

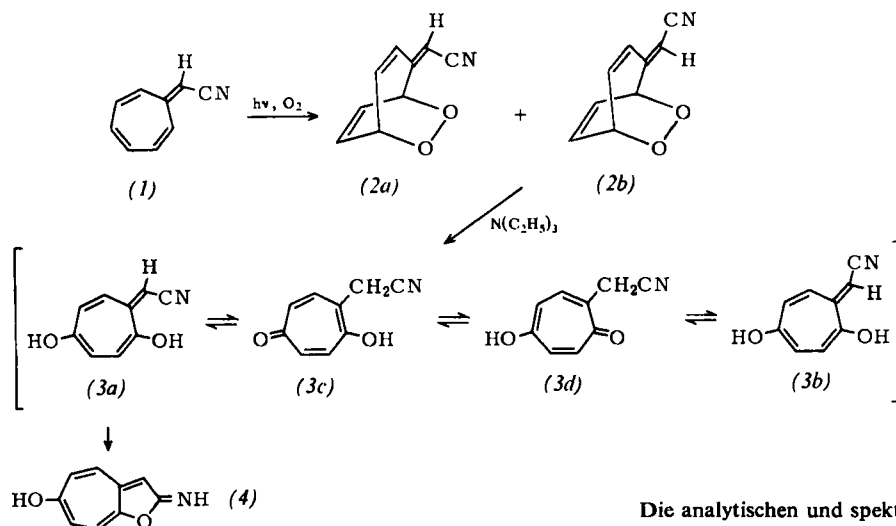
Photo-Oxygenierung von 8-Cyanheptafulven

Von M. Oda und Y. Kitahara^[*]

Bei unseren Versuchen zur photochemischen (8+8)- π -Dimerisation von Heptafulvenen konnten wir an 8-Cyanheptafulven^[1] (1) in Gegenwart von Sauerstoff eine photosensibilisierte Oxygenierung feststellen.

Beim Bestrahlen einer Lösung von (1) in Aceton unter Sauerstoff (100-W-Quecksilberhochdrucklampe, wassergekühltes Pyrex-Filter) nimmt die Verbindung langsam äquimolare Mengen O₂ auf, und es entsteht ein Epidioxid (2) in farblosen Kristallen (Fp = 41–45 °C), das bei 106 °C im Kapillarröhrchen explodierte. Die Reaktion ist in Anwesenheit eines Sensibilisators (Bengalrosa) nach 2 Std. beendet: Ausbeute 85% (bei Verwendung einer 300-W-Wolframlampe betrug die Ausbeute 80.5%).

Während im Dünnschichtchromatogramm an Silicagel das Epidioxid (2) einheitlich erschien, wies das NMR-Spektrum ein Isomerengemisch mit zwei Komponenten aus. Das IR-Spektrum dieses Gemisches (2) zeigt Banden bei 3050, 2960, 2230, 1634, 1620, 1580, 1364, 972, 955, 933, 917, 896, 838 und 700 cm⁻¹, und im UV-Spektrum beobachtet man eine Bande bei 254 nm, woraus auf $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte Cyanid-Gruppierungen sowie Epidoxy-Gruppen geschlossen werden



kann. Das ¹H-NMR-Spektrum (Solvens CDCl₃; Standard TMS, intern) mit Signalen bei 7.02–6.09 (kompliziertes Multipl. 4H), 5.62 (Doppelquartett, J = 7.1, 2.7 und 1 Hz; 0.5H), 5.33 (Dublett?; 1H) und 5.15–4.77 ppm (Multipl.; 1.5H) läßt sich auf ein angenähert 1:1-Gemisch der Isomeren (2a) und (2b) zurückführen.

Aus dem Gemisch (2) und Triäthylamin entsteht in Methylenchlorid^[2] bei Raumtemperatur schon nach wenigen Minuten 2-Imino-1,2-dihydro-1-oxaazulen-6-ol^[3] (4) in 90-proz. Ausbeute, was als weiterer Hinweis auf die Struktur von (2) gelten mag. (4) kristallisiert in gelben Nadeln, Fp = 179 bis 180 °C (Zers.); IR ν_{\max} (KBr): 3240, 3070, 1658, 1555, 1465, 1323, 1270, 1206, 872, 859 und 800 cm⁻¹; UV λ_{\max} (C₂H₅OH): 232 nm (log ϵ = 4.23), 285 (3.62), 301 (3.69), 338 (3.95) und 414 (3.90). Zwischenstufen dieser Reaktion sollten die 1,4-Dihydroxy-8-cyanheptafulvene (3a) und (3b) sein, die sich besonders bei basischen Bedingungen über die Tropenderivate (3c) und (3d) ineinander umwandeln könnten. Die Verbindung (4) kann durch intramolekulare Cyclisierung aus (3a) gebildet werden.

Eingegangen am 9. Juni 1969 [Z 41]

[*] Dipl.-Chem. M. Oda und Prof. Dr. Y. Kitahara
Department of Chemistry
Faculty of Science, Tohoku University
Katahira-cho, Sendai 980 (Japan)

[1] M. Oda u. Y. Kitahara, Chem. Commun. 1969, 352.

[2] Vgl. C. Dufraisse, G. Rio u. W. A. Burris, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 244, 2674 (1957).

[3] Die Struktur ist durch Vergleich des IR- und UV-Spektrums mit den Spektren von 3-Cyan-1,2-dihydro-1-oxaazulen-2-imin [4] gesichert.

[4] T. Nozoe, T. Mukai u. T. Suzuki, Bull. chem. Soc. Japan 36, 38 (1963).

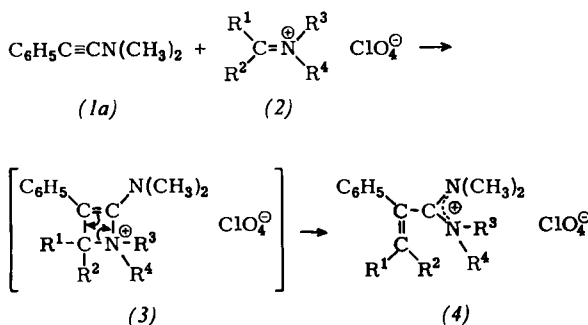
Reaktionen der Inamine mit Iminiumsalzen^[1]

Von R. Fuks, G. S. D. King und H. G. Viehe^[*]

Inamine sind sehr reaktive nucleophile Alkinderivate^[2], die leicht Cycloadditionen mit Carbonylverbindungen^[3], Iminen^[3,4] und anderen Verbindungen mit isolierten^[5–9], konjugierten und kumulierten Mehrfachbindungen eingehen^[4,9–12]. Wir beschreiben hier die Kondensation der Inamine mit Iminiumsalzen.

N,N-Dimethylphenyläthynylamin (1a) reagiert bereits bei Raumtemperatur in Chloroform mit den aliphatischen Iminiumsalzen (2a)–(2e) — offenbar über den cyclischen Zwischenzustand (3) — zu den Acrylamidiniumperchloraten (4a)–(4e); bei (2c)–(2e) bedeutet dies eine Ringerweiterung um zwei C-Atome.

Die analytischen und spektralen Daten bestätigen die vorgeschlagene Struktur (4). Bei der Hydrolyse mit 30-proz. NaOH liefert (4) β,β,N,N -Tetramethyl- α -phenylacrylamid (Ausbeute 84%). Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (56 °C) stimmen mit denen der Substanz aus (1a) und Aceton überein^[3].



| | (4) | |
|---|-----------|---------|
| | Ausb. (%) | Fp (°C) |
| (a), R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = CH ₃ | 60 | 114 |
| (b), R ¹ = R ² = R ³ = CH ₃ ; R ⁴ = C ₆ H ₅ | 97 | 208 |
| (c), R ¹ = CH ₃ ; R ² = C ₆ H ₅ ; R ³ = R ⁴ = -(CH ₂) ₄ - | 72 | 172 |
| (d), R ¹ = R ² = -(CH ₂) ₅ -; R ³ = R ⁴ = -(CH ₂) ₄ - | 93 | 155 |
| (e), R ¹ = R ³ = CH ₃ ; R ² = R ⁴ = -(CH ₂) ₃ - | 83 | 116 |