

CH₃OH) in 51 % Ausbeute, neben weiteren noch nicht identifizierten Produkten. Die *sorbo*-Konfiguration ergab sich aus den NMR-Daten von (15), $F_p = 224-225^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = -63^\circ$ ($c = 0,5$, CH₃OH), die nach Eliminierung der 3,NH-Kopplung durch Doppelresonanz für H-3 und H-4 ein charakteristisches AB-System aufweisen, dem $J_{34} = 9\text{ Hz}$ entnommen werden kann.

Durch Anwendung der Reaktionsfolge Diaminierung \rightarrow N-Acetylierung \rightarrow Hydrierung auf weitere Nitrozuckeracetate^[18] dürften auch Triaminopentosen und 6-Desoxy-triamino-hexosen leicht zugänglich werden. Die Synthese von Dinitroinosatriaminen^[14] und Triaminozucker-Nucleosiden^[19] wurde bereits realisiert.

Eingegangen am 21. Dezember 1968,
in gekürzter Fassung am 27. Januar 1969 [Z 933]

[*] Doz. Dr. F. W. Lichtenthaler, Dipl.-Ing. P. Voss und
Dipl.-Chem. N. Majer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] K. L. Rinehart jr.: The Neomycins and Related Antibiotics. Wiley, New York 1964; N. Sharon in E. A. Balazs u. R. W. Jeanloz: The Amino Sugars. Academic Press, New York 1965, Bd. IIa, S. 1.

[2] T. Suami, F. W. Lichtenthaler, S. Ogawa, Y. Nakashima u. H. Sano, Bull. chem. Soc. Japan 41, 1014 (1968); H. H. Baer u. T. Neilson, J. org. Chemistry 32, 1068 (1967), und dort zit. Lit.

[3] F. W. Lichtenthaler u. H. Leinert, Chem. Ber. 99, 903 (1966).

[4] S. Ogawa, T. Abe, H. Sano, K. Kotera u. T. Suami, Bull. chem. Soc. Japan 40, 2405 (1967).

[5] W. Meyer zu Reckendorf, Chem. Ber. 97, 1275 (1964).

[6] F. W. Lichtenthaler u. T. Nakagawa, Chem. Ber. 101, 1846 (1968).

[7] F. W. Lichtenthaler, T. Nakagawa u. A. El-Scherbiney, Chem. Ber. 101, 1837 (1968).

[8] C. A. Grob u. W. v. Tschanner, Helv. chim. Acta 33, 1070 (1950); C. A. Grob u. F. Reber, ibid. 33, 1776 (1950); C. A. Grob u. F. v. Specher, ibid. 35, 885, 902 (1952); C. Satoh u. A. Kiyomoto, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) 12, 615 (1964); Carbohydrate Res. 7, 138 (1968); H. H. Baer, T. Neilson u. W. Rank, Canad. J. Chem. 45, 991 (1967).

[9] F. W. Lichtenthaler, Chem. Ber. 94, 3091 (1961).

[10] Die Bildung eines offensichtlich mit (3) identischen Produktes, Ausb. 76%, bezogen auf (1), erwähnen H. H. Baer u. M. C. T. Wang, Canad. J. Chem. 46, 2793 (1968), allerdings ohne Angabe der Bedingungen.

[11] Bestimmung in abgeschmolzener Kapillare, da sonst vollständige Sublimation eintritt.

[12] F. W. Lichtenthaler u. P. Emig, Carbohydrate Res. 7, 121 (1968).

[13] Schichtchromatographie auf Kieselgel PF₂₅₄ (E. Merck AG., Darmstadt); Mehrfachentwicklung mit Petroläther-Essigester-Methanol (15:2:1); Elution der Zonen mit Essigester.

[14] P. Voss, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt, 1969.

[15] H. H. Baer, F. Kienzle u. F. Rajabalee, Canad. J. Chem. 46, 80 (1968).

[16] F. W. Lichtenthaler, G. Bambach u. P. Emig, Chem. Ber. 102, 994 (1969).

[17] F. W. Lichtenthaler u. H. K. Yahya, Chem. Ber. 100, 2389 (1967).

[18] F. W. Lichtenthaler in W. Foerst: Newer Methods of Preparative Organic Chemistry IV. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., u. Academic Press, New York 1967, S. 155.

[19] F. W. Lichtenthaler, G. Trummelitz u. H. Zinke, Tetrahedron Letters 1969, im Druck.

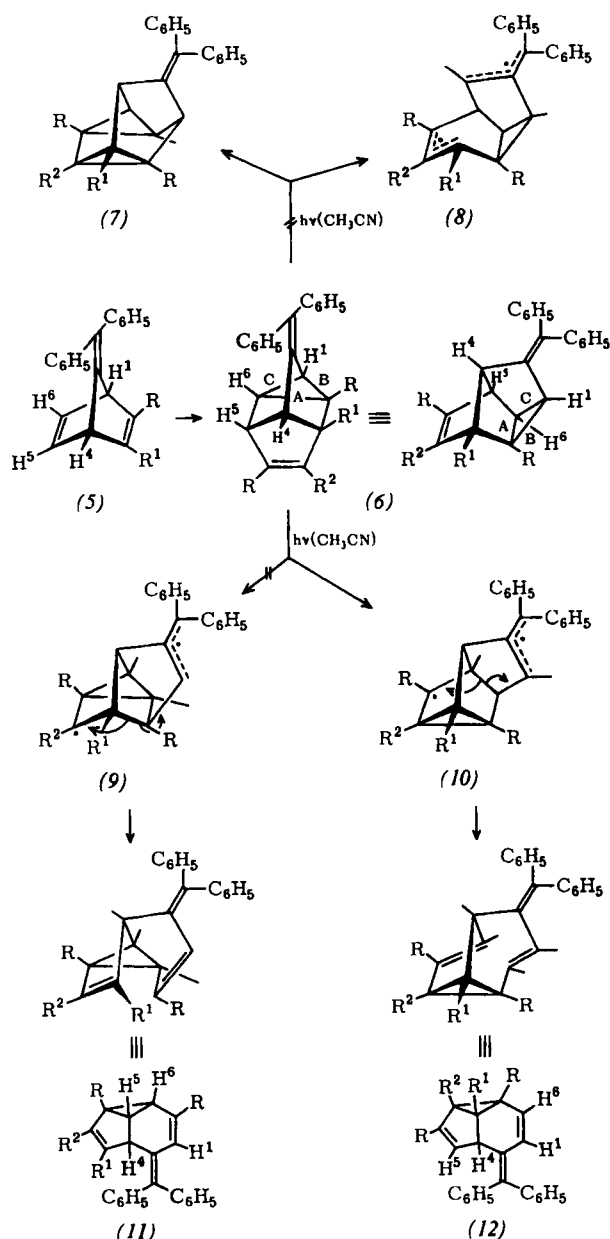
Photoisomerisierung von Derivaten des 5-Methylen-tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-ens^[1]

Von H. Prinzbach und W. Auge^[*]

Geschwindigkeit und Selektivität der Photoumwandlung von Verbindungen des Typs (1) und (2) sind zwar deutlich verschieden, in der Regel aber ist die $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloaddition zwischen C=C-Doppelbindung und interner Cyclopropanbindung A zu (3)^[2] bzw. (4)^[3] bevorzugt.



Die zusätzliche Aktivierung^[4] der Cyclopropanbindungen B und C in den Methylen-tetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-enderivaten (6a)–(6c)^[5] läßt der $[2\pi + 2\sigma]$ -Valenzisomerisierung zu (7a)–(7c) keine nachweisbare Chance. Mit durchweg guten bis sehr guten Ausbeuten werden bei der direkten Anregung die neuartigen 5-Methylen-tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonadien-Verbindungen (12a)–(12c) gewonnen^[7].



(a), $R^1 = H$, $R = R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$

(b), $R = R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R^2 = H$

(c), $R^1 = R^2 = H$, $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$

(d), $R = R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_3$

(Um den Vergleich zu erleichtern, wird die Numerierung der Protonen jeweils beibehalten.)

Verb. (Fp (°C))	UV [a] λ_{\max} (nm) (ε)	NMR [b] (τ)							Mole- kulation bei m/e	Ausb. [c] (%)
		H ¹	R ¹ (H ³)	R ² (H ⁷)	H ⁴	H ⁵	H ⁶	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	
(5a) (142)	218 (S, 20 400) 225 (S, 18 800) 250 (19 500) 305 (S, 1600)	5,42 (M)	2,15 (dD) J _{3,4} = 3,5 J _{1,3} = 1,1	—	5,70 (M)	2,35–3,00 (M)		6,20 (S)	2,35–3,00 (M)	50
(5b) (137–138)	215 (S, 19 700) 223 (S, 17 900) 249 (18 400) 307 (S, 760)	5,59 (T) J = 2,1	6,29 (S)	—	5,59 (T) J = 2,1	2,70–3,10 (M)		6,29 (S)	2,70–3,10 (M)	92
(6a) (119–120)	231 (19 600) 276 (15 100)	6,94 (dD) J _{1,6} = 5,3 J _{1,4} = 1,5	6,62 (M)	6,21–6,36	7,00 (M)	6,40 (M)	7,25–7,42 (M)	6,36 (S) 6,21 (S, S)	2,50–3,03 (M)	456 51
(6b) (151–152)	230 (20 300) 275 (15 400)	6,87 (dD) J _{1,6} = 5,3 J _{1,4} = 1,5	6,18–6,44	2,60–3,15 (M)	7,03 (M)	6,54 (M)	7,32–7,50 (M)	6,18–6,44 (S, S, S)	2,60–3,15 (M)	— 18
(6c) (190)	230 (18 400) 275 (16 000)	6,92 (dD) J _{1,6} = 5,3 J _{1,4} = 1,5	6,64 (M)	2,50–2,90 (M)	7,12 (M)	6,54 (M)	7,34–7,51 (M)	6,20 (S) 6,28 (S)	2,50–2,90 (M)	— 60
(12a) (168–169)	230 (S, 16 200) 295 (18 300)	4,00 (D) J _{1,6} = 10	6,97 (D) J _{3,4} = 7,5	6,13–6,50	5,82 (dD) J _{3,4} = 7,5 J _{4,5} = 2,1	3,37 (M)	3,70 (D) J _{1,6} = 10	6,13–6,50 (S, S, S)	2,52–3,10 (M)	— 96
(12b) (108–109)	231 (S, 15 100) 289 (18 400)	4,26 (D) J _{1,6} = 10	6,20–6,50	6,20–6,50	5,75 (D) J _{4,5} = 2,1	3,45 (M)	3,56 (D) J _{1,6} = 10	6,20–6,50 (S, S, S)	2,60–3,22 (M)	— 80
(12c) (166–167)	231 (S, 17 800) 291 (19 400)	4,03 (D) J _{1,6} = 10	7,42 (T) J _{3,7} = 7 J _{3,4} = 7	6,89 (D) J _{3,7} = 7	5,96 (dD) J _{4,5} = 7 J _{4,5} = 2,5	3,40 (M)	3,67 (D) J _{1,6} = 10	6,20–6,40 (S, S)	2,56–3,07 (M)	398 95

[a] in Äthanol; [b] in CCl₄; [c] nicht optimiert.

In einem typischen Experiment belichtet man die entgaste Lösung von (6a) in Acetonitril (ca. 450 mg auf 250 ml) bei –20 °C ca. 180 min mit dem durch Vycor-Glas gefilterten Licht eines Hanau-Q 81-Hochdruckbrenners. Eine qualitative kinetische Verfolgung (UV) der Isomerisierung läßt zwei isobestische Punkte bei 228 und 271 nm erkennen; trotz der erhöhten Eigenabsorption ist das Produkt (12a) unter den Photolysebedingungen weitgehend photostabil. Kurzzeitige Überbestrahlung führt nur zu geringer Ausbeuteminderung. Aus Methanol fällt (12a) in farblosen, feinen Kristallen an.

Die Strukturen der neuen Verbindungen (6) und (12) [8] sind durch die physikalischen Daten (Tabelle) [9] und durch chemische Umwandlungen [10] gesichert. Die von der unterschiedlichen Substitution erwartungsgemäß kaum beeinflussten UV-Maxima [11] für (12a)–(12c) und die NMR-Daten sind in guter Übereinstimmung mit den von Modellverbindungen bekannten Werten. Die Alternativstrukturen (11a)–(11c) sowie Produkte, die sich von einer a priori recht plausiblen Isomerisierung des 1,5-Dien-Systems zum Bisallylradikal (8) ableiten lassen [14], scheiden aus.

Die angeregten Substrate (6a)–(6c) werden folglich selektiv unter Spaltung der durch einen Esterrest zusätzlich aktivierten Cyclopropanbindung B stabilisiert, was zumindest für (6b) und (6c) zu dem gegenüber (9b) und (9c) stabileren Diradikal (10b) und (10c) führt [15]. Für einen gleichermaßen dirigierenden Einfluß von Methoxycarbonylgruppen auf den Verlauf photochemischer Reaktionen gibt es bereits Beispiele [17].

Eingegangen am 2. Januar 1969 [Z 932]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach
Université de Lausanne, Institut de Chimie Organique
2, rue de la Barre, CH-1000 Lausanne (Schweiz)
Dipl.-Chem. W. Auge
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] Photochemische Umwandlungen, 26. Mitteilung. – 25. Mitteilung: G. Kaupp u. H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] H. Prinzbach, W. Eberbach u. G. v. Veh, Angew. Chem. 77, 454 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 436 (1965); P. K. Freeman, D. G. Kuper u. V. N. M. Rao, Tetrahedron Letters 1965,

3301; H. Prinzbach u. W. Eberbach, Chem. Ber. 101, 4083 (1968); vgl. auch H. Prinzbach u. H.-D. Martin, Helv. chim. Acta 51, 438 (1968).

[3] H. Prinzbach u. D. Hunkler, Angew. Chem. 79, 232 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 247 (1967); C. F. Huebner et al., Chem. Commun. 1966, 419; M. Takahashi et al., Tetrahedron Letters 1968, 3387; R. M. Coates u. J. L. Kirkpatrick, J. Amer. chem. Soc. 90, 4162 (1968); P. v. R. Schleyer u. R. E. Leone, ibid. 90, 4164 (1968).

[4] K. W. Egger, D. M. Golden u. S. W. Benson, J. Amer. chem. Soc. 86, 5420 (1964); J. A. Berson u. E. J. Walsh jr., ibid. 90, 4730 (1968).

[5] Die Substrate (6a)–(6c) lassen sich aus den 7-Methylenbornadien-Derivaten (5) [6] und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) oder Propiolsäuremethylester in brauchbaren Ausbeuten gewinnen. Bei der Addition wird jeweils die Vicinalstellung zweier Esterreste vermieden; dementsprechend erhält man bei der Umsetzung von (5b) mit ADM nur eine für präparative Zwecke unzureichende Ausbeute an (6d) (2–5%).

[6] H. Prinzbach u. J. Rivier, Tetrahedron Letters 1967, 3713.

[7] Die Quantenausbeute für (6c) → (12c) bei 300 nm (CH₃CN) beträgt Φ = 0,20 (G. Kaupp u. H. Prinzbach, noch unveröffentlicht).

[8] Elementaranalysen liegen vor.

[9] Herrn Doz. Dr. H. Achenbach danken wir für Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

[10] M. Basbudak, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1969.

[11] 1,1-Diphenylbutadien: λ_{\max} (Cyclohexan) = 297 nm (ε = 18200) [236 (S, 5100) [12]; Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-3,5-dicarbonsäure-dimethylester: λ_{\max} (Äthanol) = 237 nm (ε = 6440) [13].

[12] J. J. Eisch u. G. R. Husk, J. org. Chemistry 31, 589 (1966).

[13] H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein u. R. Kitzing, Chem. Ber. 98, 2201 (1965).

[14] Siehe z.B. W. Eberbach u. H. Prinzbach, Helv. chim. Acta 50, 2490 (1967). Bei der Photolyse der zu (6) analogen Diene mit einem blauverschobenen exo-Methylenchromophor (Dimethylmethylen) werden neben Verbindungen der Struktur (12) in vergleichbarer Ausbeute Produkte isoliert, die sich formal von (8) ableiten (H. Prinzbach u. W. Auge, noch unveröffentlicht).

[15] Über das Ausmaß der Stabilisierung eines Alkylradikals durch eine benachbarte Methoxycarbonylgruppe bestehen noch keine exakten Vorstellungen. Gegenwärtig akzeptierte RE-Werte schwanken zwischen 4 und 9 kcal/mol [16].

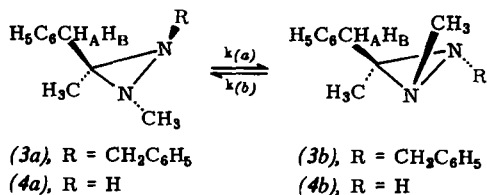
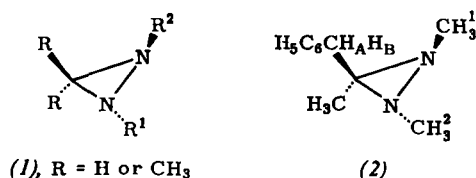
[16] B. C. Roquette u. W. D. Walters, J. Amer. chem. Soc. 84, 4049 (1962); J. physic. Chem. 68, 1906 (1964); S. W. Benson, K. W. Egger u. D. M. Golden, J. Amer. chem. Soc. 87, 468 (1965); H. M. Frey, Advances in Physical Organic Chemistry 4, 176 (1966); D. J. Trecker u. R. S. Foote, J. org. Chemistry 33, 3527 (1968); H. Prinzbach u. H.-D. Martin, Chimia 23, 37 (1969).

[17] H. Prinzbach u. E. Druckrey, Tetrahedron Letters 1965, 2959; E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. 88, 2882 (1966).

Trennung inversionsisomerer Diaziridine. Langsame Inversion am dreibindigen Stickstoffatom^[1]

Von A. Mannschreck und W. Seitz^[*]

Diaziridine (1) mit unterschiedlichen Substituenten R¹ und R² an den Stickstoffatomen zeigen im ¹H-NMR-Spektrum bei Temperaturen bis 100 °C zwei Resonanzen für die Reste R am Ring-Kohlenstoffatom^[2]. Hieraus ist zu schließen, daß die Inversion an mindestens einem N-Atom verhältnismäßig langsam verläuft; für die freien Enthalpien der Aktivierung ΔG_c^\ddagger ergeben sich untere Grenzwerte von 21 kcal/mol. Daher wurde vorausgesagt^[2], daß man bei geeignet substituierten Diaziridinen und in ähnlicher Weise auch bei Oxaziridinen die „Inversionsisomeren“ trennen könne. Brois^[3] sowie Felix und Eschenmoser^[4] isolierten die Isomeren der N-Chlor-aziridine. Optisch aktive Oxaziridine^[5] wurden kürzlich nachgewiesen^[**], während stabile inversionsisomere Diaziridine bisher nicht bekannt waren.



Eine Aussage über ΔG_c^\ddagger ist auch bei (2) möglich, das gleiche Substituenten an den Stickstoffatomen, jedoch unterschiedliche Reste am Ring-Kohlenstoffatom trägt. (2), Fp = 24 bis 26,5 °C, wurde aus Methylbenzylketon, Methylamin und N-Methylhydroxylamin-O-sulfonsäure analog zu einem von Schmitz^[6] angegebenen Verfahren dargestellt. Die N-Methyl-Signale gleicher Intensität bei $\tau = 7,43$ und 7,59 (Diphenyläther, 28 °C) sind auch bei 159 °C noch nicht verbreitert, woraus sich ein unterer Grenzwert für ΔG_c^\ddagger von 22 kcal/mol ergibt. Darüber hinaus sind im Spektrum außer dem Multipllett der Phenylprotonen nur das C-Methyl-Singulett bei $\tau = 8,92$ und die AB-Absorption der Methylengruppe bei 7,17 und 7,35 (J = 13,9 Hz) zu sehen. Diese Befunde sind nur mit der trans-Struktur (2) im Einklang.

Die vorausgesagte Trennung konnten wir bei (3a) und (3b) verwirklichen. Die bei der Synthese aus Methylbenzylketon, Benzylamin und N-Methylhydroxylamin-O-sulfonsäure erhaltene Mischung ergab nach zweimaliger präparativer Dünnschichtchromatographie bei 20 °C an Kieselgel (Merck HF₂₅₄) mit Benzol/Äthanol (9:1) als Laufmittel zwei nicht kristallisierende Produkte:

Die τ -Werte (CCl₄, 28 °C) stimmen mit denen bekannter Diaziridine^[2] überein. Das gewonnene (3a) zeigte keine Signale des anderen Isomeren, während die erhaltenen Proben von (3b) 6% (3a) enthielten. Die Elementaranalysen und Molekulargewichte entsprachen den Erwartungen, ebenso die IR-Spektren, die sich nur von 1080 bis 1130 cm⁻¹ geringfügig unterscheiden; beide Produkte zeigten das für Diaziridine charakteristische Oxidationsvermögen. In C₂Cl₄ als Lösungsmittel stellt sich bei 70,0 °C, ausgehend von (3a) oder (3b), mit einer Halbwertszeit von 431 min ein Gleichgewicht [49,8% \pm 0,4% (3a)] ein. Hieraus enthält man die Geschwindigkeitskonstante $k(3a) = k(3b) = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ sowie $\Delta G_{(3a)}^\ddagger = \Delta G_{(3b)}^\ddagger = 27,3 \pm 0,2 \text{ kcal/mol}$ ^[7].

Analog verhielten sich (4a) und (4b), aus deren Mischung^[8] in Pentan bei -10 °C reines (4a), Fp = 27–28 °C, kristallisierte. Wiederholte Abtrennung von (4a) durch Kristallisation und Dünnschichtchromatographie lieferte 90% (4b), Fp < 5 °C. Unter den bei (3a) und (3b) angewendeten Versuchsbedingungen ergaben sich $R_F(4a) = 0,4$, $R_F(4b) = 0,3$, $\Delta G_{(4a)}^\ddagger = 27,1$ und $\Delta G_{(4b)}^\ddagger = 26,3 \text{ kcal/mol}$ ^[9]; im Gleichgewicht überwiegt ein Isomeres (75,3%), dem wir aus sterischen Gründen Struktur (4a) zuschreiben. Erst aus dieser Festlegung ergibt sich mit Hilfe von τ -Werten die Zuordnung für (3a) und (3b).

Da im Verlauf aller ausgeführten Äquilibrierungen keinerlei Anzeichen für Nebenprodukte auftraten, halten wir Mechanismen, bei denen sich der Dreiring intermediär öffnet, für weniger wahrscheinlich. Die Isomeren dürften vielmehr durch konsekutive Stickstoffinversionen ineinander übergehen^[10].

Eingegangen am 13. Januar 1969 [Z 935]

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Mannschreck und cand. chem. W. Seitz
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] II. Mitteilung über Protonenresonanz-Untersuchungen zur Inversion am dreibindigen Stickstoffatom. – I. Mitteilung: [2].

[2] A. Mannschreck, R. Radeglia, E. Gründemann u. R. Ohme, Chem. Ber. 100, 1778 (1967).

[3] S. J. Brois, J. Amer. chem. Soc. 90, 506, 508 (1968); vgl. J. M. Lehn u. J. Wagner, Chem. Commun. 1968, 148.

[4] D. Felix u. A. Eschenmoser, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 224 (1968).

[5] D. R. Boyd, Tetrahedron Letters 1968, 4561; F. Montanari, I. Moretti u. G. Torre, Chem. Commun. 1968, 1694; J. M. Lehn, persönliche Mitteilung.

[**] Anmerkung bei der Korrektur (17. Febr. 1969): Neuerdings gelang uns die Anreicherung der beiden inversionsisomeren 2,3-Dimethyl-3-benzylloxaziridine. Bei 75 °C wurden im Laufe von 3,5 Tagen keine Anzeichen für Äquilibrierungen festgestellt, d.h. $\Delta G^\ddagger > 30 \text{ kcal/mol}$. A. Mannschreck u. J. Linss, unveröffentlicht.

[6] E. Schmitz: Dreiringe mit zwei Heteroatomen. Springer-Verlag, Berlin 1967, S. 75.

[7] Näheres zur Methodik s. A. Mannschreck, A. Mattheus u. G. Rissmann, J. molecular Spectroscopy 23, 15 (1967).

[8] C. J. Paget u. C. S. Davis, J. med. Chem. 7, 626 (1964).

[9] Ein möglicher Einfluß der NH-Prototropie auf diese beiden Inversionsschwellen wurde noch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen.

[10] Daher wurde für die Berechnung aller ΔG^\ddagger -Werte ein Durchlässigkeitsfaktor von 0,5 verwendet. Vgl. J. E. Anderson u. J. M. Lehn, J. Amer. chem. Soc. 89, 81 (1967).

Intramolekulare Photocycloaddition von N,N'-Alkylendimaleiminiden^[**]

Von F. C. De Schryver, I. Bhargwaj und J. Put^[*]

Maleinsäureanhydrid und Maleiminidderivate können intermolekulare Photocycloadditionen eingehen oder mit Verbindungen, die Doppel- oder Dreifachbindungen enthalten, unter Photocycloaddition reagieren^[1,2]. Es sind auch viele intramolekulare Additionen dieser Art bekannt^[3], aber nach Eaton „könnte die räumliche Nähe der kondensierenden

	R _F	n _D ^{19,8}	τ (N—CH ₃)	τ (N—CH ₂)	τ (C—CH ₃)	τ (C—CH ₂ CH ₃)
(3a)	0,6	1,5545	7,64	6,20	8,88	7,06; 7,29 (J = 13,9 Hz)
(3b)	0,5	1,5572	7,46	6,43	8,81	7,15; 7,28 (J = 13,9 Hz)