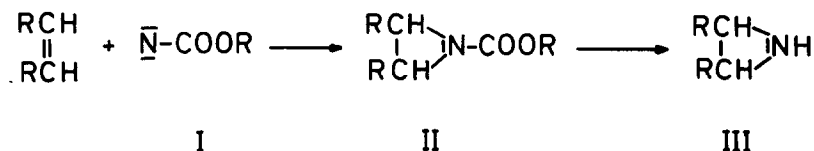


ZUR STEREOSELEKTIVITÄT DER ADDITION DER ALKOXYCARBONYL-
NITRENE AN OLEFINE

Klaus Hafner, Wolfgang Kaiser und Reinhold Puttner
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 11 November 1964)

ANALOG der zu Cyclopropan-Derivaten führenden Addition¹⁾ von Alkoxy-carbonyl-carbenen an Olefine reagieren auch die durch Photolyse von Alkyl-azidoformiaten erzeugten Alkoxy-carbonyl-nitrene (I) mit Olefinen unter Bildung von N-Alkoxy-carbonyl-aziridinen (II)²⁾.



Nachdem der stereospezifische Verlauf der entsprechenden Carben-Reaktion bewiesen wurde³⁾, war es von Interesse, ob die Nitren-Addition an Olefine ebenfalls stereoselektiv abläuft, um dadurch weitere Informationen über den Elektronenzustand dieser reaktiven Zwischenstufe zu erhalten.

Wir untersuchten die Photolyse (Labortauchlampe Q 81, Original Hanau) des Methyl-azidoformiate in cis- und trans-Buten-(2) bei -30° . In beiden Fällen wurde in 68-72-proz. Ausbeute

ein Gemisch diastereomerer N-Methoxycarbonyl-2.3-dimethyl-aziridine (II) ($R=CH_3$) vom Sdp.₁₃ 58-60° neben geringen Mengen strukturell noch nicht aufgeklärter Substanzen (vermutlich CH-Insertionsprodukte) erhalten. Da die Diastereomeren von II gaschromatographisch nicht getrennt werden konnten, überführten wir diese durch alkalische Verseifung mit 2N KOH unter gleichzeitiger Decarboxylierung in die entsprechenden Aziridine III ($R=CH_3$), die durch Gaschromatographie an einer 6 m Siliconöl 550-Säule leicht trennbar sind.

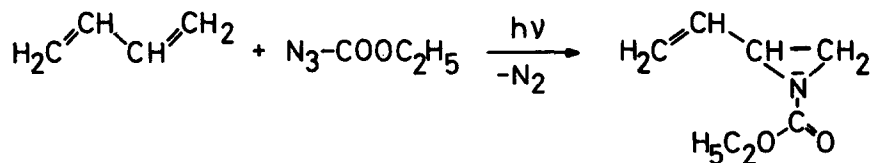
Aus dem Umsetzungsprodukt II ($R=CH_3$) des cis-Buten-(2) mit dem Nitren I ($R=CH_3$) wurden in dieser Weise 87 % cis-2.3-Dimethyl-aziridin (Sdp. 80°, n_D^{25} 1.4184; Lit.⁴): Sdp. 83-84°, n_D^{25} 1.4188; NMR-Spektrum (in CCl_4): 2CH (Multipllett bei 7.83-8.30 τ), 2 CH_3 und NH (Multipllett bei 8.79-9.13 τ) und 13 % trans-2.3-Dimethyl-aziridin (Sdp. 76°, n_D^{25} 1.4112; Lit.⁴): Sdp. 75°, n_D^{25} 1.4076; NMR-Spektrum (in CCl_4): 2CH (Multipllett bei 8.30-8.67 τ), 2 CH_3 (Dublett bei 8.85 τ), NH (Singulett bei 9.43 τ) gewonnen. Das aus trans-Buten-(2) und dem Nitren I ($R=CH_3$) erhaltene Isomergemisch II ($R=CH_3$) lieferte dagegen nach Verseifung und Decarboxylierung 92 % trans-2.3-Dimethyl-aziridin neben 8 % des cis-Isomeren.

Danach verläuft die Reaktion des Methoxycarbonyl-nitrens mit Buten-(2) überwiegend stereospezifisch unter cis-Addition. Dieser Befund sowie die auf einen ausgeprägten elektrophilen Charakter der Alkoxy-carbonyl-nitrene hinweisenden Substitutionsreaktionen ausschließlich in o- und p-Stellung des Anisols⁵) und Phenols⁶) und in 1-Stellung des Azulens⁶) lassen in Analogie zu entsprechenden Ergebnissen der Carben-Chemie⁷)

vermuten, daß die aus Alkyl-azidoformiaten erzeugten Nitrene bevorzugt im Singulett-Zustand reagieren.

Die Bildung von geringen Mengen der diastereomeren Aziridin-Derivate sowohl bei der Reaktion des cis- als auch trans-Buten-(2) mit dem Methoxycarbonyl-nitren ist möglicherweise auf eine photochemische Isomerisierung von II zurückzuführen und soll weiter untersucht werden.

Gleich den Mono-olefinen reagieren auch 1,3-Diene mit den aus Alkyl-azidoformiaten photolytisch erzeugten Alkoxy-carbonylnitrenen unter 1,2-Addition. Die Photolyse des Äthyl-azidoform-



IV

miats in Butadien bei -30° liefert in 47-proz. Ausbeute das N-Äthoxycarbonyl-2-vinyl-aziridin (IV) (farbloses Öl, Sdp.₁₃ 78° , n_D^{20} 1.4503; NMR-Spektrum (in CCl_4): $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (Triplett bei 8.73 τ , Quadruplett bei 5.9 τ); Ring-CH (Multiplett bei 6.97-7.30 τ), Ring- CH_2 (2 Dubletts bei 7.62 und 7.67 τ), Vinyl-Protonen (2 Multipletts bei 4.35-4.65 und 4.65-5.0 τ)). Ein 1,4-Additionsprodukt wurde nicht isoliert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung.

REFERENZEN

- 1) W.KIRMSE, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1964, S. 97.
- 2) W.LWOWSKI und Th.W.MATTINGLY, Tetrahedron Letters 1962, 277.
- 3) W.v.E.DOERING und T.MOLE, Tetrahedron 10, 65 (1960); J.A.DYAKONOW, M.J.KOMENDATOV, Fu GUJ-SIJA und L.G.KORICEV, Zhur.Obshchei Khim 32, 928 (1962); J. General Chemistry (USSR) 32, 917 (1962).
- 4) F.H.DICKEY, W.FICKETT und H.J.LUCAS, J.Amer.chem.Soc. 74, 944 (1952).
- 5) K.HAFNER, D.ZINSER und K.-L.MORITZ, Tetrahedron Letters 1964, 1733.
- 6) R.PUTTNER und K.HAFNER, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7) R.M.ETTER, H.S.SKOVRONEK und P.S.SKELL, J.Amer.chem.Soc. 81, 1008 (1959).