

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen (4), (10), (11) und (12).

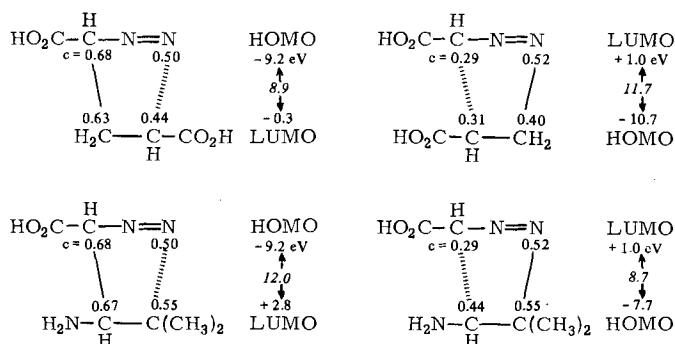
Verb.	Fp [°C]	vNH [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (CDCl ₃), δ-Werte
(4)	86–88	3360	6.15 (NH, verschwindet mit D ₂ O), 3.74, 3.75 (2s, 2 OCH ₃)
(10)	64–66	3390	6.36 (s, br, NH), 3.83 (s, OCH ₃), 3.88 (s, 4-H), 1.15, 1.28 (2s, 2 CH ₃)
(11)	62–68		3.82 (s, 4-H), 3.50 (s, OCH ₃), 1.14, 0.70 (2s, 2.5-CH ₃), 1.03, 0.73 (2d, 6H, Isopropyl-CH ₃ , <i>J</i> =6.0 Hz) [a]
(12)	93.5–95		7.79 (s, 4-H), 3.98 (s, OCH ₃), 1.52 (s, 2 CH ₃)

[a] In C₆H₆.

Schwefelsäure lieferte 63 bzw. 57% des Pyrazols (13). Es entsteht auch aus Diazoethan und 2-Butinsäure-methylester.

Bedeutsam ist die stets gleiche Orientierung der Diazocarbonylverbindungen und der Enamine bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition: 4-Aminopyrazoline [(1), (3), (6), (9)] sind die Primäraddukte. Acrylsäureester wird entgegengesetzt angelagert, d. h. die Estergruppe befindet sich im Addukt in 3-Position^[5]. Bei einer diradikalischen Zwischenstufe der Cycloaddition^[6] sollten die genannten Substituenten am Dipolarophil die gleiche Orientierung im Addukt bewirken, da die Estergruppe ebenso wie Alkyl- oder Aminogruppen Kohlenstoffradikale stabilisieren kann.

Bei konzertierten Reaktionen trägt die MO-Störungstheorie der beobachteten *Bidirektionalität* Rechnung. Der Störungsterm zweiter Ordnung liefert die größere bindende Wechselwirkung für eine Orientierung, bei der die Atomorbitalkoeffizienten^[7] groß mal groß und klein mal klein kombiniert werden. In Schema 1 sind nur Grenzorbital-Wechselwirkungen berücksichtigt^[8].



Schema 1.

Für Diazoessigsäure + Acrylsäure determinieren die beiden HOMO-LUMO-Wechselwirkungen entgegengesetzte Additionsrichtungen; HOMO(Diazoessigsäure) – LUMO(Acrylsäure) gewinnt dank geringerer energetischer Separierung, d. h. der 3,5-Pyrazolindicarbonsäureester wird gebildet. Beim Paar Diazoessigsäure + *N*-Isobutylamin kooperieren beide HOMO-LUMO-Wechselwirkungen bei der Bildung der 4-Amino-Verbindung.

Eingegangen am 6. Februar 1979 [Z 174a]

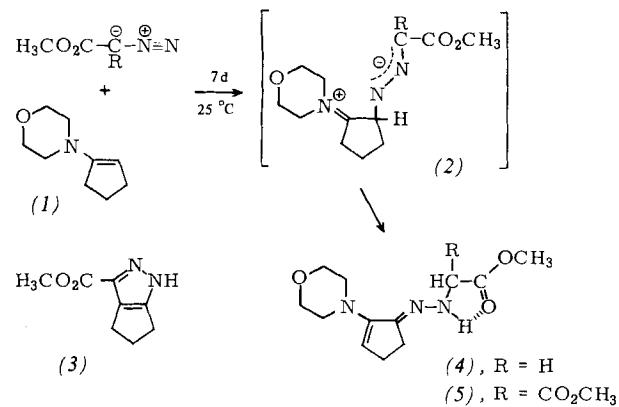
[7] Prof. R. Sustmann, Essen, danken wir für die CNDO/2-Rechnungen.

[8] Die Orbitalenergien wurden aus experimentellen Größen abgeschätzt; H.-U. Reißig, Dissertation, Universität München 1978, Kap. 8.6.

Azokupplung von α -Diazocarbonylverbindungen mit *N*-(1-Cyclopentenyl)aminen

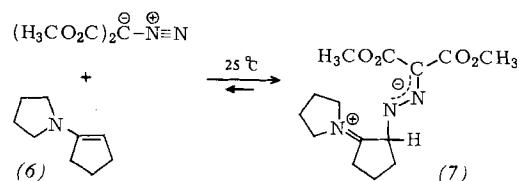
Von Rolf Huisgen, Werner Bihlmaier und Hans-Ulrich Reißig^[*]
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Vereinigung von Methyl-diazoacetat mit *N*-(1-Cyclopentenyl)morpholin (1) (1 Woche, 20°C) erbrachte in 51% Ausbeute ein gelbes, kristallines 1:1-Addukt, das Enaminhydrazone (4) [¹H-NMR (CDCl₃): δ=4.9 (s, br, NH, verschwindet mit D₂O), 5.4 (t, *J*=2.2 Hz, Vinyl-H, verschwindet mit D₃O[⊕]), 3.95 (s, CH₂ der Seitenkette), 3.70 (s, OCH₃)]. Daneben entstanden nur 1–2% des Cycloaddukts (3); (4) ließ sich nicht in (3) umwandeln. Die bei *N*-(1-Cyclohexenyl)diakylaminen beherrschende 1,3-dipolare Cycloaddition^[1] wird hier von einer Azokupplung – vermutlich über das Zwitterion (2), R=H – zurückgedrängt.



Das Enaminsystem in (4) addierte 4-Nitrophenylazid zu einem Triazolin (92% Ausbeute), das noch die NH-Gruppe (v=3290 cm⁻¹) aufwies. Milde Hydrolyse an Silicagel wandelte (4) in ein Oxohydrazon mit intramolekularer NH-Brücke um.

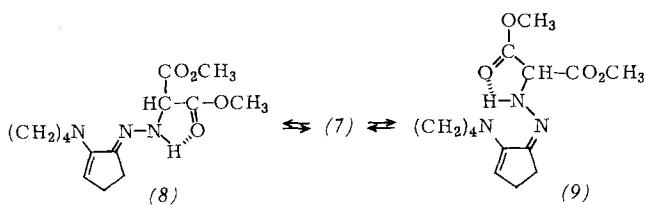
Schon bei –30°C in Ether reagierte Diazomalonsäure-dimethylester mit (1); mit Hexan ließ sich ein orangefarbener 65:35-Gemisch der kristallinen Enaminhydrazone *syn*-(5) und *anti*-(5) (66% Ausb.) fällen. Nach den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sind die Estergruppen äquivalent [¹H-NMR (Nitrobenzol): *syn*-(5) bzw. *anti*-(5), δ=5.70 bzw. 5.55 (NH), 5.12 bzw. 4.98 (Malonester-H), 5.33 (Vinyl-H); alle diese Protonen tauschen mit D₃O[⊕] aus]. Das UV-Maximum bei 355 nm (log ε=2.6, Dioxan) wird durch die Konjugation von Enamin- und Hydrazonsystem hervorgerufen.



Sind Zwitterionen des Typs (2) als Primäraddukt wahrscheinlich? Das Zwitterion (7) aus dem stärker nucleophilen *N*-(1-Cyclopentenyl)pyrrolidin (6) und Diazomalonester ist

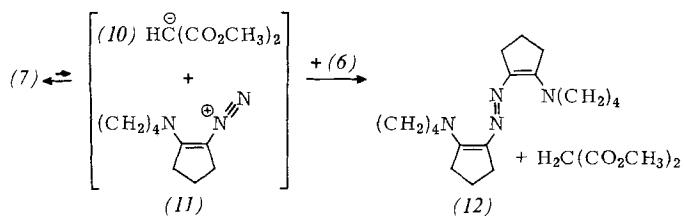
[*] Prof. R. Huisgen, Dipl.-Chem. W. Bihlmaier, Dr. H.-U. Reißig
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

isolierbar. (7) entstand in Ether oder Cyclohexan bei 25°C mit 93% Ausbeute; ziegelrote Nadeln, Fp=89°C (Zers.), die bei -30°C lagerfähig sind; IR (KBr): vC=N⁺ 1694, vC=O 1650 cm⁻¹. Die Farbe beruht auf intramolekularer Charge-transfer-Wechselwirkung; $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)=477 \text{ nm}$ (log $\varepsilon=4.3$). Die schwache Diazomalonester-Absorption bei 2135 cm⁻¹ (in CHCl₃) wies auf ein Dissoziationsgleichgewicht von (7) mit den Reaktanden. Die Destillation von (7) bei 80–90°C/0.001 Torr erfolgt über Rückspaltung und Wieder vereinigung; von vorgelegtem 4-Nitrophenylazid wurde (6) unter Triazolin-Bildung abgefangen.



Die IR-Lösungsspektren sowie die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von (7) indizieren außerdem das Gleichgewicht mit den *syn,anti*-isomeren Enaminhydrazenen (8) und (9). Deren strukturelle Ähnlichkeit mit den Stereoisomeren von (5) ermöglichte die Zuordnung der NMR-Signale zum Zwitterion (7). In Pyridin bei 32°C lagen 43% (7) neben 57% (8)+(9) (im Verhältnis 1.4:1) vor; das Gleichgewicht ist temperaturabhängig [in CDCl₃ bei -49°C 40% (7), bei +28°C 15% (7)]. Das Auftreten zweier Estermethyl-Signale ($\delta=3.70$ und 3.75 in Pyridin, 3.85 und 3.88 in CDCl₃) zeigt die begrenzte Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung^[2].

Auf ein weiteres Gleichgewicht wies die Umwandlung von (7) in Acetonitril zu orangefarbenen Kristallen C₁₈H₂₈N₄ (24% Ausb.), in denen das Azo-bis(enamin) (12) vorliegen dürfte. Wir vermuten eine mit Prototropie verbundene Dissoziation von (7) in das Anion (10) und das Kation (11), das sich mit (6) aus dem anderen Dissoziationsgleichgewicht zu (12) vereinigt. Malonsäure-dimethylester war nachweisbar. – Solche Azo-bis(enamine) wurden bei der Umsetzung von Dimesyl- und Bis(phenylsulfonyl)diazomethan mit substituierten α -Morpholinostyrolen beobachtet^[3].



Die Azokupplung der α -Diazocarbonylverbindungen mit N-(1-Cyclopentenyl)aminen ist durch die MO-Störungstheorie mit der Vereinigung der HOMO- und LUMO-Zentren mit den größten Atomorbitalkoeffizienten zu beschreiben (vgl. [1]). Nach den ¹³C-NMR-Spektren hat C-2 in Cyclopentenylaminen eine etwas höhere Ladungsdichte als in Cyclohexenylaminen. Es war jedoch nicht vorauszusehen, daß dies so unterschiedliche Reaktionen mit α -Diazocarbonylverbindungen bewirkt: Azokupplung bei N-(1-Cyclopentenyl)- und 1,3-dipolare Cycloaddition bei N-(1-Cyclohexenyl)dialkylaminen.

Ein eingegangen am 6. Februar 1979 [Z 174b]

[1] R. Huisgen, H.-U. Reißig, Angew. Chem. 91, 346 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 4 (1979).

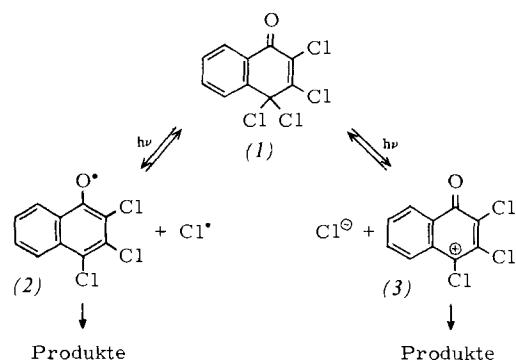
[2] R. Huisgen et al., noch unveröffentlicht.

[3] U. Schöllkopf, E. Wiskott, K. Riedel, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 387.

Charakterisierung kurzlebiger Photoprodukte durch Impuls-Raman-Spektroskopie^[**]

Von Walter Hub, Siegfried Schneider und Friedrich Dörr^[*]
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus der Ähnlichkeit der Transientenspektren im sichtbaren Spektralbereich, die man bei der Bestrahlung von 2,3,4,4-Tetrachlor-1-oxo-1,4-dihydronaphthalin („ β -TKN“) (1) in kristallinem Zustand oder in fester Lösung messen kann, sowie aufgrund chemischer Nachweisreaktionen schlossen Scheibe und Feichtmayr^[1], daß die von Marckwald schon 1899 an dieser Verbindung erstmals beobachtete Phototropie ihre Ursache nicht in einer physikalischen Wechselwirkung hat (Kristallstruktur), sondern durch die Photodissociation von (1) zu erklären ist. Das dabei gebildete Naphthoxyradikal (2) verschwindet wieder durch Rekombination mit einem Chlorradikal, durch Dimerisation oder aber in wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln durch die Anlagerung eines vom Lösungsmittel abstrahierten H-Atoms. – Im Gegensatz dazu glaubt Zweegers^[2] nachweisen zu können, daß bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda=353 \text{ nm}$ im Lösungsmittel CCl₄ durch eine heterolytische Spaltung von (1) als wichtigstes Photoprodukt das Kation (3) entsteht.



Eine der Schwierigkeiten bei der Klärung dieses Problems ist, daß nach quantenmechanischen Modellrechnungen beide Produkte (2) und (3) zwei Banden ähnlicher Oszillatorenstärke im gleichen Spektralbereich aufweisen. Wie in vielen ähnlichen Fällen bedeutet dies, daß das transiente Elektronenspektrum, das man bei einem Blitzphotolyseexperiment erhält, keine sichere Entscheidungshilfe abgibt. Im Bereich der Schwingungsspektren sind dagegen allgemein viel charakteristischere Unterschiede auch bei ähnlichen Verbindungen zu erwarten.

Das Ziel unserer Arbeit war es daher, erstmalig das Raman-Spektrum eines transienten Photoprodukts mit hoher zeitlicher Auflösung zu registrieren, um so dessen Struktur eindeutig bestimmen zu können. Für diesen Zweck wird der Lichtimpuls eines N₂-Lasers (Lambda Physik M 2000) auf die Reaktionszelle fokussiert. Ein Farbstofflaser (Zeiss 807103, 19 000–21 000 cm⁻¹) wird um die Zeit Δt ($\geq 0.2 \mu\text{s}$) verzögert gezündet und sein Strahl über einen Strahlteiler so eingekoppelt, daß

[*] Prof. Dr. F. Dörr, Dipl.-Chem. W. Hub, Univ.-Doz. Dr. S. Schneider
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. M. Sell, A. Geiger und Dr. J. R. Taylor danken wir für Hilfe bei der Entwicklung der elektronischen Komponenten.