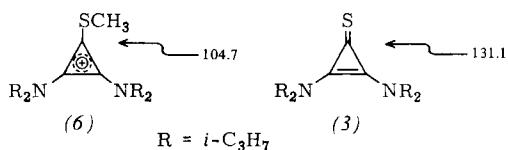


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Eigenschaften von (5a) und (5b).

	(5a)	(5b)
<i><sup>13</sup>C-NMR</i> (in <i>CDCl</i> <sub>3</sub> , <i>TMS intern</i> )		
C-1	109.2	109.9
C—CN	97.4, 98.9, 102.0	97.7, 101.7, 102.5
C-4	108.9	
C-5		105.1
C-1'	124.5	124.8
C-2', C-3'	131.1	130.9
<i>IR</i> (KBr) [ <i>cm</i> <sup>-1</sup> ]		
C≡N	2210	2210
Cyclopropen [5]	1898, 1550	1900, 1550
<i>UV</i> ( <i>CH</i> <sub>3</sub> <i>CN</i> ) $\lambda_{max}$ [ <i>nm</i> ] ( <i>log</i> <i>v</i> )		
	240 (4.61), 278 (4.23)	223 (4.49), 243 (4.45) s,
		285 (4.29), 295 (4.26)
<i><sup>1</sup>H-NMR</i> (100 MHz, <i>CDCl</i> <sub>3</sub> , <i>TMS intern</i> )		
4-H	6.78 (1 H, s)	
5-H		6.56 (1 H, s)

Die Hochfeldverschiebung des C-1-Signals im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (5a) und (5b) ist mit derjenigen des Cyclopentadienid-Ions ( $\delta = 102.1$ )<sup>[18]</sup> vergleichbar; dies deutet auf eine erhöhte Elektronendichte an diesem Kohlenstoffatom und steht auch im Einklang mit der ähnlichen Lage des 4-H-Signals im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (5a) und des 3-H-Signals von Kalium-1,2,4-tricyclopentadienid ( $\delta = 6.67$ ). Das C-1'-Signal liegt dagegen zwischen den entsprechenden Signalen der Vergleichsverbindungen (6)<sup>[9]</sup> und (3)<sup>[9]</sup>. Diese Befunde deu-



ten auf einen partiellen Doppelbindungscharakter der (C-1')—S-Bindung. Die Struktur (*1a*) sollte also beträchtlich zur Stabilisierung der Thiocarbonyl-ylide (*5a*) und (*5b*) beitragen.

Eingegangen am 9. September 1977 [Z 837]

### CAS-Registry-Nummern:

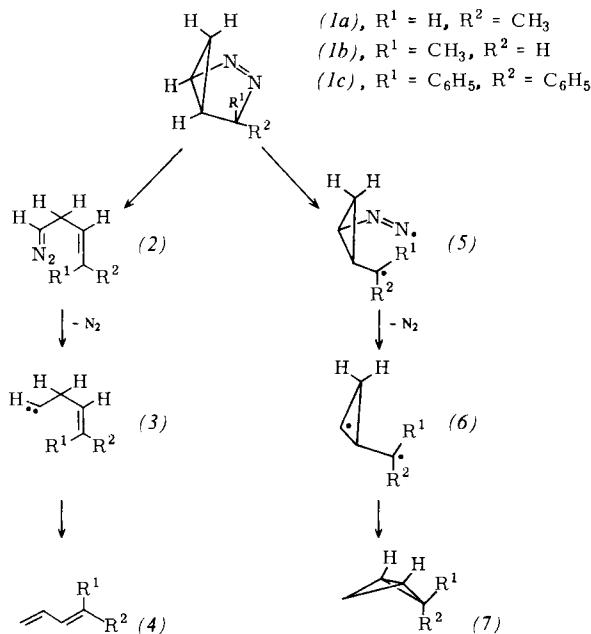
(3): 41597-07-3 / (4a): 51062-50-1 / (4b): 51062-49-8 / (5a): 64315-04-4 / (5b): 64315-05-5.

- [1] S. R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 565 (1963).
  - [2] S. M. P. Cava, M. V. Lakshminikanth, *Acc. Chem. Res.* 8, 139 (1975).
  - [3] R. M. Kellogg, S. Wassenaar, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1987; R. M. Kellogg, S. Wassenaar, J. Buter, *ibid.* 1970, 4689.
  - [4] a) W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* 31, 3731 (1966); b) S. Tamagaki, S. Oae, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1159; c) G. F. Koser, S.-M. Yu, *J. Org. Chem.* 41, 125 (1976); d) Thiocarbonyl-ylide mit substituiertem Cyclopentadienylsystem: P. Gronski, K. Hartke, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4139; e) A. J. Arduengo, E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5020, 5021 (1976).
  - [5] a) Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Tawara, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3043 (1973); b) A. Krebs, *Angew. Chem.* 77, 10 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 10 (1965); Y. Kitahara, M. Funamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 37, 1897 (1964).
  - [6] O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3046 (1966).
  - [7] K. Friedrich, W. Amann, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3689.
  - [8] H. Spiesecke, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 1961, 468.
  - [9] H. Konishi, Ph. D. Dissertation, Kyoto University 1976.

## Bildung von Diazoverbindungen beim Zerfall von 2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-enen: [3+2]-Cycloreversionen<sup>\*\*</sup>

Von Manfred Schneider und Bernd Csacsko<sup>[\*]</sup>

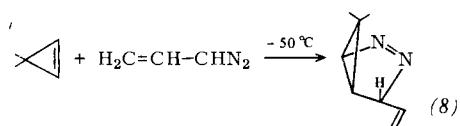
Die Reaktionsprodukte beim thermischen und photochemischen Zerfall von (1) unterscheiden sich grundlegend von denjenigen anderer bicyclischer 1-Pyrazoline<sup>[1]</sup>. So entsteht aus (1a) *trans*-1,3-Pentadien (4a), aus (1b) *cis*-1,3-Pentadien (4b)<sup>[2]</sup>. Dieses Verhalten wurde mit dem intermediären Auftreten von Carben-Zwischenstufen erklärt. Als erster Reaktionsschritt wurde dabei eine 1,3-dipolare Retroaddition formuliert, die zu einer Diazoverbindung (2) führt. Die Reaktions-



produkte entstehen dann aus (2) über das Carben (3). Andererseits wurde die Bildung des Bicyclo[1.1.0]butans (7) beim Zerfall von (1c) als Beweis für das gleichzeitige Auftreten von Diazenyl- und Cyclopropylmethylen-Diradikalen (5) bzw. (6) gewertet<sup>[3]</sup>.

Ein eindeutiger Beweis für den Carben-Mechanismus und gegen das Auftreten von Diradikalen (5) wäre die Isolierung und Identifizierung von (2) als hauptsächliches oder einziges Reaktionsprodukt beim Zerfall von (1). Dies war bisher nicht gelungen<sup>[4]</sup>. Wir berichten nun über die ersten erfolgreichen Experimente an einer exemplarischen Verbindungsreihe.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von 3-Diazo-1-propen an 3,3-Dimethylcyclopropen<sup>[5]</sup> bei  $-50^{\circ}\text{C}$  liefert 6,6-Dimethyl-4-*exo*-vinyl-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en (8) in 70 % Ausbeute.  $\text{Kp} = 58^{\circ}\text{C}/4$  Torr. Es entsteht nur das *exo*-Isomer<sup>[6]</sup>.

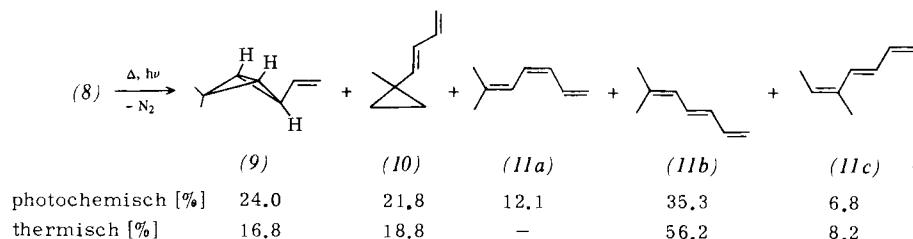


(8) zerfällt thermisch (*n*-Octan, 40–70°C;  $\Delta H^\ddagger = 24.8 \pm 1$  kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger = -1 \pm 2$  cal/mol·K) und photochemisch (*n*-Pentan, 0°C; Hanau TQ 150 Pyrexfilter) unter Bildung von

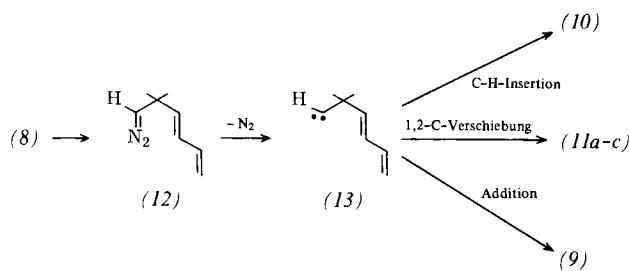
[\*] Dr. M. Schneider, B. Csacsko  
Institut für Chemie der Universität Hohenheim  
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. Dr. M. Regitz für Diskussionsbeiträge und Dr. P. Binger für substituierte Cyclopropene.

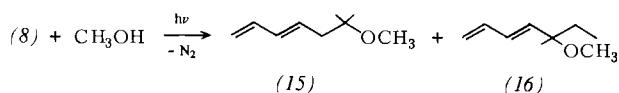
2,2-Dimethyl-4-*exo*-vinylbicyclo[1.1.0]butan (9), 1-(*trans*-1,3-Butadienyl)-1-methylcyclopropan (10), den *Z*- und *E*-6-Methyl-1,3,5-heptatrienen (11a) und (11b) sowie von (11c), welches unter Vorbehalt als *E*-5-Methyl-1,3,5-heptatrien identifiziert wurde<sup>[7]</sup>. Alle Verbindungen sind unter den Reaktionsbedingungen stabil. Die Triene (11a-c) lassen sich durch präparative Gaschromatographie zwar trennen, polymerisieren aber rasch bei Raumtemperatur und müssen bei -78°C unter N<sub>2</sub> aufbewahrt werden. (9) lagert sich oberhalb 150°C [ $t_{1/2}$  (170°C) = 60 min] über einen  $[\sigma_2s + \sigma_2a]$ -Prozeß quantitativ



in (11b) um. Die Bildung aller Produkte lässt sich durch die intramolekularen Folgereaktionen eines Carbens (13) erklären, das aus (8) über die Diazoverbindung (12) entstanden ist.



Dafür spricht auch der Befund, daß bei der Photolyse von (8) in Methanol (14) nur Spuren von (9), (10), (11a-c) gebildet werden. Man erhält die Methylether (15) und (16) mit 80 bzw. 20 % Ausbeute<sup>[8]</sup>.



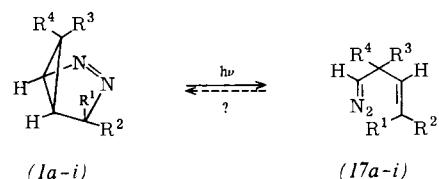
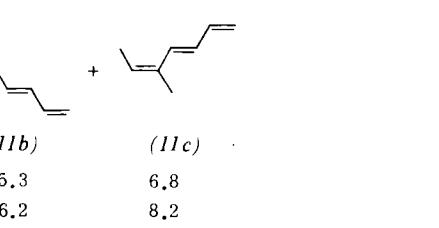
Erhitzt man (8) in *n*-Octan kurzzeitig auf +80°C, so entsteht eine intensiv gelbe Lösung, deren IR-Spektrum die intensive Bande der Diazogruppe bei  $\nu = 2060 \text{ cm}^{-1}$  zeigt. Das UV-Spektrum weist eine breite Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$  ( $\epsilon \approx 8$ ) und ein weiteres Maximum bei  $\lambda_{\text{max}} = 219 \text{ nm}$  ( $\epsilon \approx 17000$ ) auf und ist im sichtbaren Bereich praktisch identisch mit dem Spektrum von Diazoethan. So erhaltene Lösungen (bis 0.5 M) ergeben mit Methanol ebenfalls (15) und (16) und reagieren mit 2-Naphthol sowie 3,5-Dinitrobenzoesäure unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung zu den entsprechenden Derivaten.

Wird eine Lösung von (8) in  $[D_8]$ -Tetrahydrofuran bei  $-50^{\circ}C$  direkt im NMR-Spektrometer mit UV-Licht bestrahlt<sup>[9]</sup>, beobachtet man rasches Verschwinden der Signale von (8) und die Bildung von (12). Durch Verwendung von monochromatischem Licht ( $\lambda = 331 \pm 12 \text{ nm}$ ) zur Anregung der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande von (8) bei  $\lambda_{\text{max}} = 331 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 370$ ) oder Verwendung geeigneter Filterlösungen<sup>[9]</sup> kann die Weiterreaktion von (12) verhindert und sein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [in  $D_8$ -THF:  $\delta = 1.20$  (s, 6 H), 3.72 (s, 1 H), 4.70–5.40 (m, 2 H), 5.70–6.50 (m, 3 H)] aufgenommen werden. Neben (12) findet man nur Spuren von (9), (10) und (11a–c). Die Diazoverbindung (12) ist daher das einzige Reaktionsprodukt beim photochemischen

(und ziemlich sicher auch beim thermischen) Zerfall von (8). Sie ist bei Raumtemperatur in Lösung nur ca. 2 h nachweisbar und zerfällt unter Bildung von (9), (10), (11a-c).

Wir haben in gleicher Weise die Tief temperatur photolyse von (1a-i) untersucht und in allen Fällen die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der praktisch ausschließlich gebildeten Diazoverbindungen (17a-i) aufnehmen können.

Aus diesen Ergebnissen wird klar, daß die Zerfallsreaktionen von 2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-enen über Diazoverbindungen und Carbene verlaufen und daß 1,3-Diradikale (wenn



- (a),  $R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = R^4 = H$
  - (b),  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = R^4 = H$
  - (c),  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = R^4 = H$
  - (d),  $R^1 = \text{Vinyl}$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = R^4 = H$
  - (e),  $R^1 = H$ ,  $R^2 = \text{Vinyl}$ ,  $R^3 = R^4 = H$
  - (f),  $R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = R^4 = CH_3$
  - (g),  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = C_6H_5$ ,  $R^3 = R^4 = CH_3$
  - (h),  $R^1 = H$ ,  $R^2 = \text{Vinyl}$ ,  $R^3 = CH_3$ ,  $R^4 = C_6H_5$
  - (i),  $R^1 = H$ ,  $R^2 = \text{Vinyl}$ ,  $R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = CH_3$

überhaupt existent) bei der Bildung der Reaktionsprodukte eine untergeordnete Rolle spielen.

Die thermischen Zerfallsreaktionen können als  $[3+2]$ -Cycloreversion einer thermisch erlaubten  $[\pi^4_s + \pi^2_s]$ -Addition aufgefaßt werden. In keinem Falle gelang uns (innerhalb der NMR-Fehlertoleranz) die Beobachtung dieser Reaktion unter Bildung der Ausgangsverbindungen (1), da die Zerfallsreaktionen der Diazoverbindungen rascher ablaufen.

Eingegangen am 5. September 1977 [Z 844]

### CAS-Registry-Nummern:

- CAS-Registry-Nummern:  
*(1a)*: 35553-11-8 / *(1b)*: 35553-12-9 / *(1c)*: 40323-01-1 / *(1d)*: 64625-60-1 /  
*(1e)*: 64586-10-3 / *(1f)*: 64586-09-0 / *(1g)*: 64586-08-9 / *(1h)*: 64625-59-8 /  
*(1i)*: 64586-07-8 / *(8)*: 64586-06-7 / *(9)*: 64586-05-6 / *(10)*: 64586-04-5 /  
*(11a)*: 64586-03-4 / *(11b)*: 18304-14-8 / *(11c)*: 64586-02-3 / *(12)*: 64586-01-2 /  
*(15)*: 64586-00-1 / *(16)*: 64585-99-5 / *(17a)*: 64585-98-4 / *(17b)*: 64585-97-3 /  
*(17c)*: 64585-96-2 / *(17d)*: 64585-95-1 / *(17e)*: 64585-94-0 /  
*(17f)*: 64585-93-9 / *(17g)*: 64585-92-8 / *(17h)*: 64585-91-7 /  
3-Diazo-1-propen: 2032-04-4 / 3,3-Dimethylcyclopronen: 3907-06-0

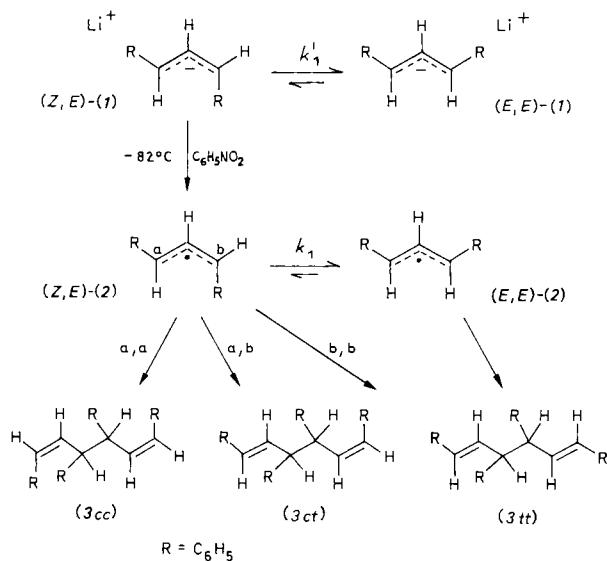
- [1] M. Schneider, A. Erben, J. Merz, Chem. Ber. 108, 1271 (1975).
  - [2] D. F. Eaton, R. G. Bergman, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 94, 1351 (1972).
  - [3] P. G. Gassman, W. J. Greenlee, J. Am. Chem. Soc. 95, 980 (1973).
  - [4] Dies gelang nur bei Systemen, in denen die Diazoverbindung durch elektronenarme Substituenten wie  $\text{CO}_2\text{Me}$  [M. Franck-Neumann, C. Buchecker, Tetrahedron Lett. 1969, 2659] oder  $\text{PO}(\text{OMe})_2$  [W. Welter, M. Regitz, ibid. 1976, 1473] stabilisiert wird.
  - [5] P. Binger, Synthesis 1974, 190.
  - [6] Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von (8) zeigt nur acht Linien. Die Kopplungs- konstante im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum  $J_{2,3} = 2.0$  Hz spricht für die *exo*-Struk-

- tur; für die *endo*-Verbindung wäre ca. 7 Hz zu erwarten: *D. H. Aue, G. S. Heltwig*, Tetrahedron Lett. 1974, 721.
- [7] Alle Verbindungen wurden spektroskopisch eindeutig charakterisiert; die stereochemische Zuordnung von (11a-c) stützt sich auf Vergleichsdaten isomerer 1,3,5-Hexatriene: *E. Havinga*, persönliche Mitteilung; *T. S. Sorenson*, Can. J. Chem. 42, 2781 (1964).
- [8] Vgl. die Reaktion von Diazineopentan mit Methanol: *W. Kirmse, K. Horn*, Tetrahedron Lett. 1967, 1827.
- [9] Lampe: Philips SP 1000 W; Bestrahlung über einen Quarz-Lichtleiter direkt im NMR-Gerät (Bruker HX90R mit modifiziertem Probenkopf). Als Filterlösung zur Absorption des größten Teils der sichtbaren und infraroten Strahlung wurde eine Mischung aus 250 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 50 g  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 11  $\text{H}_2\text{O}$  verwendet.

## Bildung des (Z,E)-1,3-Diphenylallyl-Radikals durch Elektronenübertragung aus dem (Z,E)-1,3-Diphenylallyl-Anion – Vergleich der Rotationsbarrieren von Radikal und Anion<sup>[\*\*]</sup>

Von *Gernot Boche* und *Dieter R. Schneider*<sup>[\*]</sup>

Die Rotationsbarrieren von Allyl-Radikalen<sup>[1]</sup> und ihre Beziehung zur Allyl-Resonanz<sup>[2,3]</sup> sind aktuelle Fragen. Uns interessierten darüber hinaus die Rotationsbarrieren topologisch gleicher, in der Zahl der  $\pi$ -Elektronen – und damit in der Ladung – aber verschiedener Allyl-Systeme.



Die Darstellung des (Z,E)-1,3-Diphenylallyl-Radikals (Z,E)-(2) gelang durch Elektronenübertragung aus dem (Z,E)-1,3-Diphenylallyl-Anion (Z,E)-(1)<sup>[4]</sup>: Zugabe von (Z,E)-(1) in Tetrahydrofuran (THF) zu Nitrobenzol in THF<sup>[5]</sup> führte selbst bei  $-82^\circ\text{C}$  zu sofortiger<sup>[6]</sup> Oxidation. Die Aufarbeitung ließte die durch Radikal-Dimerisierung entstehenden Produkte (3cc), (3ct) und (3tt)<sup>[7]</sup> mit  $\geq 97\%$  Ausbeute. Präparative Dickschichtchromatographie (Kieselgel; Petrolether: Ether = 95:5) gestattete die Trennung der Produkte und ihre Isolierung jeweils als Diastereomerengemisch. Der Strukturbeweis wurde spektroskopisch erbracht<sup>[8]</sup>.

(3cc): NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): Entkopplung der Benzylprotonen ergab zwei AB-Systeme etwa gleicher Intensität für die Olefinprotonen;  $J_{\text{cis}} = 12.0$  und  $12.2\text{ Hz}$ . IR ( $\text{CS}_2$ ): keine Absorption zwischen  $920$  und  $1020\text{ cm}^{-1}$ . UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}} = 246\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 18490$ . (3tt)<sup>[9]</sup>: NMR: Entkopplung der Benzylprotonen

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. D. R. Schneider  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. D. R. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

ergab zwei etwa gleich intensive AB-Systeme der Olefinprotonen mit  $J_{\text{trans}} = 15.8$  und  $16.0\text{ Hz}$ . IR: Banden bei  $950$  und  $959\text{ cm}^{-1}$ . UV:  $\lambda_{\text{max}} = 253\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 21380$ . (3ct): NMR: Die gleichzeitige Entkopplung aller Benzylsignale gelang nicht. IR: Bande bei  $952\text{ cm}^{-1}$ . UV:  $\lambda_{\text{max}} = 253\text{ nm}$ ,  $\epsilon = 26490$ .

Besondere Bedeutung kommt den Ausbeuteverhältnissen zu. Während die diffusionskontrollierte Dimerisierung<sup>[10]</sup> des Allyl-Radikals (Z,E)-(2) das statistische Verhältnis (3cc):(3ct):(3tt) = 25:50:25 ergeben sollte, fanden wir die in Tabelle 1 verzeichneten Werte.

Tabelle 1. Ausbeuten [%] der Dimere (3cc), (3ct) und (3tt).

T [°C]	(3cc)	(3ct)	(3tt)
-82	$10 \pm 5$	$20 \pm 10$	$70 \pm 10$
-67	$6 \pm 4$	$14 \pm 10$	$80 \pm 10$
+25	0	$10 \pm 5$	$90 \pm 5$

Da das zu (Z,E)-(2) isomere Allyl-Radikal (E,E)-(2) ausschließlich zum Dimer (3tt) führt und das Anion (Z,E)-(1) unter den Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil ist, muß die Radikal-Isomerisierung (Z,E)-(2)  $\rightarrow$  (E,E)-(2) selbst bei  $-82^\circ\text{C}$  mit der diffusionskontrollierten Dimerisierung von (Z,E)-(2) konkurrieren. Mit einer Selektivität bei der Dimerisierung des Allyl-Radikals (Z,E)-(2) lassen sich die vom statistischen Verhältnis abweichenden Ausbeuten nicht erklären, da sich die Diastereomere bei (3cc) und (3tt) im Verhältnis 1:1 bilden (siehe NMR-Daten).

In Einklang mit dem so erbrachten qualitativen Nachweis einer sehr niedrigen Rotationsbarriere des Radikals (Z,E)-(2) ergibt die näherungsweise Lösung der Formalkinetik für die Konkurrenz von Isomerisierung und Dimerisierung mit Hilfe der Dimerisierungs-RG-Konstante  $k_2 = 4.5 \cdot 10^8 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ , die aus einer Viskositätsmessung des Reaktionsmediums bei  $-67^\circ\text{C}$  bestimmt wurde<sup>[11]</sup>,  $k_{1(-67^\circ\text{C})} < 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert entspricht  $\Delta G^\ddagger_{-67^\circ\text{C}} > 3.7 \text{ kcal/mol}$ . Ein Vergleich mit Rotationsbarrieren anderer Allyl-Radikale<sup>[11]</sup> lehrt, daß die obere Grenze für (Z,E)-(2) bei  $\Delta G^\ddagger_{-67^\circ\text{C}} \approx 9 \text{ kcal/mol}$  liegen sollte.

Das Allyl-Radikal (Z,E)-(2) ist also im Gegensatz zum topologisch gleichartigen Allyl-Anion (Z,E)-(1) [ $k'_{1(-38^\circ\text{C})} (\text{THF}/\text{HMPA}) = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , entsprechend  $\Delta G^\ddagger_{-38^\circ\text{C}} = 17.9 \text{ kcal/mol}$ ] ausgesprochen konfigurationslabil<sup>[12]</sup>. Diese Folgerung ist in Einklang mit dem jüngst von *Brauman*<sup>[3]</sup> ermittelten Resultat, daß die Resonanzenergie des Allyl-Radikals um mindestens 4.9 kcal/mol kleiner ist als die des Allyl-Anions, und sie zeigt erneut, daß nicht geladene  $\pi$ -Systeme weniger konfigurationsstabil sind als geladene<sup>[13,14]</sup>.

Ein eingegangen am 19. September 1977 [Z 851]

- [1] P. J. Krusic, P. Meakin, B. E. Smart, J. Am. Chem. Soc. 96, 7382 (1974); R. Sustmann, H. Trill, F. Vahrenholt, D. Brandes, Chem. Ber. 110, 255 (1977), dort weitere Literatur.
- [2] W. v. E. Doering, G. H. Beasley, Tetrahedron 29, 2231 (1973); A. B. Trenwith, Int. J. Chem. Kinet. 5, 67 (1973); W. R. Roth, G. Ruf, P. W. Ford, Chem. Ber. 107, 48 (1974); G. Levin, W. A. Goddard III, J. Am. Chem. Soc. 97, 1649 (1975).
- [3] A. H. Zimmermann, J. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 99, 3565 (1977).
- [4] G. Boche, D. R. Schneider, Tetrahedron Lett. 1976, 3657.
- [5] Verwendung von Nitroaromaten bei Elektronenübertragungs-Reaktionen: G. A. Russell, E. D. Janzen, E. T. Strom, J. Am. Chem. Soc. 86, 1887 (1964).
- [6] Die weinrote Farbe der Lösung von (Z,E)-(1) verschwindet beim Zutropfen zur Nitrobenzol-Lösung augenblicklich. Aufarbeitung durch Protonierung mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  nach 1 min. Mit  $\text{I}_2$  als Oxidationsmittel wurde dasselbe Ergebnis erhalten.  $\text{Hg}^{\text{I}}$ - und  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Chlorid führten nur zum Dimer (3tt) [7].
- [7]  $c = \text{cis}$  und  $t = \text{trans}$  beziehen sich auf die Konfiguration des Phenylrestes R an der Doppelbindung. (3cc), (3ct) und (3tt) lieferten korrekte C-H-Analysen.
- [8] Prof. H. Kessler, Universität Frankfurt, danken wir für die Aufnahme der 270-MHz-Spektren.