

- [31] P. R. Worsham, D. W. Eaker, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7091 (1978).
- [32] A. M. Braun, M. Krieg, N. J. Turro, M. Aikawa, G. A. Graf, noch unveröffentlicht.
- [33] a) R. Breslow, S. Kotabatake, J. Rothbard, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 8156 (1978); b) R. Breslow, J. Rothbard, F. Herman, M. L. Rodrigues, *ibid.* 100, 1213 (1978).
- [34] M. Mitani, T. Suzuki, H. Takenchi, K. Koyama, *Tetrahedron Lett.* 1979, 803.
- [35] a) P. S. Engel, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6074 (1970); b) W. K. Robins, R. H. Eastman, *ibid.* 92, 6076, 6077 (1970); c) G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff, J. Weinlich, *Tetrahedron Lett.* 1963, 1863.
- [36] N. J. Turro, W. R. Cherry, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7432 (1978).
- [37] P. de Mayo, persönliche Mitteilung, Februar 1979.
- [38] a) N. J. Turro, B. Kraeutler, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7432 (1978); b) R. S. Hutton, H. D. Roth, B. Kraeutler, W. R. Cherry, N. J. Turro, *ibid.* 101, 2227 (1979).
- [39] A. M. Braun, K. Ramsteiner, noch unveröffentlicht.
- [40] a) I. Rico, M. T. Maurette, E. Oliveros, M. Rivière, A. Lattes, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4795; b) R. Fargues, M. T. Maurette, E. Oliveros, M. Rivière, A. Lattes, *Nouv. J. Chim.* 3, 487 (1979).
- [41] K. H. Lee, P. de Mayo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 493.
- [42] Y. Nakamura, Y. Imakura, T. Kato, Y. Morita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 887.
- [43] Y. Nakamura, Y. Imakura, Y. Morita, *Chem. Lett.* 1978, 965.
- [44] R. R. Hautala, R. L. Letsinger, *J. Org. Chem.* 36, 3762 (1971).
- [45] K. Yamada, K. Shigehiro, T. Kujozuka, H. Iida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, 2447 (1978).
- [46] A. A. Gorman, G. Lovering, M. A. J. Rodgers, *Photochem. Photobiol.* 23, 399 (1976).
- [47] Y. Usui, M. Tsukada, H. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, 379 (1978).
- [48] N. J. Turro, A. Yekta, M. Aikawa, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.
- [49] R. Humphry-Baker, A. M. Braun, M. Grätzel, noch unveröffentlicht.
- [50] A. M. Braun, G. Nußberger, H. J. Pöschel in *J. Cornelisse: Organic Photochemical Synthesis*, Vol. 3, in Vorbereitung.
- [51] a) M. P. Pilani, A. M. Braun, M. Grätzel, *Photochem. Photobiol.* 31, 423 (1980); b) M. Krieg, M. P. Pilani, A. M. Braun, M. Grätzel, noch unveröffentlicht.
- [52] a) W. K. Mathews, J. W. Larsen, M. T. Pikal, *Tetrahedron Lett.* 1972, 513; b) D. Stigher, *J. Phys. Chem.* 68, 3603 (1964).
- [53] Y. Moroi, P. P. Infelta, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 573 (1979).
- [54] M. Cinquini, F. Montanari, P. Tundo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 393.
- [55] J. Le Moigne, P. Gramain, J. Simon, *J. Colloid Interface Sci.* 60, 565 (1977).
- [56] Y. Moroi, E. Promauro, M. Grätzel, E. Pelizzetti, P. Tundo, *J. Colloid Interface Sci.* 64, 341 (1974).
- [57] Komplexierung von Metallionen durch Aza-Kronenether siehe a) *J. M. Lehn, J. P. Sauvage, B. Dietrich, J. Am. Chem. Soc.* 92, 2916 (1970); b) H. K. Frensdorff, *ibid.* 93, 600 (1971).
- [58] R. Humphry-Baker, M. Grätzel, P. Tundo, E. Pelizzetti, *Angew. Chem.* 91, 669 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 630 (1979).
- [59] S. A. Alkaitis, G. Beck, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5723 (1975).
- [60] S. A. Alkaitis, M. Grätzel, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79, 541 (1975).
- [61] S. A. Alkaitis, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3549 (1976).
- [62] M. Krieg, A. M. Braun, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, noch unveröffentlicht.
- [63] P. A. Brugger, P. P. Infelta, A. M. Braun, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [64] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Angew. Chem.* 91, 759 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 701 (1979).
- [65] J. Kiwi, E. Borgarello, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *Angew. Chem.* 92, 663 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 646 (1980).

## ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

### Induktive, CC-hyperkonjugative und frangomere Effekte bei solvolytischen Fragmentierungsreaktionen

Von Cyril A. Grob, Martin Bolleter und Walter Kunz<sup>[\*]</sup>

1-Azabicyclo[3.2.1]octyl-*endo*-4-*p*-toluolsulfonat (1a), 1-Azabicyclo[3.3.1]nonyl-*endo*-4-*p*-toluolsulfonat (2a) und das

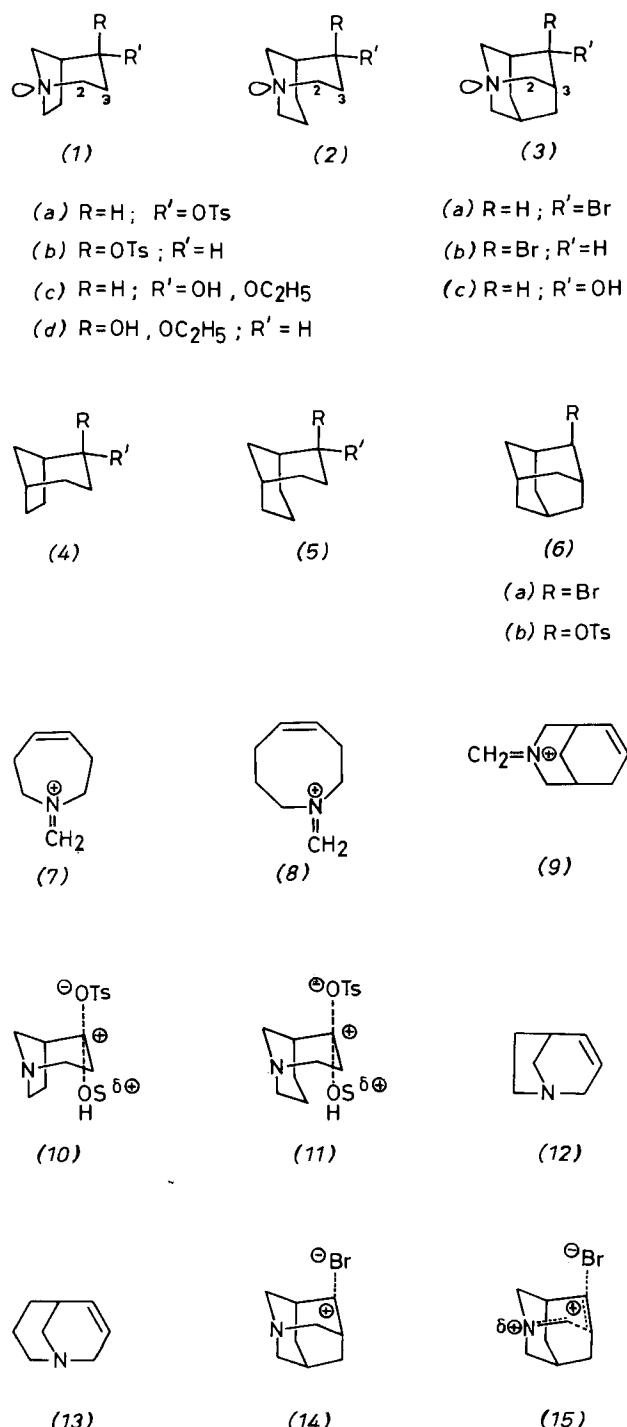
[\*] Prof. Dr. C. A. Grob, Dipl.-Chem. M. Bolleter, Dr. W. Kunz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
St. Johans-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

äquatoriale<sup>[1]</sup> 4-Brom-1-azaadamantan (3a) fragmentieren quantitativ in 80% Ethanol zu den Methylenammoniumsalzen (7), (8) bzw. (9)<sup>[2]</sup>. Zudem reagieren sie ca. 10<sup>3</sup>-, 10<sup>4</sup>- bzw. 10<sup>5</sup>mal rascher als die stickstofffreien Stammverbindungen (4a), (5a) bzw. (6a). Dieser Vergleich zeigt die starke frangomere Beschleunigung der Ionisation von (1a), (2a) und (3a)<sup>[3]</sup>. Die Azabicyclen reagieren somit nach dem konzentrierten Mechanismus, wie aufgrund der antiperiplanaren Anordnung der Bindung C(4)—R' und des Elektronenpaares an N(1) in bezug auf die Bindung C(2)—C(3) zu erwarten war<sup>[3]</sup>.

Das axiale<sup>[1]</sup> Epimer (1b), in welchem diese stereoelektronische Bedingung nicht erfüllt ist (vgl. <sup>[3]</sup>), reagiert dagegen langsamer als die Stammverbindung (4b), und zwar zu den Substitutions- und Eliminationsprodukten (1c) und (1d) bzw. (12) neben dem Fragmentierungsprodukt (7). Daß sich (1b) fünfmal langsamer umsetzt als (4b) und daß mehrere Produkte entstehen, weist auf die kationische Zwischenstufe (10) hin, deren Bildung durch den elektronenziehenden induktiven (−I)-Effekt des Stickstoffatoms erschwert wird (SOH = Solvens).

Überraschenderweise reagiert das ebenfalls axiale<sup>[1]</sup> Epimer (2b) zweimal, (3b) sogar 1230 mal rascher als (5b) bzw. (6a)<sup>[5]</sup>, obwohl auch hier die stereoelektronischen Bedingungen für eine konzertierte Fragmentierung nicht erfüllt sind<sup>[4]</sup>. Bei (2b) und (3b) wird außer Fragmentierung zu (8) bzw. (9) auch Substitution zu (2c) bzw. (3c) und, im Falle von (2b), Elimination zum Olefin (13) beobachtet; dies deutet auf die kationischen Zwischenstufen (11) bzw. (14) hin. Diese Annahme wird durch den Befund gestützt, daß Zugabe von zehn Äquiv. Natriumazid zu einer wässrigen Lösung von (3b) die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch nicht beeinflußt, die Ausbeute an (9) aber von 75 auf 58% senkt. Es stellt sich so-

mit die Frage, auf welche Weise das Stickstoffatom die Ionisation des axialen Bromids (3b) zu (14) beschleunigt.



Wie die grundlegenden Arbeiten von Schleyer et al.<sup>[6]</sup> gezeigt haben, ist die nucleophile Beteiligung des Lösungsmittels bei der Ionisation sekundärer *p*-Toluolsulfonate ( $S_N2$  mit Zwischenstufe) in hohem Maße von der sterischen Hinderung der Rückseite des Reaktionszentrums abhängig. Bei einfachen, acyclischen Tosylaten ist diese Hinderung gering, bei cyclischen deutlich ausgeprägter und beim 2-Adamantyl-*p*-toluolsulfonat (6b) bereits so groß, daß eine nucleophile Beteiligung des Lösungsmittels nicht mehr nachweisbar ist<sup>[7]</sup>. Diese Beteiligung dürfte daher auch bei der Ionisation des axialen 4-Brom-1-azaadamantans (3b) praktisch auszuschließen sein, jedoch nicht bei (1b) und (2b).

Da aber die positive Ladung am Reaktionszentrum durch nucleophile Solvation weitgehend auf das Lösungsmittel übertragen wird, ist der Elektronenmangel an C(4) in den Ionenpaaren (10) und (11) gering, so daß sich vor allem der ( $-I$ )-Effekt des Stickstoffatoms bemerkbar macht. Ist aber der Zutritt des Lösungsmittels gehindert, wie in (14), so breitet sich die positive Ladung im Molekül aus, besonders auf das Stickstoffatom, wenn dieses, wie in (15)<sup>[8]</sup>, mit dem kationischen Zentrum an C(4) über eine CC-Einfachbindung hyperkonjugiert ist<sup>[9]</sup>. Dies gilt auch für die äquatorialen Epimere (1a), (2a) und (3a), bei welchen die nucleophile Solvation ebenfalls gehindert ist, die aber konzertiert fragmentieren können. Der Solvensausschluß löst somit einen reaktionsfördernden hyperkonjugativen oder frangomeren Effekt aus. Allerdings gelten die stereoelektronischen Voraussetzungen für CC-Hyperkonjugation weniger streng als für die konzertierte Fragmentierung, weniger auch als die üblichen Orbitalmodelle erwarten lassen.

Eingegangen am 30. April 1980 [Z 547]<sup>\*</sup>

- [1] „Äquatorial“ und „axial“ beziehen sich auf den Piperidinring.
- [2] Oder deren Folgeprodukte Formaldehyd und sekundäres Amin; vgl. C. A. Grob, W. Kunz, P. R. Marbet, Tetrahedron Lett. 1975, 2613; E. Kräuchi, Dissertation, Universität Basel 1977.
- [3] Vgl. die Übersicht: C. A. Grob, Angew. Chem. 81, 543 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 535 (1969).
- [4] Ungewöhnlich verhalten sich auch 6-exo-Amino-2-exo-norbornyl-*p*-toluolsulfonat (vgl. W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher, A. Waldner, Tetrahedron Lett. 1979, 1901) und 2-Chlor-2,3,3-trimethyl-1-butanol (vgl. W. Fischer, C. A. Grob, Helv. Chim. Acta 61, 2336 (1978)).
- [5] Wegen der Symmetrieebene existiert nur ein Isomer von (6).
- [6] T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 98, 7658 (1976); F. L. Schadt, T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, ibid. 98, 7667 (1976).
- [7] Dieser sterischen Hinderung ist es wohl zuzuschreiben, daß (4b) und (5b) in 80% Ethanol ca. 500mal rascher reagieren als (6b).
- [8] Der besseren Übersicht wegen ist die Elektronenverschiebung nur in einer der gleichwertigen Brücken angedeutet.
- [9] C. A. Grob, Angew. Chem. 88, 621 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 569 (1976); W. Fischer, C. A. Grob, Helv. Chim. Acta 61, 1588 (1978); C. A. Grob, A. Waldner, ibid. 62, 1736 (1979); W. Fischer, C. A. Grob, G. von Sprecher, A. Waldner, Tetrahedron Lett. 1979, 1905.

### Photoreaktionen von Stilben mit Coffein: Bekannte und neue Reaktionstypen<sup>\*\*</sup>

Von Gerd Kaupp und Heinz-Willi Grüter<sup>†</sup>

Der kinetische, spektroskopische und stereochemische Diradikalanalnachweis bei cyclovinlogen Additionen (oder Reversionen)<sup>[1]</sup> ermöglicht eine gezielte Suche nach neuen Reaktionstypen. Es ist zu erwarten, daß sich Diradikale nicht nur durch Cycloadditionen (oder Cycloreversionen)<sup>[1]</sup> und H-Wanderungen<sup>[2]</sup>, sondern auch durch Substituentenverschiebungen und Fragmentierungen unter Carbenbildung stabilisieren. Wir berichten über drei neue Reaktionstypen, die neben den üblichen [2 + 2]<sup>[3]</sup> sowie [4 + 2]-Photocycloadditionen<sup>[4]</sup> vorkommen und die sich wegen der  $^1\text{H-NMR}$ -Leitsignale der Methylgruppen besonders leicht nachweisen lassen, wenn Coffein (2) elektronisch angeregtes Stilben (1\*) abfängt. Die Produkte (3), (4) ([2 + 2]-Addition), (5) ([4 + 2]-Addition mit folgender Methylamin-Eliminierung), (6), (7)

[†] Prof. Dr. G. Kaupp, H.-W. Grüter  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg i. Br. unterstützt. Dr. D. Hunkler danken wir für die NMR-Spektren.