

Bestrahlung (3 h, Original Hanau Hochdruckstrahler TQ 150) von **6** in Methanol bei -30°C liefert neben dem thermischen Produkt **7** (70%) das Photo-Produkt **12** (30%).

Der 2-Cyan-3-methoxyacrylsäuremethylester **12** resultiert wahrscheinlich aus einer Einschiebung des intermediär entstehenden Alkylidencarbens **13** in die H—O-Bindung des Methanols. Welche Zwischenstufen für die Bildung von **13** durchlaufen werden, konnte bisher nicht geklärt werden. Ein weiterer möglicher Weg zum Vinylether **12** ist die Addition von Methanol an das Diazoethen **16**^[6] zum korrespondierenden Vinyldiazoniummethanolat und dessen Zerfall.

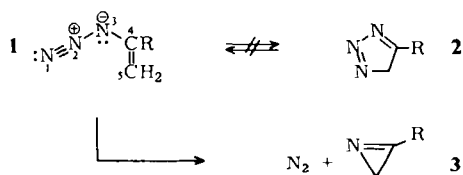
Eingegangen am 16. September 1981,
in veränderter Fassung am 9. Februar 1982 [Z 46a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 660–667

- [4] S. Y. Delavarenne, H. G. Viehe, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1209.
[5] M. Carion, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 210.
[6] Vgl. dazu P. M. Lahti, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7011; W. Kirmse, O. Schnurr, H. Jendralla, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2120.
[9] R. Gompper, R. Kunz, *Chem. Ber.* 99 (1966) 2900.
[13] Vgl. dazu R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947; H. Bock, B. Solouki, *ibid.* 93 (1981) 425 bzw. 20 (1981) 427.
[15] Vgl. dazu G. Smolinsky, C. A. Pryde, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2411.

Substituentenabhängige Konkurrenz zwischen 1,5- und 3,5-Cyclisierung bei Vinylaziden; 4H-Triazole aus 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäuremethylester und primären Aminen**

Von Robert Carrié, Daniel Danion, Erich Ackermann und Rolf W. Saalfrank*

Vinylazide **1** cyclisieren im allgemeinen nicht zu 4H-Triazolen **2**. Stattdessen bilden sie unter N_2 -Abspaltung 2H-Azirine **3**^[1,2]. Für die Entstehung von **3** wird ein 3,5-Ringschluß von **1** unter gleichzeitiger N_2 -Eliminierung (kein freies Nitren) favorisiert.



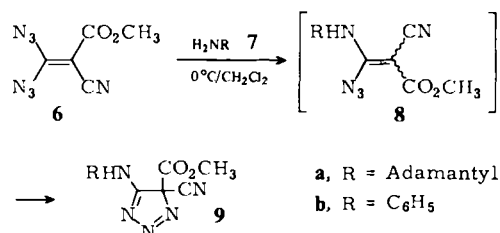
Durch Einführen eines Elektronendonors in Position 4 von **1** wird die Nucleophilie an C-5 erhöht und die Rotationsbarriere um die CC-Doppelbindung erniedrigt. Ein 1,5-Ringschluß zum 4H-Triazol sollte jetzt möglich sein.

Setzt man den 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäuremethylester **6** in Dichlormethan bei 0°C mit primären Aminen **7** um, so entstehen überraschend glatt die 4H-Triazole **9**. Wir nehmen an, daß **6** mit den Aminen in einer nucleophilen Substitutionsreaktion die Donor-substituierten Vinylazide **8** ergibt, die spontan zu **9** cyclisieren^[3] [**9a**, Ausb. 60%;

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, E. Ackermann
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Prof. Dr. R. Carrié, Dr. D. Danion
Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale
Faculté des Sciences de l'Université
B.P. 25 A, F-35052 Rennes (Frankreich)

[**] Geminale Vinyldiazide, 2. Mitteilung (Teil der Dissertation von E. A. (1981)). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. R. W. S. dankt der Universität Rennes für eine Gastprofessur. – 1. Mitteilung: [4].

Fp = 121°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.66–2.03 (m, 15 Adamantyl-H), 3.73 (s, 3 H, CH_3), 9.35 (s, 1 H, NH); **9b**, Ausb. 61%, Fp = 84°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.66 (s, 3 H, CH_3), 7.22 (m, 5 H, C_6H_5), 10.96 (s, 1 H, NH)].



Bei 35°C reagiert **6** vollständig anders: Es zersetzt sich thermisch sehr rasch, und durch zweifache N_2 -Eliminierung und Umlagerung entsteht intermediär zunächst der 2-Cyan-2-(N-cyanimino)essigsäuremethylester^[4], der durch Addition von Anilin oder 1-Naphthylamin und Eliminierung von Cyanwasserstoff N-Aryl-2-(N-cyanimino)glycinmethylester bildet.

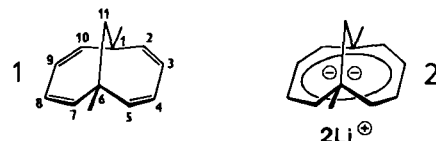
Eingegangen am 16. September 1981,
in veränderter Fassung am 9. Februar 1982 [Z 46b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 668–674

- [1] Übersichten: R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947; G. L'abbé, *ibid.* 87 (1975) 831 bzw. 14 (1975) 775.
[2] H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 427.
[3] Vgl. dazu auch C. Bernard, L. Ghosez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 940.
[4] R. Carrié, D. Danion, E. Ackermann, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* 94 (1982) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 4.

Ein Bishomocyclooctatetraen-Dianion**

Von Walter Huber, Klaus Müllen*, Ralf Busch, Wolfram Grimme und Jürgen Heinze

Nach neueren Untersuchungen kommt der Homo- und Bishomokonjugation^[1] in neutralen und anionischen π -Systemen keine oder nur geringe Bedeutung zu^[2,3]. Im 1,6-Dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,7,9-tetraen **1**^[4], einem Vinylogen des Norbornadiens, ermöglicht „through-space“-Wechselwirkung der p_π -Orbitale an den Zentren 2 und 10 sowie 5 und 7 die Entstehung eines monocyclisch konjugierten π -Systems. Wir beschreiben hier das langgesuchte Bishomocyclooctatetraen-Dianion **2**, das durch Reduktion von **1** erzeugt wurde.



Eine entgaste Lösung von **1** in $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$) reagiert bei -78°C mit Lithium zu einer tiefroten Lösung der diamagnetischen Dilithium-Verbindung **2**.

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. W. Huber
Prof. Dr. W. Grimme, R. Busch
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
Priv.-Doz. Dr. J. Heinze
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Deren Methylierung führt zu einem Isomerengemisch von Dimethyl-Derivaten ($C_{15}H_{22}$) und bestätigt die Existenz eines zweifach negativierten Kohlenwasserstoff-Systems; die den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2** inhärente Symmetrie läßt keinen Zweifel daran, daß das ursprüngliche Molekülgerüst intakt geblieben ist.

Die NMR-Signale der Ringprotonen von **2** sind gegenüber denen von **1** hochfeldverschoben, jedoch deutlich geringer als aufgrund des Ladungseffekts zu erwarten (siehe Tabelle 1). Diese Beobachtung sowie die Hochfeldverschiebung für 11-H (um 3.3 ppm) sprechen für ein diatropes 10π -System.

Einen weiteren Beweis für die erwartete π -Bindungsdelokalisation liefert die exakte Analyse des AA'BB'-Spinsystems der Ringprotonen und die Korrelation der Kopplungskonstanten vicinaler Protonen mit den π -Bindungsordnungen. Danach ist **1** ein Diensystem mit fixierten Doppelbindungen, während in **2** die Bindungsalternanz weitgehend aufgehoben ist.

Tabelle 1. 1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen sowie H,H-Kopplungskonstanten (in Hz) von **1** und **2**.

Position	1(6)	2(5,7,10)	3(4,8,9)	CH ₃	11
δ_H					
1 [a]	—	5.41	5.45	1.25	2.53
2 [b]	—	4.49	4.29	0.49	-0.77
1 [c]	44.4	140.8	122.3	31.6	50.8
δ_C					
2 [d]	41.9	95.2 [e]	88.8 [e]	41.9	49.0
	J_{23}	J_{24}	J_{25}	J_{34}	
1	11.60	0.58	0.97	7.19	
2	8.61	1.21	0.16	7.93	

[a] $CDCl_3$, 400 MHz, 35 °C [19]. [b] $[D_6]THF$, 90 MHz, -20 °C. [c] $CDCl_3$, 20 MHz, 35 °C. [d] $[D_6]THF$, 22 MHz, -20 °C. [e] Zuordnung nicht gesichert.

Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von **1** und **2** offenbart die für ein Dianion charakteristische Hochfeldverschiebung der Signale von **2**.

Wenn mit der Entstehung von **2** eine ausgeprägte konjugative Stabilisierung einhergeht, sollte der Transfer des zweiten Elektrons (Umwandlung des Radikalanions in das Dianion) erleichtert sein. Cyclovoltammetrisch (THF , 0.2M $NaBPh_4$, Ag als quasi-Referenzelektrode) konnten die Übertragung von zwei Elektronen und ein ECE-Mechanismus nachgewiesen werden. In einem reversiblen E-Schritt ($E_1^0 \cong -2.1$ V) wird ein Radikalanion gebildet, das sich in einem schnellen irreversiblen C-Schritt in ein konjugativ stabilisiertes π -System umwandelt. Diese Umwandlung begünstigt die Bildung des Dianions, und das Redoxpotential des zweiten Elektronentransfers verschiebt sich anodisch ($E_2^0 \cong -1.8$ V; d. h. $E_2^0 > E_1^0$). Bei der Reduktion zweier „benachbarter“ Butadien-Einheiten wäre umgekehrt E_2^0 gegenüber E_1^0 kathodisch verschoben.

Es gibt überzeugende Argumente gegen eine Bishomokonjugation in den früher betrachteten neutralen und anionischen π -Systemen^[1-3]. Unsere Befunde machen deutlich, daß **2** aus sterischen und elektronischen Gründen – es liegen gleiche „through-space“-verknüpfte π -Fragmente vor – eine durch Bishomokonjugation stabilisierte Spezies mit zehn π -Elektronen ist.

Eingegangen am 28. Dezember 1981 [Z 40]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 566–574

- [1] L. A. Paquette, *Angew. Chem.* 90 (1978) 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 106; zit. Lit.
[2] J. B. Grutzner, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1372.
[3] E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1375.

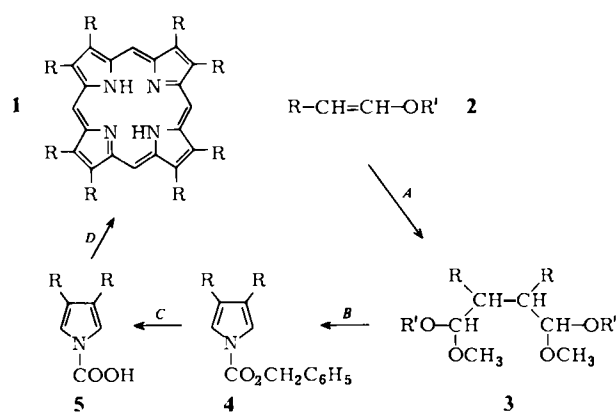
[4] J. Frank, W. Grimme, J. Lex, *Angew. Chem.* 90 (1978) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 943.

[19] Wir danken Prof. Dr. H. Günther, Siegen, für die Aufnahme des 400 MHz- 1H -NMR-Spektrums.

Neue Synthese von Octaalkyl- und Octaalkylporphyrinen

Von Henry Jacques Callot*, Abderrazak Louati und Maurice Gross

Octaalkylporphyrine und speziell Octaethylporphyrin **1a**, die einfachsten und nützlichsten Modellverbindungen für natürliche Porphyrine, sind nur durch vielstufige Synthesen zugänglich^[1]. Wir fanden eine alternative Reaktionsfolge (Schema 1), die die Symmetrie der Produkte und ihrer Vorstufen nutzt und erstmals die Herstellung eines Octaalkylporphyrins, des Isopropyl-Derivats **1c**, ermöglicht.



Schema 1 (Ausschnitt). Synthese der Octaalkylporphyrine **1a** und **1b** und des Octaalkylporphyrins **1c** [a, $R=C_2H_5$; b, $R=n-C_4H_9$; c, $R=CH(CH_3)_2$]. A: Anodische Oxidation in Methanol/ $NaClO_4$ /2,6-Lutidin; B: Benzylcarbammat in Essigsäure (Isolierung von **3** nicht notwendig); C: H_2/Pd in Methanol; D: Formaldehyd/ O_2 /Essigsäure/Pyridin. $R'=C_3H_7$.

Anodische Oxidation^[2] von Alkenylalkylethern **2a–c** ergibt die Acetale **3a–c**, die mit Benzylcarbammat zu Pyrrolen **4a–c** cyclisiert werden [**4a**, Ausbeute 27%, $F_p < 20^\circ C$, 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.15$ (t, 6H), 2.36 (q, 4H), 5.28 (s, 2H), 6.99 (s, 2H), 7.35 (s, 5H)]. Die durch Abspaltung der Schutzgruppe erhaltenen instabilen Säuren **5a–c** reagieren mit Formaldehyd in Gegenwart von Luft^[3] zu Octaethyl-**1a**, Octabutyl-**1b** und Octaisopropylporphyrin **1c** (Ausbeuten bezogen auf **4**: 52, 35 bzw. 43%).

Eingegangen am 26. Januar 1981,
in veränderter Fassung am 17. Februar 1982 [Z 44]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 718–721

*] Dr. H. J. Callot
Laboratoire associé au C.N.R.S. 31
Dr. A. Louati, Prof. M. Gross
Equipe de recherche associée au C.N.R.S. 468
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)

- [1] Neuere Synthesen von (a) Octaethyl- und (b) Octaalkylporphyrinen: a) J. B. Paine III, W. B. Kirshner, D. W. Moskowitz, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3857; C. B. Wang, C. K. Chang, *Synthesis* 1979, 548; b) K. S. Chamberlin, E. Legoff, *Heterocycles* 12 (1979) 1567.
[2] D. Koch, H. Schäfer, E. Steckhan, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3640.
[3] A. Treibs, N. Häberle, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 718 (1968) 183.