| 90 | 2 | 3 | 87 | 8 2 | 78 | |
| 5 | 5 | 91 | 6 | 3 — | 95 | |
| 5 | 46 | 61 | 29 | 9 1 | 83 | |
| <i>[(D₁₂)-Cyclohexan] [b]</i> | | | | | | |
| 5 | 5 | 92 | 3 | 5 — | 98 | |
| 5 | 20 | 71 | 13 | 16 — | 88 | |
| 5 | 46 | 49 | 22 | 28 1 | 85 | |

[a] TMS als interner Standard. [b] Dioxan als interner Standard.

Das zweite Photolyseprodukt ließ sich durch Vergleich mit einer aus dem Pyrazolidinon (7a)^[4a,c] und 2,2-Dimethylpropylamin dargestellten authentischen Probe als Pyrazolidinimin (7f) identifizieren. Außerdem waren in geringer Menge die Zerfallsprodukte von (6f) – das Isocyanid (8) und das Alken (9) – nachweisbar (Tabelle 2).

Geschwindigkeit und Verlauf der Photolyse von (5f) sind überraschend stark abhängig von der Temperatur, kaum aber – soweit untersucht – vom Lösungsmittel (Tabelle 2). Daß in $[\text{D}_{12}]$ -Cyclohexan ein erheblich höherer Anteil an (7f) als in $[\text{D}_6]$ -Benzol entsteht, spricht für eine H-Abstraktion aus dem Solvens, doch können auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht erkennbare (polymere?) Zersetzungsprodukte die Ursache sein, da die Stoffbilanz nach längerer Belich-

tungszeit nur 80–90% betrug. Vielleicht liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei der tetracyclischen Azoverbindung (10), bei der S_1 (10) durch thermisch aktivierte Stickstoffab-



spaltung $(\text{CH})_6$ -Isomere ergibt, während T_1 (10) sich temperatur- und solvensunabhängig zum 1,2-Diaza-2,4,6,8-cyclooctatetraen umlagert^[9].

(5e) und (5g) verhalten sich ähnlich wie (5f).

Eingegangen am 6. August 1979 [Z 363]

- [1] H. Quast, L. Bieber, Angew. Chem. 87, 422 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 428 (1975).
- [2] H. Quast, L. Bieber, W. C. Danen, J. Am. Chem. Soc. 100, 1306 (1978).
- [3] P. Dowd, Acc. Chem. Res. 5, 242 (1972), zit. Lit.; J. A. Berson, ibid. 11, 446 (1978), zit. Lit.
- [4] a) R. J. Crawford, H. Tokunaga, Can. J. Chem. 52, 4033 (1974); b) R. J. Bushby, M. D. Pollard, Tetrahedron Lett. 1978, 3855; c) W. L. Mock, Ph. D. Thesis, Harvard University, Cambridge, Mass. 1965; P. S. Engel, L. Shen, Can. J. Chem. 52, 4040 (1974).
- [5] Vgl. H. Quast, A. Heublein, Chem. Ber. 108, 2574 (1975), zit. Lit.
- [6] N. J. Turro, K.-C. Liu, W. Cherry, J.-M. Liu, B. Jacobson, Tetrahedron Lett. 1978, 555.
- [7] Alle Photolysen wurden mit 50 μl (5f)/0.5 ml Lösungsmittel in NMR-Röhrchen durchgeführt, die bei 10^{-3} Torr mehrmals entgast und unter Stickstoff abgeschmolzen waren. Fokussierte 500 W-Hochdrucklampe Osram HBO 500 W/2, Quarzoptik, Kantenfilter WG 345 der Firma Schott u. Gen. Mainz.
- [8] Vgl. H. Quast, E. Schmitt, R. Frank, Angew. Chem. 83, 728 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 651 (1971).
- [9] N. J. Turro, V. Ramamurthy, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 173 (1979), zit. Lit.

Kurzweg-Pyrolyse: Silabenzol^[**]

Von Bahman Solouki, Pavel Rosmus, Hans Bock und Günther Maier^[*]

Die Photoelektronen-Spektroskopie hat sich als Meßsonde in einem strömenden System zur Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen bestens bewährt^[1,2]. So können bei Pyrolysen in einem Ansatz die Zersetzungstemperatur ermittelt^[3a], die Ausbeute verbessert^[3b] und die Produkte charakterisiert werden^[3c]. Instabile Spezies mit Lebensdauern unter ca. 1 s lassen sich jedoch nur dann beobachten^[4,2],

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki, Dr. P. Rosmus
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. G. Maier
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

[**] 15. Mitteilung über Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen.
– 14. Mitteilung: [1]. Zugleich 92. Mitteilung über Photoelektronenspektren und Moleküleigenschaften.