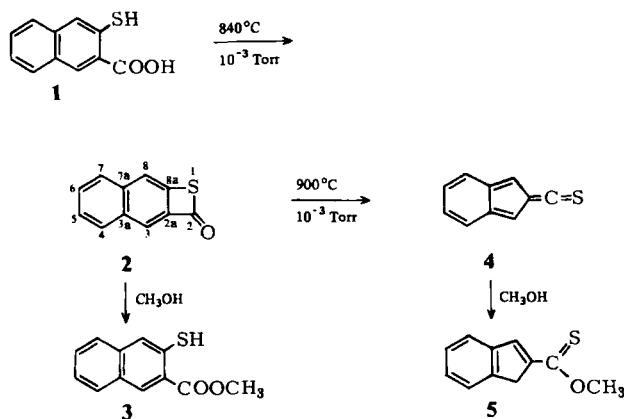


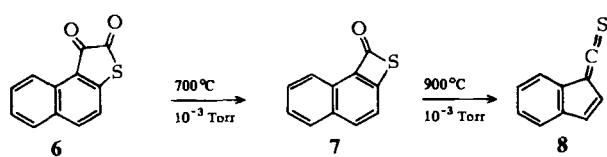
Thietone, Oxetone und Azetone**

Von Curt Wentrup* und Gerhard Gross

Nur wenige ungesättigte viergliedrige Heterocyclen sind bekannt; Thietone, Oxetone und Azetone waren präparativ bisher überhaupt nicht zugänglich. Wir beschreiben hier die Isolierung von Naphtho[2,3-*b*]thiet-2-on 2, des ersten stabilen Thietons. Es wurde in 25% Ausbeute (gelbe Kristalle, $F_p = 85^\circ\text{C}$) durch Blitzvakuumpyrolyse ($840^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) von 3-Mercapto-2-naphthoësäure 1 erhalten. Zusammensetzung und Struktur sind durch elementaranalytische und spektroskopische Daten gesichert^[1]. Kristallin ist 2 völlig stabil, in Lösung bildet es jedoch bei Raumtemperatur Dimere und Trimere, die langsam ausfallen. Mit Methanol setzt sich 2 quantitativ zum Ester 3 um. Die Pyrolyse von 2 ($900^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) führt unter Eliminierung von CO zu 2-Thiocarbonyl-2*H*-inden 4, das bei -196°C auf einem KBr-Fenster IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann; das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 1742 cm^{-1} , die oberhalb -100°C verschwindet. Mit Methanol reagiert 4 bei -120°C zum Methylester 5.

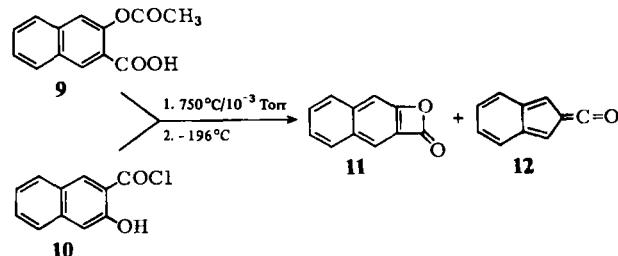


Das isomere Naphtho[2,1-*b*]thiet-2-on 7^[2] wurde in quantitativer Ausbeute durch Pyrolyse ($700^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) des Dions 6 erhalten. 7 ist instabiler als 2; es dimerisiert bei Raumtemperatur innerhalb 30 min. In CH_2Cl_2 reagiert 7 bei -40°C mit Methanol quantitativ zum Methylester der 2-Mercapto-1-naphthoësäure. Pyrolyse von 6 ($900^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) führt zum Thioketen 8 (IR: 1739 cm^{-1}), das unterhalb -40°C stabil ist und sich mit Methanol zum 3-Indenthiocarbonsäure-*O*-methylester umsetzt.

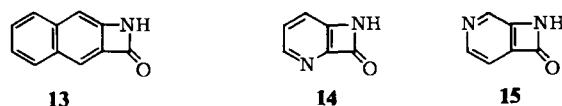


Die Naphthothietone sind beträchtlich stabiler als Benzothieton, das IR-spektroskopisch bei tiefer Temperatur in einer Matrix^[3a] und photoelektronenspektroskopisch in der Gasphase^[3b] nachgewiesen wurde. Auch Benzoxeton ist instabil^[4]; Naphtho[2,3-*b*]oxeton soll hingegen eine stabile kristalline Verbindung sein^[5], doch ist die beschrie-

bene Spezies sicherlich nicht monomer. Das Monomer 11, das durch Pyrolyse von 9 oder 10 ($750^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) erhalten wird, zeigt im IR-Spektrum Banden bei 1893 und 1874 cm^{-1} ; 11 ist bis -40°C stabil und reagiert bei dieser Temperatur mit Methanol zum 3-Hydroxy-2-naphthoësäure-methylester (20% Ausbeute). Bei der Pyrolyse von 9 und 10 entsteht als Nebenprodukt das Keten 12 (IR: 2127 cm^{-1}), dessen Anteil mit der Temperatur steigt. 12 wird auch bei der Pyrolyse von 2-Indencarbonsäure-methylester erhalten, in das es sich unterhalb -100°C in Gegenwart von Methanol auch wieder umwandelt.



Naphtho[2,3-*b*]azet-2(1*H*)-on 13 (IR: 1778 cm^{-1} ; stabil bis 0°C), Azeto[3,2-*b*]pyridin-2(1*H*)-on 14 (IR: 1807 cm^{-1} ; stabil bis -40°C) und Azeto[2,3-*c*]pyridin-2(1*H*)-on 15 (IR: 1809 cm^{-1} ; stabil bis 0°C) wurden analog durch Pyrolyse ($750^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) aus den entsprechenden Aminocarbonsäuren oder deren Estern hergestellt.



Auf die gleiche Weise wurde auch ein monocyclisches Thieton, das bis -40°C stabil ist, synthetisiert^[6].

Eingegangen am 25. Februar 1983 [Z 287]

[1] 2: IR: 1800 cm^{-1} ; MS: m/z 186 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.40$ (t, $J = 8\text{ Hz}$), 7.43 (s), 7.46 (s), 7.55 (t, $J = 8\text{ Hz}$), 7.67 (d, $J = 8\text{ Hz}$), 7.78 (d, $J = 8\text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, Multipizität einschließlich Fernkopplungen): $\delta = 177.7$ (s; C-2), 146.1 (s; C-2a), 138.3 (s; C-7a), 135.7 (s; C-3a), 131.4 (s; C-8a), 130.8 (dt), 129.6 (dd), 127.1 (dt), 125.9 (dd), 120.8 (dd), 118.9 (dd).

[2] 7: IR: 1793 cm^{-1} ; MS: m/z 186 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 7.38$ (t, $J = 8\text{ Hz}$), 7.42 (d, $J = 8\text{ Hz}$), 7.56 (t, $J = 8\text{ Hz}$), 7.76 (d, $J = 8\text{ Hz}$), 7.80 (d, $J = 8\text{ Hz}$), 7.90 (d, $J = 8\text{ Hz}$).

[3] a) O. L. Chapman, C. L. McIntosh, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7001; b) R. Schulz, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* 1979, 59.

[4] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4061.

[5] J. W. Airan, S. V. Shah, *J. Indian Chem. Soc.* 19 (1942) 333.

[6] C. Wentrup, unveröffentlicht.

Asymmetrie der Lösung der Donoremission und der Produktbildung in einer asymmetrisch sensibilisierten Photoreaktion**

Von Hermann Rau* und Richard Ratz

Es gibt zwei Indikatoren für die Asymmetrie einer Photoreaktion chiraler Moleküle, die durch ein Enantiomer ei-

[*] Prof. Dr. H. Rau, R. Ratz

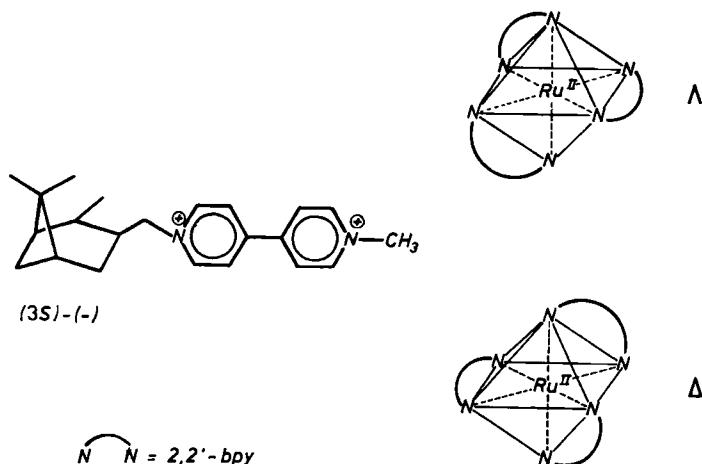
FG Physikalische Chemie, Institut für Chemie, Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. W. Himmel (BASF) danken wir für (*3S/3R*)-Formylpinan.

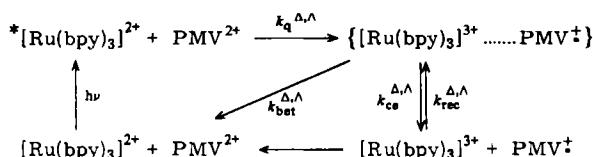
[*] Prof. Dr. C. Wentrup, G. Gross
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

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

nes chiralen Donors sensibilisiert wird: die Asymmetrie in der Löschung der Donoremission und die optische Induktion in Edukt und Photoprodukt^[1]. Irie et al.^[2] haben bei der Lösung durch Elektronenübertragung von $(-)(R)$ -1,1'-Binaphthyl durch Enantiomerenpaare optisch aktiver Amine Asymmetrien ($\kappa = k_q(S\text{-}R)/k_q(R\text{-}R)$) von bis zu 7.9 bei -10°C gefunden. Könnte die höchste bei Raumtemperatur beobachtete Asymmetrie von $\kappa = 4.0$ auf eine photochemische Zersetzungsreaktion übertragen werden, so könnte man bei 63% Umsatz eine Enantiomerenreinheit des Edukts $P_{en} = (c_R - c_S)/(c_R + c_S)$ von über 60% erwarten. Damit würde die „asymmetrische Photochemie“ eine präparative Methode.



Um den Grad der Asymmetrie der Lösung der Donoremission und den der Produktbildung zu vergleichen, haben wir das gut bekannte Photoredoxsystem Tris(bipyridyl)ruthenium(II)/Viologen^[3] gewählt. $\Delta(-)[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2+\text{Cl}_2$ und $\Lambda(+)[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2+\text{Cl}_2$ dienten als Donor und 1-Methyl-1'-(3S)-(-)-3-pinanyl methyl)-4,4'-bipyridiniumchlorid (PMV-Cl₂) als Acceptor. Nach Kalyanasundaram und Neumann-Spallart^[4] verläuft die Reaktion wie in Schema 1 angegeben. Diese Autoren haben in der nicht asymmetrischen Reaktion festgestellt, daß ein Viertel der Ionenpaare dissoziert ($\phi_{\text{redox}} = k_{\text{ce}}/(k_{\text{ce}} + k_{\text{bei}}) = 0.25$).



Schema 1.

In stationären und dynamischen Löschexperimenten^[5] bestimmten wir durch Stern-Volmer-Auswertung die Asymmetrie der Emissionslösung. Es ist $k_q(\Delta[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2+/S\text{-PMV}^2+) = 2.02 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_q(\Lambda[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2+/S\text{-PMV}^2+) = 3.34 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Daraus errechnet sich $\kappa = k_q^\Delta/k_q^\Lambda = 1.66$. Die Enantiomerenreinheit der Donoren war 92% (Δ) bzw. 54% (Λ); der für reine Enantiomere berechnete Wert der Asymmetrie der Emissionslösung ist $\kappa = 1.95$.

Die Asymmetrie der Produktbildung kann aus den unterschiedlichen Elliptizitäten von PMV⁺ in den Reaktionen der beiden diastereomeren Kombinationen bestimmt werden. Man kann den Elektronentransfer unter Rückbildung der Edukte (k_{bei}) teilweise verhindern und das Produkt PMV⁺ anreichern, indem man unter Sauerstoffausschluß viel Ethyldiamintetraessigsäure als Na-Salz zu-

gibt. Dieses wird irreversibel und unter den gewählten Bedingungen schneller als PMV⁺ durch das in der Lichtreaktion erzeugte $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^3+$ reduziert. Die molare Elliptizität von PMV⁺ (das durch Reduktion mit Zink erhalten werden kann) ist jedoch zu klein; deshalb bestimmten wir die Asymmetrie der Photoreaktion aus der Transientenabsorption^[5] von PMV⁺ unmittelbar nach dem Laserblitz. Wir erhielten für die beiden Kombinationen $\Delta[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2+/S\text{-PMV}^2+$ und $\Lambda[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^2+/S\text{-PMV}^2+$ eine Asymmetrie im Produkt von $\kappa = (k_q^\Delta/k_q^\Lambda) \cdot (\phi_{\text{redox}}^\Delta/\phi_{\text{redox}}^\Lambda) = 1.12 \pm 0.05$; Extrapolation auf reine Enantiomere ergibt $\kappa = 1.32$ ($\kappa - 1: \pm 40\%$).

Die Ergebnisse zeigen, daß ein beträchtlicher Teil der Asymmetrie der Lösung des Sensibilisators in den konkurrierenden Prozessen Elektronen-Rücktransfer und Ionenpaardissoziation wieder verloren geht. Bei dem diastereomeren Ionenpaar, das mit einem Faktor 2 bevorzugt gebildet wird, ist der Elektronen-Rücktransfer 1.5 mal schneller. Wir untersuchen gegenwärtig andere Systeme, um festzustellen, ob das Phänomen allgemein auftritt.

Eingegangen am 31. Januar 1983 [Z 259]

CAS-Registry-Nummern:

$\Delta(-)[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$: 85908-80-1 / $\Lambda(+)[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$: 85893-99-8 / PMV-Cl₂: 85893-98-7.

[1] H. Rau, *Chem. Rev.*, im Druck.

[2] M. Irie, T. Yorozu, K. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2236; T. Yorozu, K. Hayashi, M. Irie, *ibid.* **103** (1981) 5480.

[3] C. R. Bock, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4710.

[4] K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart, *Chem. Phys. Lett.* **88** (1982) 7.

[5] Instrumente: a) Löschexperimente: (stationär) Farrand-MK1-Spektrofluorimeter und (dynamisch) Excimer-Laser EMG 500 (Lambda Physik), Anregung 337 nm, Tektronix Speicheroszilloskop Nr. 7834. b) Transientenabsorption: Excimer-Laser, Anregung 337 nm, Laserintensitätskontrolle, Xenon-Spektroblitz, Analyse bei 395 nm, Speicheroszilloskop. Alle Proben wurden durch Argonspülung sauerstofffrei gemacht.

1,3,5,7-Tetrazocine**

Von Rudolf Gompper* und Marie-Luise Schwarzensteiner

Die Vorhersage, daß donor-substituierte Semibullvalene einen bishomoaromatischen Grundzustand haben, bestätigte sich weder beim 3,7-Diacetoxy-1,5-dimethyl-tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien-2,4,6,8-tetracarbonsäure-tetramethylester^[2] noch bei ähnlichen Verbindungen^[3]. Selbst bei einem 2,6-Diazasemibullvalen^[4] wurde lediglich eine schnelle Cope-Umlagerung beobachtet. Wegen der relativ schwachen NN-Bindung sollten aber 1,5-Dialkyl-2,4,6,8-tetraaza-semibullvalene zu den besten Modellen für bishomoaromatische Semibullvalene gehören. Über Versuche zur Synthese derartiger Systeme wird hier berichtet.

1,5-Dimethylglykouril **1** sollte sich nach den Erfahrungen bei der Synthese des oben erwähnten Semibullvalen-tetracarbonsäureesters als Edukt^[2] eignen. Durch Erwärmen von **1** mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat auf 90–100 °C erhält man 3,7-Dioxy-1,5-dimethyl-2,4,6,8-tetraaza-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien **2** (Ausbeute 20–25%; Fp = 248 °C). **2** reagiert mit *tert*-Butylhypochlorit und Kalium-*tert*-butylalkoholat zu einer Verbindung (Ausbeute

[*] Prof. Dr. R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

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