

- Bunting, J. R. Vane, *Nature* 263, 663 (1976); P. Needleman, M. Minkes, A. Raz, *Science* 193, 163 (1976); S. Moncada, R. Gryglewski, S. Bunting, J. R. Vane, *Prostaglandins* 12, 715 (1976).
- [52] Y. C. Martin: Quantitative Drug Design. Marcel Dekker, New York 1978.
- [53] J. K. Seydel, K. J. Schaper: Chemische Struktur und biologische Aktivität von Wirkstoffen, Methoden der QSWA. Verlag Chemie, Weinheim 1979; R. W. Fuller, M. M. Marsh, J. Mills, *J. Med. Chem.* 11, 397 (1968); E. Kutter, C. Hansch, *ibid.* 12, 647 (1969).

- [54] P. N. Craig, *J. Med. Chem.* 14, 680 (1971).
- [55] J. G. Topliss, *J. Med. Chem.* 15, 1006 (1972).
- [56] Dieser Themenkreis wurde kürzlich auf einem Symposium in Bielefeld behandelt.
- [57] H. Mayer, W. Bollag, R. Hanni, R. Ruegg, *Experientia* 34, 1105 (1978); M. B. Sporn, N. M. Dunlop, D. L. Newton, J. M. Smith, *Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.* 35, 1332 (1976); M. B. Sporn, *Nutr. Rev.* 35, 65 (1977); R. Lotan, G. Neumann, D. Lotan, *Cancer Res.* 40, 1097 (1980).

Die Synthese ungewöhnlicher organischer Verbindungen aus Azoalkanen

Neue synthetische Methoden (33)

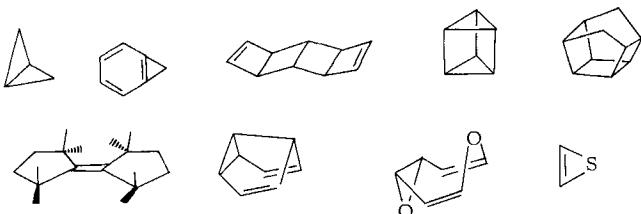
Von Waldemar Adam und Ottorino De Lucchi^[*]

Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die thermische oder photochemische Stickstoffabspaltung aus Azoalkanen ist eine effektive und bequeme Methode zur Synthese ungewöhnlicher organischer Verbindungen, z. B. gespannter, sterisch gehinderter, fluktuierender, antiaromatischer oder anderer interessanter Moleküle. Der Wert dieser Synthesemethode besteht darin, daß die Azogruppe als Mittel zur Knüpfung der kritischen (normalerweise der letzten) Bindung in einem komplizierten Molekül dient. Der vorliegende Beitrag gibt einen Überblick über Synthesen anellierter, überbrückter und spiroverknüpfter Verbindungen aus Azoalkanen. Unsere Auswahl aus der Vielzahl der publizierten Synthesen hat sich an der Kompliziertheit und Neuartigkeit der Produkte orientiert. – Die Azoalkeane werden normalerweise durch Cycloaddition von Azodienophilen an geeignete Substrate hergestellt.

1. Einleitung

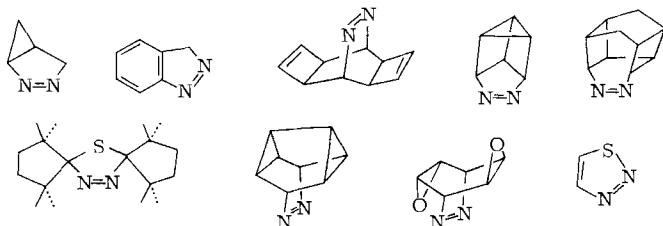
Komplizierte und ungewöhnliche organische Verbindungen wie die gespannten, sterisch gehinderten, fluktuierenden und antiaromatischen Moleküle in Schema 1 haben besonders während der letzten zwanzig Jahre steigendes Interesse bei den Organikern gefunden^[1]. Einerseits sind diese Verbindungen eine enorme präparative Herausforderung, die zur Vermehrung und Verfeinerung der Synthesemethoden beitragen kann, andererseits geben die Verbindungen reichlich Gelegenheit für mechanistische und strukturelle Untersuchungen und ermöglichen es damit, die physikalisch-organischen Kenntnisse zu bereichern.



Schema 1

Obwohl sich die Moleküle in Schema 1 in ihrer Struktur stark voneinander unterscheiden, haben sie doch einen gemeinsamen synthetischen Ursprung: Der entscheidende Schritt ist stets die thermische und/oder photochemische

Abspaltung von Stickstoff aus den entsprechenden Azoverbindungen (siehe Schema 2). Nutzen und Vorteil dieser synthetischen Methode können nicht hoch genug veranschlagt werden.



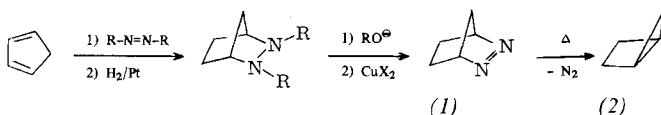
Schema 2

Criegee's elegante Synthese von Bicyclo[2.1.0]pentan (2)^[2] aus dem Azoalkan (1) stand am Anfang dieser Entwicklung^[3]. Bicyclo[2.1.0]pentan (2), zu dieser Zeit das Moleköl mit der größten Spannung, animierte nicht nur zur Suche nach weiteren ausgefallenen organischen Verbindungen, sondern diese Reaktionsfolge war auch der wesentliche modus operandi für die Synthese solcher ungewöhnlicher organischer Verbindungen. Während der letzten zwanzig Jahre sind viele interessante Moleküle auf dem einfachen Weg von Criegee erhalten worden.

In diesem Beitrag berichten wir über die Fortschritte auf diesem Gebiet. Nach einem Überblick über die Methoden zur Synthese von Azoalkanen^[*] wird gezeigt, welche Vielfalt an ungewöhnlichen Verbindungen aus Azoalkanen durch

[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Awardee, 1975–1980), Dr. O. De Lucchi
Department of Chemistry, University of Puerto Rico,
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)
und Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[*] Unter „Azoalkanen“ werden hier auch ungesättigte Verbindungen verstanden.

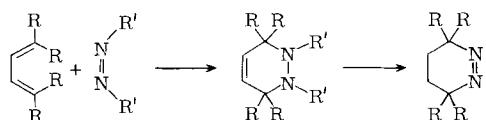


thermische oder photochemische Stickstoffabspaltung zugänglich ist. Unsere Auswahlkriterien waren eine ungewöhnliche und/oder komplizierte Struktur.

2. Synthese von Azoalkanen

2.1. Cycloadditionen von Azodienophilen

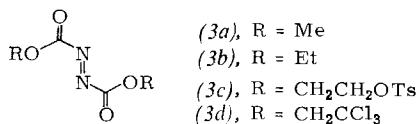
Bei weitem die wichtigste Methode zur Synthese von Azoalkanen ist die Diels-Alder-Addition von Azodienophilen an geeignete Diene mit anschließender oxidativer Hydrolyse der Addukte (Schema 3). Es sei darauf hingewiesen, daß die



Schema 3

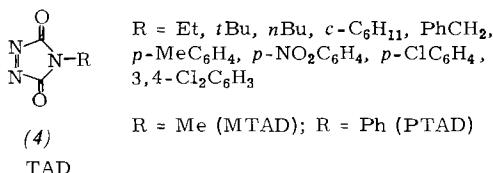
Cycloaddition von Azodienophilen an 1,3-Diene der Ausgangspunkt der Diels-Alder-Reaktion war^[4]. Criegees Synthese von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (1)^[2] repräsentiert eine spezielle Anwendung dieses allgemeinen Weges, die in diesem Zusammenhang wichtig ist.

Als Azodienophile sind oft die acyclischen Azodicarbonäsureester (3a, b) verwendet worden^[5]. Häufig ist aber die Hydrolyse der Cycloaddukte zu den Hydrazoverbindungen problematisch, besonders wenn empfindliche funktionelle Gruppen anwesend sind. Aus diesem Grund wurden geeigneterer Derivate (3c)^[6] und (3d)^[7] synthetisiert, die sich unter

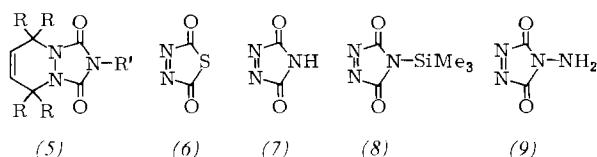


milden Bedingungen spalten lassen. In jüngerer Zeit wurden spezielle Methoden entwickelt, z. B. Umsetzung mit Lithiummethylsulfid/Hexamethylphosphorsäuretriamid^[8] oder mit Trimethylsilyliod oder -chlorid und NaI^[9], die es ermöglichen, die Addukte mit (3a) oder (3b) unter milden Bedingungen zu spalten.

Effektivere Dienophile sind die zur Zeit weitgehend verwendeten 1,2,4-Triazolin-3,5-dione (TAD) (4), vor allem das N-Phenyl- (PTAD) und N-Methyl-Derivat (MTAD)^[10]. Eine gründliche mechanistische Untersuchung^[11] hat ergeben, daß die TAD-Derivate (4) zu den reaktivsten Dienophilen gehören. Lösungsmittel- und Substituenteneffekte zeigen, daß der Cycloadditionsprozeß eine typische konzertierte Diels-Alder-Reaktion ist.



Zu den Nachteilen der Triazolindione (4) gehört die schwierige Hydrolyse der entstehenden Urazole (5). Die Entwicklung milder und selektiver Hydrolysemethoden für der-



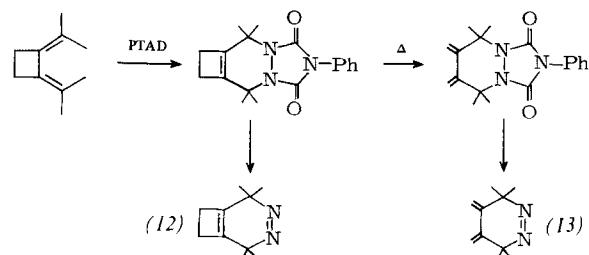
artige Urazole würde Anwendungsbereich und synthetisches Potential dieses ausgezeichneten Bausteins stark vergrößern. Um dieses Problem zu umgehen, ist zum Beispiel das Schefelanalogon (6) als Dienophil verwendet worden, dessen Cycloaddukt sehr leicht hydrolysiert werden kann^[12]. Leider ist (6) auch bei Normalbedingungen ziemlich instabil und kann nur mit den reaktivsten Diels-Alder-Substraten umgesetzt werden. Auch das unsubstituierte Triazolindion (7), aus dem Urazol in situ erzeugt, kann Diels-Alder-Reaktionen eingehen^[13]. Wir glauben, daß oxidative Methoden entwickelt werden können, um die resultierenden unsubstituierten Urazole (5), R = H, in die Azoalkane umzuwandeln. Im gleichen Sinn könnten das N-Silyl- (8) und das N-Amino-Derivat (9) nützlich sein^[14], jedoch ist bis jetzt keine Arbeit auf diesem Gebiet bekannt.

2.1.1. Cyclische 1,3-Diene

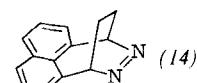
Diese Anmerkungen zur Diels-Alder-Reaktion von Azodienophilen sollen durch einige Beispiele illustriert werden. Zunächst sei auf 1,3-Diene eingegangen. Analog zur Synthese von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (1)^[2] aus Cyclopentadien wurden 1,3-Cyclohexadien^[15,16] und 1,3-Cycloheptatrien^[16] in die Azoalkane (10) bzw. (11) umgewandelt.



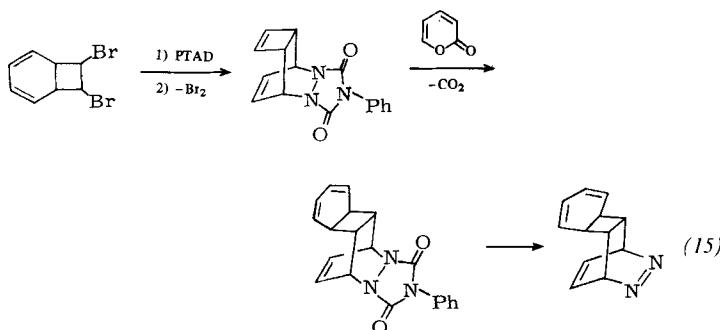
Ein interessantes Beispiel ist die Synthese der Azoalkane (12) und (13), die durch Cycloaddition von PTAD an 1,2-Diisopropylencyclobutan (dimeres Dimethylallen) erhalten wurden^[17]. Hydrolyse und Oxidation des primären PTAD-



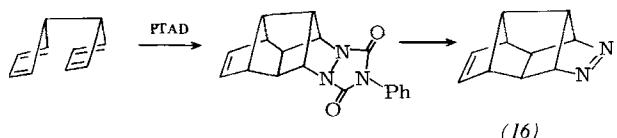
Cycloaddukts ergaben das sehr instabile Azoalkan (12), während das durch Thermolyse, Hydrolyse und Oxidation erhaltene Urazol zum wesentlich stabileren Azoalkan (13) führte.



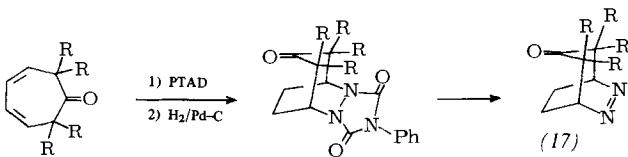
Das ziemlich gespannte Azoalkan (14) wurde aus Pleiadien durch Cycloaddition von Azodicarbonsäureethylester, gefolgt von Hydrierung, Hydrolyse und Oxidation, hergestellt^[18]. Zu den erstaunlicheren Anwendungen zählt die Herstellung der polycyclischen Azoalkane (15) und (16). Die Synthese von (15) beginnt mit der Cycloaddition von PTAD



an das bicyclische Dibromid^[19]. Das Azoalkan (16) wurde durch Cycloaddition von PTAD an 1,1'-Bicyclopentadienyl über die elegante Domino-Diels-Alder-Reaktion erhalten^[20].



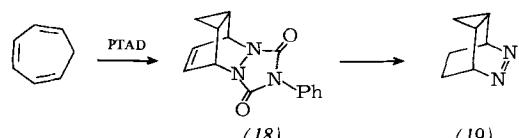
Der Wert der PTAD-Cycloaddition für die Synthese liegt auf der Hand. Ein unerwartetes Beispiel stammt aus unserem Laboratorium. Während 3,5-Cycloheptadienone entweder isomerisieren oder mit gewöhnlichen Dienophilen – Azodicarbonsäureester eingeschlossen – nicht reagieren, addiert sich PTAD glatt zu den Urazolen, die leicht in die Azo-Verbindungen (17) umgewandelt werden können^[21].



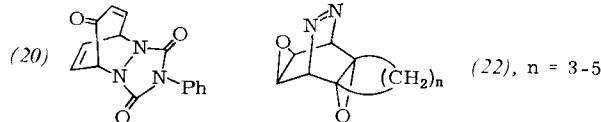
Durch PTAD-Cycloadditionen sind zahlreiche interessante Urazole hergestellt worden; ob sich aus ihnen exotische Azoalkane herstellen lassen, wurde aber nicht geprüft. Spezielle Beispiele sind die PTAD-Cycloaddukte, die man mit Dienen^[22a] wie Divinylallen^[22b], Cyclopentadienon^[23], Isobenzofulven^[24], 1,2-Dihydropyridinen^[25], Phospholsulfiden^[26], 2,3-Dihydro-1,2-diazepinen^[27], 2,7-Dihydrothiepin^[28a] und Homoheptafulven^[28b] erhält.

2.1.2. Cyclische Polyene

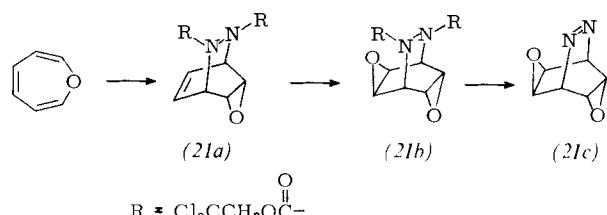
Cycloheptatrien war eines der ersten cyclischen Polyene, das mit Azo-Verbindungen umgesetzt wurde. Während Azodicarbonsäureethylester^[29] ausschließlich En-Reaktion ein geht, wird mit PTAD^[30] das Norcaradienaddukt (18) in guter



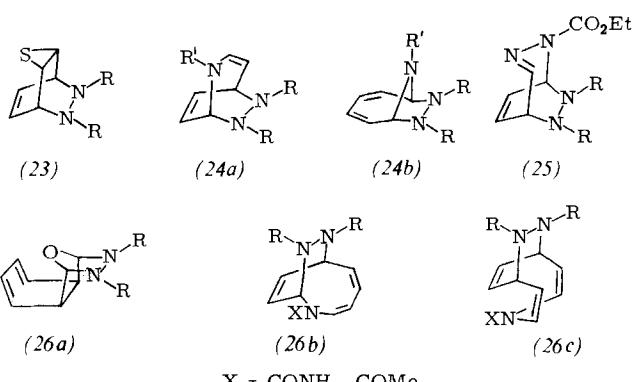
Ausbeute erhalten. Ungeachtet der elektronischen Natur der Substituenten an C-7 – ob elektronenziehend wie COOME, CHO, CN oder Ph oder elektronenabstoßend wie MeO oder Me – entsteht ausschließlich das Addukt (18)^[31], aus dem sich auf üblichem Weg das Azoalkan (19) erzeugen lässt^[15]. Erwartungsgemäß führt Tropon zum PTAD-Addukt (20)^[32a,b].



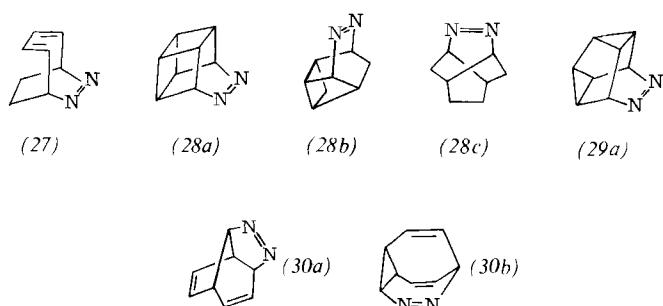
Das Cycloheptatrien-Heteroanalogen Oxepin konnte in das Bis(epoxy)azooalkan (21c)^[33] umgewandelt werden. Die schwierige Hydrolyse (21b) → (21c) gelingt bei Verwendung von Azodicarbonsäurebis(trichlorethylester)^[17] als Dienophil



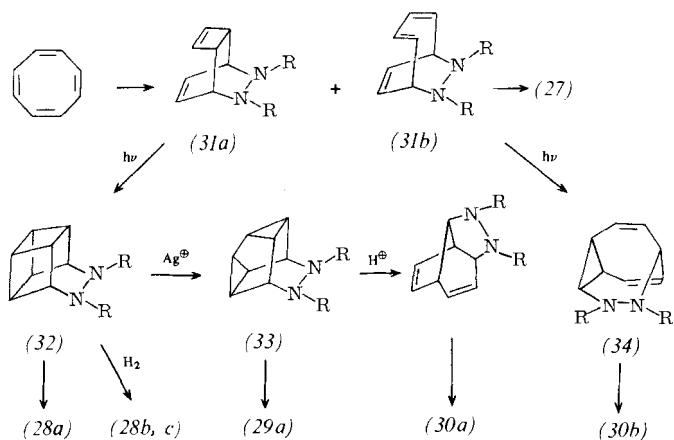
unter sehr milden Bedingungen. Das zweite Sauerstoffatom wird mit *p*-Nitroperbenzoësäure eingeführt. In einer ähnlichen Reaktionsfolge ließen sich die überbrückten Derivate (22), n = 3–5, herstellen^[34]. Andere mehrfach ungesättigte Heterocyclen, die Addukte mit Azodienophilen bilden, sind Thiepin [Addukt (23)]^[35], Azepin [Addukte (24)]^[32], 1,2-Di-



azepin [Addukt (25)]^[36] und Heteroannulene [Addukte (26)]^[37]. Cyclooctatetraen wurde als mehrfach ungesättigter Reaktionspartner für Cycloadditionen mit Azodienophilen bevorzugt verwendet; zum Beispiel ist es die Vorstufe für die Azoalkane (27)–(30). Nach älteren Arbeiten^[30,38] führt

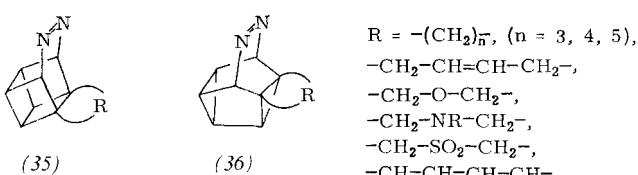


PTAD nur zum [4.2.2.0^{2,5}]-Produkt (*31a*); bei sorgfältiger Untersuchung konnte man jedoch später auch (*31b*) isolieren und charakterisieren^[39]. Photochemische Isomerisierung ergibt das Urazol (*34*), das in das Azoalkan (*30b*) (Diazabullval-

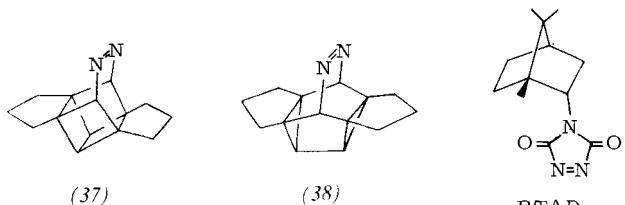


len) umgewandelt wurde^[39]. Bei katalytischer Hydrierung des Fe(CO)₃-Komplexes von (*31b*) (Schutz der Dien-Gruppierung) und nachfolgender Hydrolyse und Oxidation entsteht jedoch das Azoalkan (*27*)^[40a]. Weiterhin ergibt der Fe(CO)₃-Komplex von Cyclobutadien das erwartete Cycloaddukt mit Azodicarbonsäureethylester, das sich zum Azoalkan 2,3-Diazabicyclo[2.2.0]hex-2-en umsetzen lässt^[40b].

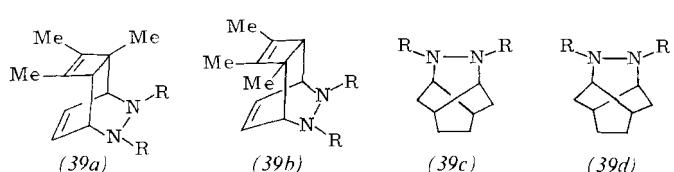
Die Aceton-sensibilisierte Photocyclisierung des Urazols (*31a*) führt zu (*32*), das in das interessante Azoalkan (*28a*) (Diazabasketen) umgewandelt wurde^[41]. Die Silberionen-katalysierte Umlagerung von (*32*) ergibt jedoch das Snouten-Derivat (*33*) – eine Vorstufe der Azoalkane (*29a*) (Diazasnouten) und (*30*)^[42]. Dieser allgemeinen Synthese folgend wurden die noch komplizierteren Diazabasketen- und Di-



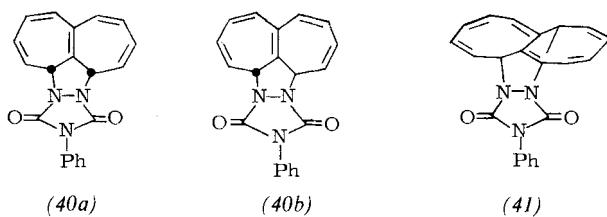
azasnouten-Derivate (*35*) und (*36*) hergestellt^[43]. Auf diesem Weg konnten auch das doppelt überbrückte Diazabasketen (*37*) und Diazasnouten (*38*) synthetisiert werden^[44].



Eine möglicherweise sehr wertvolle Beobachtung ist der sehr hohe Grad asymmetrischer Induktion bei der Cycloaddition von optisch reinem (-)-4-(*endo*-2-Bornyl)-1,2,4-triazolin-3,5-dion (BTAD) an Cyclooctatetraen-Derivate^[45].

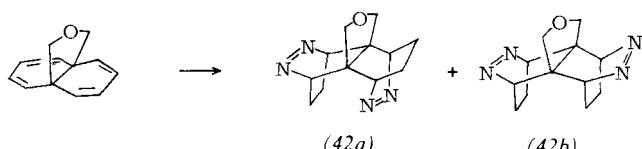


Die optisch reinen Urazole (*39a, b*) sowie (*39c, d*) konnten isoliert und auf üblichem Weg in die labilen Azoalkane umgewandelt werden. Diese Anwendung der Cycloaddition mit Azodienophilen sollte von großem synthetischem Nutzen sein.



Heptalen ergibt die isomeren PTAD-Addukte (*40a, b*)^[46], während Octalen zum Addukt (*41*) führt^[47]. Die Umwandlung in die entsprechenden Azoalkane wurde bisher nicht geprüft.

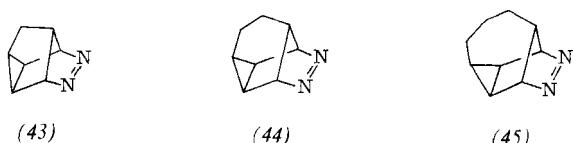
Auch überbrückte Annulene wurden hinsichtlich der Cycloaddition mit PTAD untersucht. So ließen sich z. B. die isomeren Bis(azoalkane) (*42a, b*) gewinnen^[48]. Einige andere



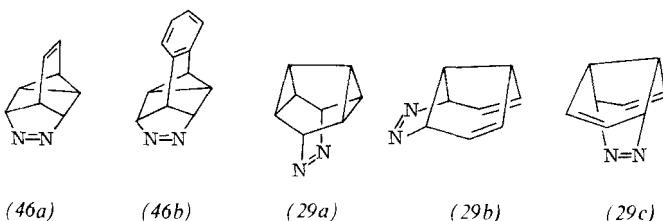
überbrückte Annulene ergaben ähnliche PTAD-Addukte, die aber nicht in die Azoverbindungen umgewandelt worden sind^[49].

2.1.3. Cyclische 1,4-Diene

Die Homo-Diels-Alder-Cycloaddition von Azodienophilen mit cyclischen 1,4-Dienen wurde zuerst mit Bicyclo[2.2.1]heptadien durchgeführt und ergab nach üblicher Aufarbeitung das Azoalkan (*43*)^[30, 50]. Auf gleiche Weise



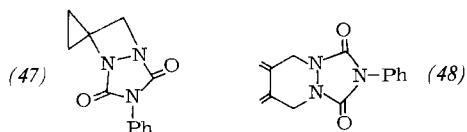
sind die verwandten Verbindungen (*44*) und (*45*) synthetisiert worden^[51]. Barrelen und Benzobarrelen dienen als Vorstufen der Azoalkane (*46a, b*)^[52], und Semibullvalen ergibt die exotischen Azoalkane (*29*)^[53].



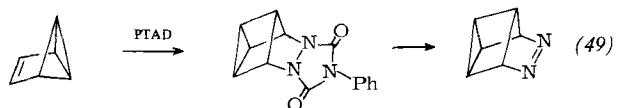
2.1.4. Gespannte Cycloalkene

Die Fähigkeit von Azodienophilen, insbesondere TAD, [2 + 2]-Cycloadditionen mit elektronenreichen Olefinen über dipolare Zwischenstufen einzugehen, ist recht gut belegt^[54].

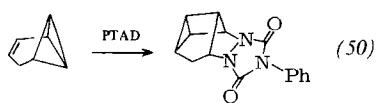
Auch gespannte Alkene wie Alkyldien- und Alkenylidencyclopropane reagieren auf diese Art; so wurden z. B. die Urazole (47)^[55] und (48)^[56] erhalten.



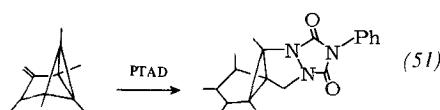
Eine geschickte Anwendung dieser Cycloadditionen mit PTAD ist die Synthese des Azoalkans (49) aus Benzvalen^[57a]. Ähnlich reagieren Homobenzvalen bzw. ein Isoho-



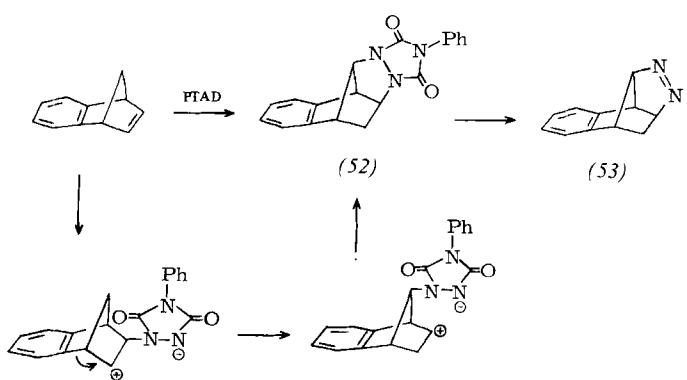
mobenzvalen-Derivat mit PTAD zum Urazol (50)^[58] bzw. (51)^[59]. Wahrscheinlich verlaufen einige der tiefgreifenden



Umlagerungen bei diesen interessanten Cycloadditionen über dipolare Zwischenstufen.

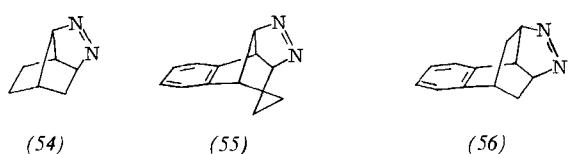


Kürzlich fanden wir, daß Benzonorbornadien mit PTAD zum Urazol (52) reagiert, das auf üblichem Weg in das Azo-alkan (53) umgewandelt wurde^[60]. Wir nehmen an, daß diese ungewöhnliche Reaktion über die in Schema 4 angegebenen

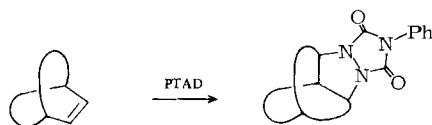


Schema 4

dipolaren Zwischenstufen verläuft. Auf ähnliche Weise konnten die Azoalkane (54)–(56) aus Norbornen, 7,7-Dimethylenbenzonorbornadien bzw. 6,7-Benzobicyclo[3.2.1]octa-

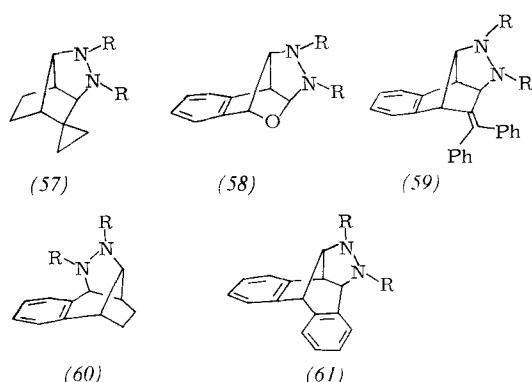


2,6-dien hergestellt werden^[60, 61]. Wir konnten zeigen, daß diese dipolare Addition an gespannte bicyclische Diene allgemein anwendbar ist (Schema 5) und die Synthese der



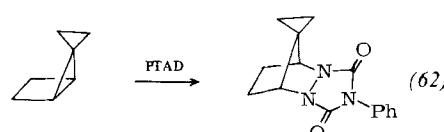
Schema 5

Urazole (57)–(61) ermöglicht^[60–62]. Bicyclo[2.2.2]oct-2-en reagierte allerdings nicht, und dimeres Cyclopentadien gab ausschließlich En-Reaktion.

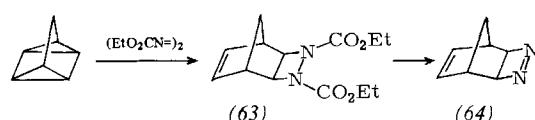


2.1.5. Verbindungen mit gespannten σ -Bindungen

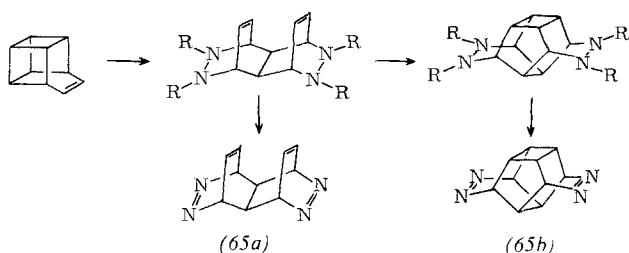
Auch Verbindungen mit gespannten σ -Bindungen gehen wegen der großen Reaktivität von Azodienophilen Cycloadditionen ein. Zum Beispiel ergibt 5,5-Dimethylenbicv-



clo[2.1.0]pentan das Urazol (62)^[63]. Quadricyclan reagiert mit Azodicarbonsäurediethylester zum ungewöhnlichen Cycloaddukt (63), das in das Azoalkan (64) umgewandelt wur-

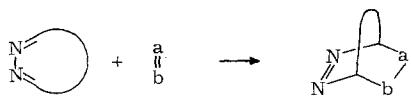


de^[64]. Schließlich ist Basketen bei der Cycloaddition mit Azodicarbonsäurediethylester das Edukt für die beiden Bis(azoalkane) (*65a*) und (*65b*)^[65].



2.2. Cycloadditionen an cyclische 1,2-Diazadiene und deren Derivate

Diese Methode zur Herstellung von Azoalkanen basiert ebenfalls auf der Diels-Alder-Reaktion, doch wird die Azo-gruppierung aus dem cyclischen Diazadien gebildet (Schema 6).

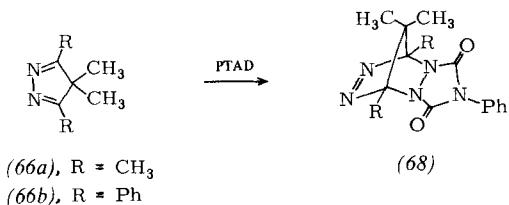


Schema 6

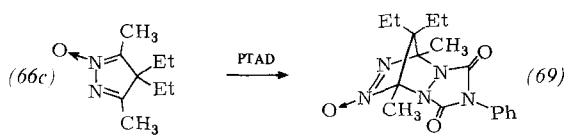
6). Beispiele für solche Diene sind das Diazacyclopentadien (66) und das Tetrazin (67)^[66].



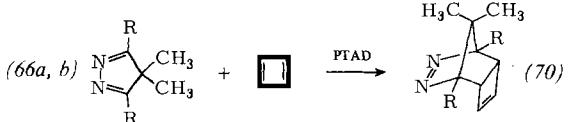
Die Synthese des Azoalkans (68) durch Addition von PTAD an (66) war das erste Beispiel dieses Konzepts^[67a-c].



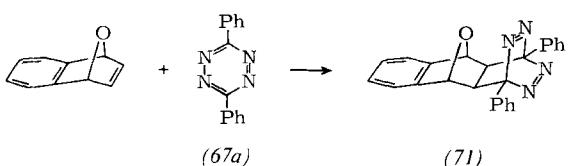
Das N-Oxid-Derivat (66c) reagiert mit PTAD zur entsprechenden Azoxyverbindung (69)^[67d]. Darüber hinaus ergibt



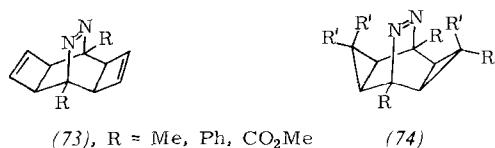
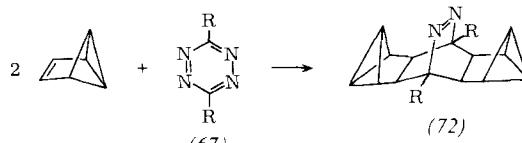
die Addition von Cyclobutadien an (66) das synthetisch wertvolle Azoalkan (70)^[68].



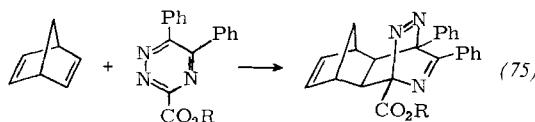
Einige interessante und komplizierte Azoalkane sind mit dem Tetrazin (67) als heterocyclischem Dien hergestellt worden. Eine der ersten Anwendungen war die Synthese des



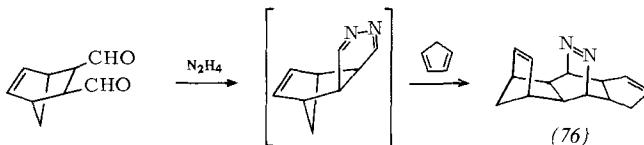
Bis(azoalkans) (71)^[69]. Ein schönes Beispiel ist die zweifache Addition von Benzvalen an (67), die zum Azoalkan (72) führt^[70]. In ähnlicher Weise wurden die Azoalkane (73) und (74) durch zweifache Addition von Cyclobutadien^[71] bzw. Dimethylcyclopropen^[72] an das Tetrazin (67) erhalten.



Die Synthese des Azoalkans (75) durch Cycloaddition von Bicyclo[2.2.1]heptadien an ein 1,2,4-Triazin ist damit vergleichbar^[73a]. Ähnliche Cycloadditionen mit Triazinen wur-



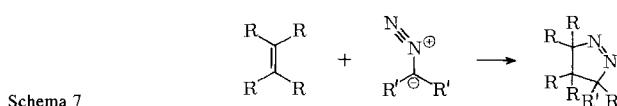
den kürzlich von Benzocyclopropen^[73b] und Cyclopropen^[73c] beschrieben, jedoch spalten die entstehenden Azoalkane in situ Stickstoff zu Annulenen bzw. Azepinen ab. Schließlich bildet sich das Azoalkan (76) bei der Reaktion des bicyclischen Dialdehyds mit Hydrazin wahrscheinlich über das in-



termediäre cyclische Diazadien^[74]; Cyclopentadien wird in situ durch Retro-Diels-Alder-Reaktion dieses Diens erzeugt.

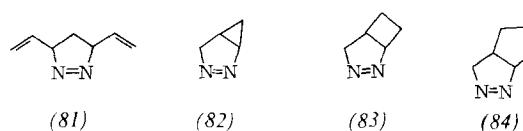
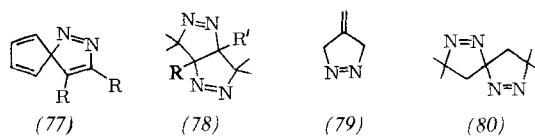
2.3. Cycloadditionen mit Diazoalkanen

Schema 7 zeigt eine effiziente direkte Synthese cyclischer Azoalkane durch dipolare Cycloaddition von Diazoalkanen^[75] in allgemeiner Form. Repräsentative Beispiele aus der



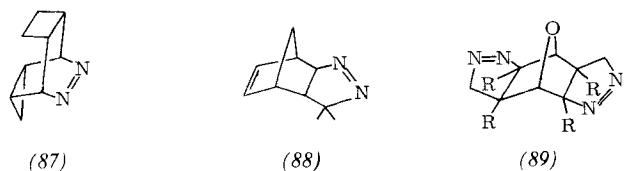
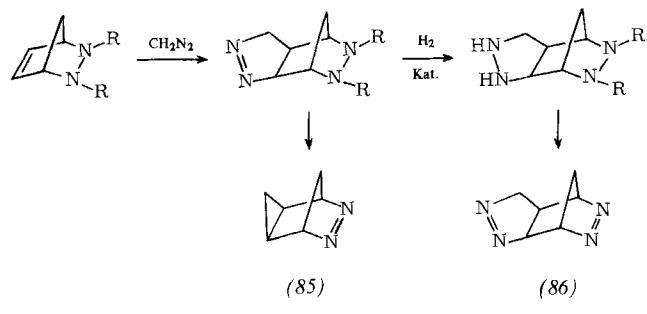
Schema 7

Vielzahl der Untersuchungen sind die einfache und die zweifache Addition an Acetylene, die zu den Azoalkanen (77)^[76] bzw. (78)^[77] führen. Allen und Diazomethan bzw. 2-Diazo-



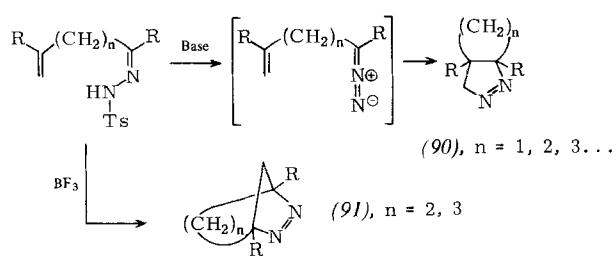
propan ergeben die Azoalkane (79)^[78] bzw. (80)^[79], wiederum durch einfache bzw. zweifache Addition des Diazoalkans. Butadien reagiert mit 3-Diazo-1-propen zum Azoalkan (81)^[80]. Cyclopropen^[81], Cyclobuten^[82] und sogar Cyclopenten^[83] ergeben die Azoalkane (82), (83) bzw. (84).

Die dipolare Cycloaddition von Diazoalkanen wurde auch zur Herstellung tri- und tetracyclischer Azoalkane angewendet. Beispiele sind die Synthesen der Azoalkane (85) und

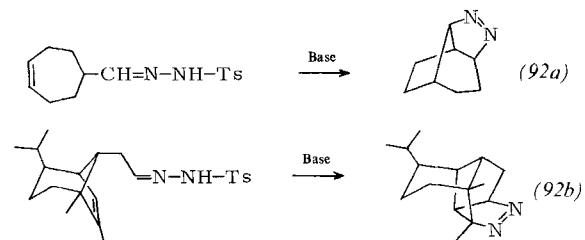


(86)^[84]. Auf ähnliche Weise wurden die Verbindungen (87)–(89) durch dipolare Addition von Diazoalkanen an 1,3,5-Cyclooctatrien^[85], Bicyclo[2.2.1]heptadien^[86] und 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptadien^[87] hergestellt.

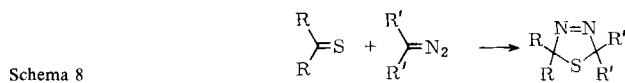
Interessante bicyclische Azoalkane sind durch intramolekulare Diazoalkan-Cycloadditionen erhältlich. In diesen Fällen wird die Diazofunktion in situ, normalerweise aus Tosylhydrazenen, erzeugt^[88]. Beispielsweise wurden die Azoalkane (90) vom Bicyclo[n.3.0]-Typ auf diese Weise hergestellt^[89]. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die



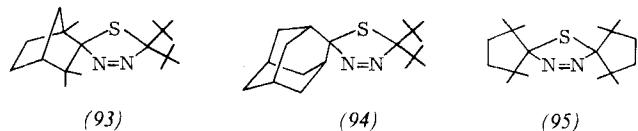
BF_3 -katalysierte Cyclisierung solcher Tosylhydrazone statt dessen zum Bicyclo[n.2.1]-Typ (91) führt^[90]. Eine Diazoalkan-Zwischenstufe wie beim basekatalysierten Prozeß kann nicht beteiligt sein. Als kompliziertere intramolekulare Cyclisierung sei die Bildung der Azoalkane (92) angeführt^[91].



Schließlich sollte angemerkt werden, daß sich Diazoalkane an Thioketone addieren und schwefelhaltige Azoalkane ergeben (Schema 8). Zum Beispiel sind die sterisch gehinder-

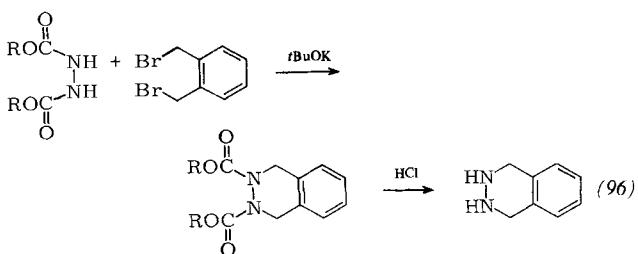


ten Azoalkane (93)^[92], (94)^[93] und (95)^[94] auf diesem Weg zugänglich.

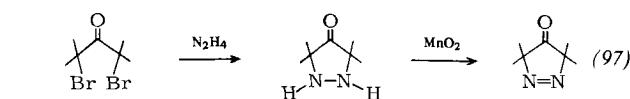


2.4. Cyclisierungen mit Hydrazin und seinen Derivaten

Die 1,2-Cycloalkylierung von Hydrazin und seinen Derivaten ist eine nützliche Methode zur Herstellung von Hydrazovorstufen von Azoalkanen. Ein Beispiel ist die Synthese

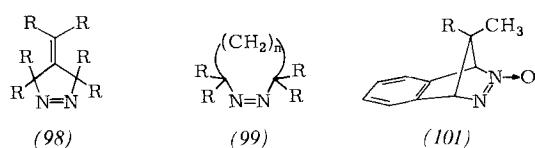


der Hydrazoverbindung (96)^[95]. So wurde das Azoalkan (97) durch direkte Reaktion von Hydrazin und nachfolgende Oxidation der Hydrazoverbindung erhalten (Schema 9)^[96].

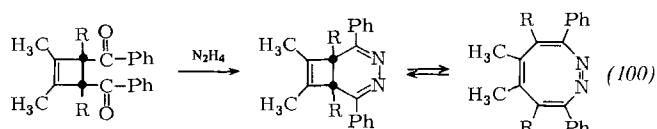


Schema 9

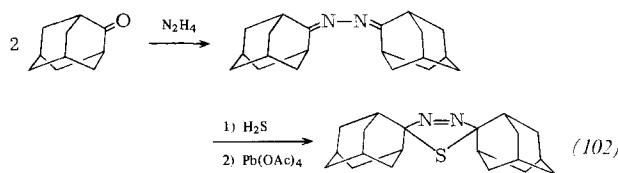
Derivate des Azoalkans (98) wurden ähnlich, jedoch unter Verwendung von Hydrazodicarbonsäurediethylester, syn-



thetisiert^[97]. Die Reaktionsfolge gemäß Schema 9 bewährte sich zur Herstellung mehrerer Azoalkane vom Typ (99)^[98]. Das Diazacyclooctatetraen (100) wurde mit Hydrazin unter Wasserabspaltung synthetisiert^[99]. Die Azoxyalkane (101)

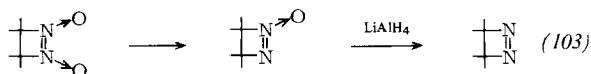


konnten aus den entsprechenden 1,3-Dibromindanen erhalten werden^[100], und die Azoverbindung (102) war aus Adamantanone zugänglich^[101].

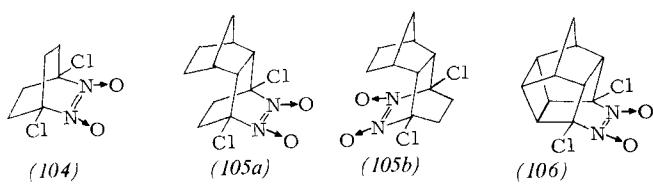


2.5. Verschiedene Methoden

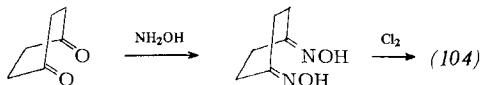
Zum Schluß soll eine Zusammenstellung interessanter Methoden zur Synthese von Azoalkanen gegeben werden, die nicht ohne weiteres in eine der vorigen Kategorien eingeordnet werden können, jedoch präparativ nützlich sind. Zum Beispiel konnte das Diazetin-1,2-dioxid^[102] zum Diazetin (103) desoxygeniert werden^[103].



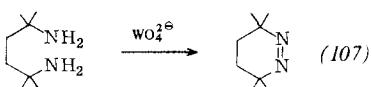
Die faszinierenden Azoalkan-dioxide (104)^[104], (105) und (106)^[105] sind auf dem für (104) gezeigten Weg erhalten worden. (104) wurde zum entsprechenden Azoalkan reduziert.



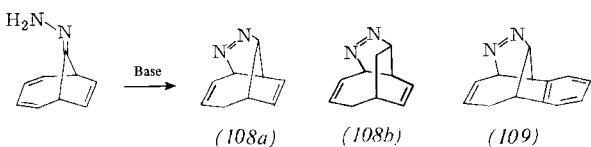
Damit ist eine nützliche Methode für weitere Synthesen gegeben.



Eine bequeme direkte Methode zur Herstellung des Azoalkans (107) (21% Ausbeute) ist die Wolframatoxidation des



entsprechenden Diamins^[104]. Diese Reaktion sollte von synthetischem Wert sein, besonders da sie eine brauchbare Alternative zur oxidativen Kupplung von Aminen zu Azoalkanen mit Iodpentafluorid bietet^[106].



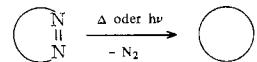
Auf einem interessanten Weg entstehen das tricyclische Azoalkan (108a) (75% Ausbeute)^[107] und (108b) sowie das Benzoderivat (109)^[108].

3. Stickstoffabspaltung aus Azoalkanen

3.1. Allgemeine Aspekte

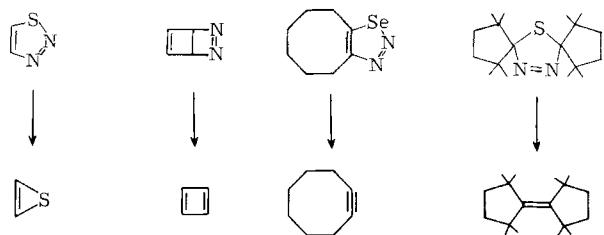
Im folgenden befassen wir uns mit Nutzen und Vorteil der thermischen oder photochemischen Stickstoffabspaltung aus Azoalkanen als Methode zur Synthese ungewöhnlicher organischer Moleküle. Im Hinblick auf das besprochene mannigfaltige Repertoire an synthetischen Methoden wird vorausgesetzt, daß die gewünschten Azoalkane herzustellen sind. Deshalb soll hier nicht besonders auf die Synthese der verwendeten Azoverbindungen eingegangen werden.

Darüber hinaus werden die Azoalkane in solchem Ausmaß genutzt, daß wir uns hier auf Cyclisierungsreaktionen beschränken müssen (Schema 10). So kann die äußerst wich-



Schema 10

tige Anwendung zur Einführung von Doppelbindungen, z.B. zur Herstellung von antiaromatischem Thiiren^[109] und Cyclobutadien^[6], gespanntem Cyclooctin^[110, 3a] oder sterisch gehindertem Bi[2,2,5,5-tetramethylcyclopentyliden]^[94] (Schema 11) hier nur kurz erwähnt werden. Wir haben daher



Schema 11

aus der Vielzahl von Cyclisierungsreaktionen die Bicyclisierungen ausgewählt, die zu anellierten, überbrückten oder spiroverknüpften Strukturen führen (Schema 12). Diese Reaktionen verdeutlichen den Wert von Azoverbindungen als Vorstufen für ungewöhnliche und komplizierte Strukturen.



Schema 12 anelliert überbrückt spiroverknüpft

Bevor wir auf spezielle Beispiele eingehen, sollen einige praktische Aspekte besprochen werden. Beispielsweise umfaßt die Aktivierungsenergie für die pyrolytische Stickstoffabspaltung Werte von 15–20 kcal/mol bis zu 40–45 kcal/mol^[3a]. Diese große Breite der E_a -Werte spiegelt sich in Zerfallstemperaturen von –100 bis +300 °C wider. Viele thermische Stickstoffabspaltungen wurden in inerten und thermisch stabilen Lösungsmitteln durchgeführt. Teilweise sind Blitzthermolysen im Vakuum sinnvoll; diese Methode ist in den letzten Jahren immer häufiger angewendet worden^[3a, 111].

Als photochemische Verfahren kommen direkte oder sensibilisierte Bestrahlung in Frage^[3a, 112]. Aus den spektralen Eigenschaften^[113] der hier interessierenden *cis*-Azoalkane geht hervor, daß es sich beim Anregungsprozeß um einen $n_- \rightarrow \pi^*$ -Übergang im Gebiet von 300–400 nm handelt. Obwohl dieser $n_- \rightarrow \pi^*$ -Übergang wesentlich schwächer (ca. 100fach) ist als der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ($\epsilon \approx 10^4$ bis 10^5), ist jener für die Photoabspaltung von Stickstoff aus Azoalkanen günstiger. Diese günstige langwellige Anregung mit $n_- \rightarrow \pi^*$ -Charakter geht von der antisymmetrischen Kombination der „lone-pair“-Orbitale an den beiden Stickstoffatomen aus (Abb. 1). Die entsprechende $n_+ \rightarrow \pi^*$ -Anregung (von der symmetrischen Kombination aus) findet man bei bedeutend kürzeren Wellenlängen; sie kann bei höheren Energien als der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang liegen.

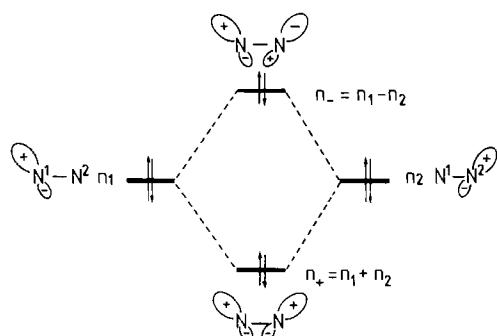


Abb. 1. Orbitaldiagramm für Azoalkane.

Die Singulettzustände des $n_- \rightarrow \pi^*$ -Übergangs haben Anregungsenergien E_S von ca. 70–90 kcal/mol; E_T der Triplettzustände beträgt ca. 50–60 kcal/mol. So kann eine Triplettsensibilisierung leicht und effektiv durch die üblichen Carbonylsensibilisatoren (Aceton, Benzophenon, Benzil usw.) erreicht werden.

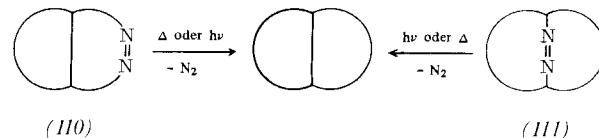
Die Quantenausbeuten Φ der Photoabspaltung von Stickstoff hängen stark von der Struktur des Azoalkans ab; sie reichen von 1 bis praktisch 0. In diesem Fall wird das Azoalkan als „stabil“ gegenüber der photolytischen Stickstoffabspaltung bezeichnet. Zum Beispiel spalten Azoalkane, deren N=N-Bindung Teil eines Fünfrings ist, leicht Stickstoff ab (Φ ca. 1), während Azoalkane, deren N=N-Bindung sich in einem sechsgliedrigen Ring befindet, unter diesen Bedingungen stabil sind (Φ ca. 0).

Die Wahl zwischen thermischer und photochemischer Stickstoffabspaltung hängt von der Struktur des Azoalkans ab. Dies soll nun an einigen repräsentativen Beispielen gezeigt werden, jedoch wollen wir uns hauptsächlich am synthetischen Nutzen und weniger an mechanistischen Aspekten orientieren. Aus dem Folgenden geht hervor, daß die Stickstoffabspaltung aus Azoalkanen ein guter Weg zur Erzeugung anellierter, überbrückter und spiroverknüpfter Verbindungen ist.

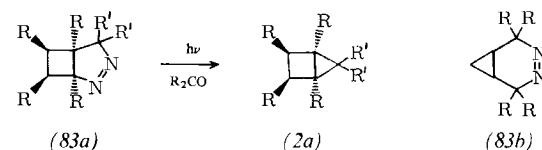
3.2. Cyclisierungen zu anellierten Ringen

3.2.1. Bicyclische Verbindungen

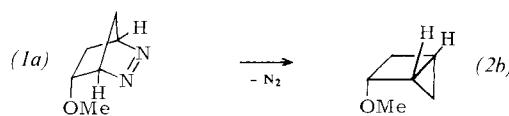
Zwei strukturell unterschiedliche Arten von Azoalkanen, die anellierten und die überbrückten Azobicycloalkane vom Typ (110) bzw. (111), wurden zur Synthese anellierter Bicycloalkane durch Stickstoffabspaltung herangezogen. Die Herstellung von Bicyclo[2.1.0]pentan (2) aus 2,3-Diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en (83a)^[82] in hoher



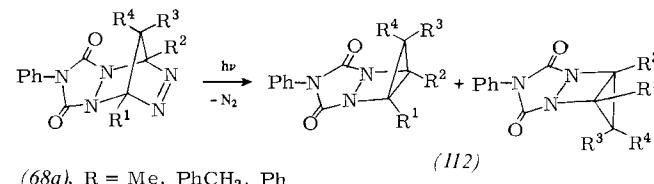
Ausbeute (50–100%) durch sensibilisierte photochemische Stickstoffabspaltung zu erhalten. Das isomere 3,4-Diazabicyclo[4.1.0]hept-3-en (83b) eliminiert in einem stereospezifischen konzentrierten Prozeß sehr leicht Stickstoff zu einem 1,4-Dien und ist deshalb keine geeignete Azovorstufe zur Bicyclisierung^[114]. Während die Stereochemie der Brückenkopf-C-Atome in (2a) bei Verwendung von (83a)^[115] als Edukt erhalten bleibt^[82], kann beim überbrückten [2.2.1]Azoalkan (1a) als Edukt je nach Reaktionsbedingungen doppelte Inversion überwiegen^[116].



Ausbeute (50–100%) durch sensibilisierte photochemische Stickstoffabspaltung zu erhalten. Das isomere 3,4-Diazabicyclo[4.1.0]hept-3-en (83b) eliminiert in einem stereospezifischen konzentrierten Prozeß sehr leicht Stickstoff zu einem 1,4-Dien und ist deshalb keine geeignete Azovorstufe zur Bicyclisierung^[114]. Während die Stereochemie der Brückenkopf-C-Atome in (2a) bei Verwendung von (83a)^[115] als Edukt erhalten bleibt^[82], kann beim überbrückten [2.2.1]Azoalkan (1a) als Edukt je nach Reaktionsbedingungen doppelte Inversion überwiegen^[116].



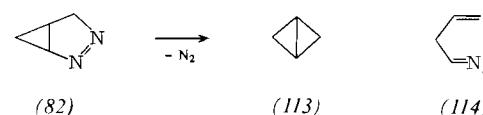
Auf ähnliche Weise wurde das Gemisch der Heterotricyclen (112) mit Bicyclo[2.1.0]pentan-Teilstruktur aus den Azoverbindungen (68) hergestellt^[166]. Das intermediäre Auf-



(68a), R = Me, PhCH₂, Ph

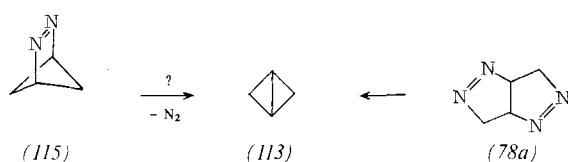
treten der 1,3-Diradikalvorstufe dieser Urazole (112) wurde durch ESR-Spektroskopie an Matrix-isoliertem Material bestätigt.

Substituierte Bicyclo[1.1.0]butane (113), Derivate des kleinsten und am meisten gespannten anellierten Bicyclus, ließen sich durch Stickstoffabspaltung aus den substituierten 2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-enen (82a) gewinnen^[81a, 116].



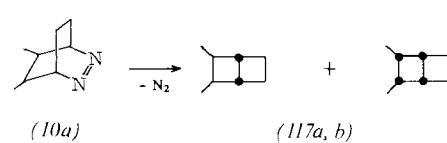
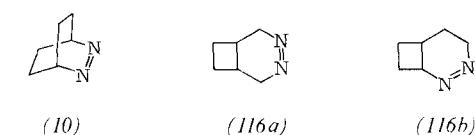
Die Ausbeuten an (113) betragen ca. 20–50%; Hauptprodukte sind isomere 1,3-Diene. Der Mechanismus dieser Stickstoffabspaltung ist kompliziert. Das Diazoalkan (114), das

durch Cycloreversion aus (82a) entsteht, ist nachweislich eine Vorstufe der Hauptprodukte^[81, 116, 117].



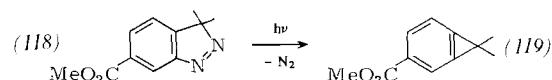
Der alternative Syntheseweg, ausgehend vom [2.1.1]Azoalkan (115), scheint noch nicht bekannt zu sein. Wahrscheinlich ist es sehr schwierig, das hochgespannte (115) zu synthetisieren. Jedoch reagiert das anellierte Bis(azoalkan) (78a) beim Erwärmen oder Belichten unter zweifacher Stickstoffabspaltung, die in 15–20% Ausbeute zu (113) führt^[77, 118]. Der Stickstoff tritt stufenweise aus; zuerst wird (82a) gebildet. Wiederum vermindert die Bildung der Diazoalkane (114) die Ausbeute an (113).

Zur Synthese von Bicyclo[2.2.0]hexanen (117) durch Stickstoffabspaltung könnten das [2.2.2]System (10) und die beiden [4.2.0]Isomere (116a) als mögliche Azovorstufen dienen. Obwohl die Stammverbindung (10) nur 1,5-Hexadien ergibt^[15a], d. h. das acyclische Produkt, führt das 5,6-Dime-

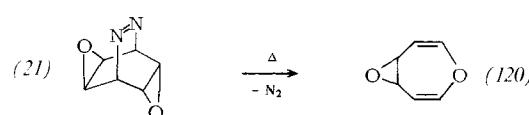


thyl-Derivat (10a) zu den gewünschten Bicyclo[2.2.0]hexanen (117)^[119]. Aus dem [4.2.0]Azoalkan (116a) wurden dagegen ausschließlich^[120] die 1,5-Hexadiene erhalten, und zwar durch einen stereospezifischen disrotatorischen Cycloreversionsprozeß unter anchimerer Beteiligung von Cyclobutan. Das Isomer (116b) scheint noch nicht als Vorstufe für (117) untersucht worden zu sein.

Die Anellierung von Cyclopropan an aromatische Ringe führt zu hochgespannten Verbindungen. Beispielsweise gelang die photochemische Stickstoffabspaltung aus dem Benzopyrazol (118) zum Benzocyclopropen (119)^[121].

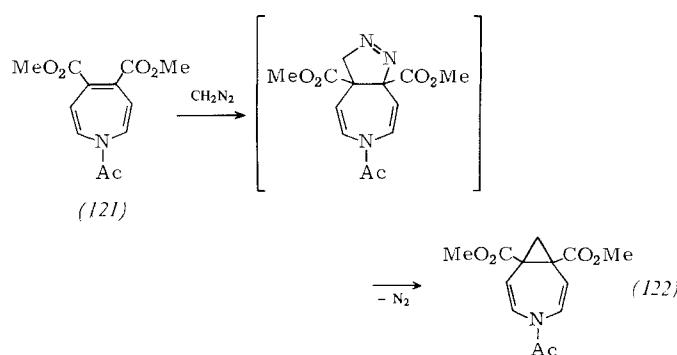


Auch der Ringschluß von Azoalkanen zu Heterobicyclen ist durchgeführt worden. Diese Methode eröffnet einen guten Zugang zu *syn*-Oxepin-oxiden (120)^[30, 122]. Die Anellie-



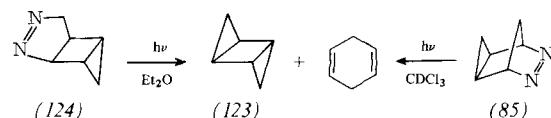
rung von Cyclopropan an einen Heterocyclus wird am Beispiel (21)→(122) demonstriert. Wahrscheinlich entsteht in-

termediär das Azoalkan, das leicht Stickstoff zum Produkt (122) abspaltet^[123].



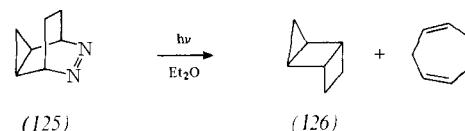
3.2.2. Polycyclische Verbindungen

Das kleinste tricyclische System anellierter Ringe, das durch Stickstoffabspaltung aus Azoalkanen hergestellt wurde, ist Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (123)^[84]. Aus dem anellierten Azotricyclus (124) wurde in ca. 10–15% Ausbeute der *anti*-

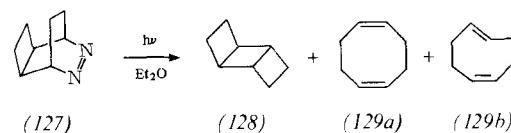


Tricyclus (123) neben wenig 1,4-Cyclohexadien erhalten. Ähnlich ergab die Photolyse des überbrückten Azotricyclus (85) in ca. 6% Ausbeute (123) und ca. 92% 1,4-Cyclohexadien^[124]. Letzteres ist bei der Thermolyse sowohl von (85) als auch von (124) das einzige Produkt^[84].

Analog ergab die Thermolyse des überbrückten Azotricyclus (125) nur 1,4-Cycloheptadien^[125], jedoch führte die photochemische Stickstoffabspaltung^[124] zu ca. 20% des anellierten *anti*-Tricyclus (126) und 60% 1,4-Cycloheptadien. Die

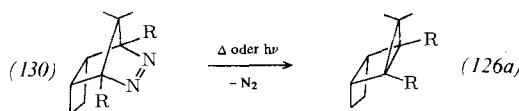


Bildung des Tricyclus (128) gelang aus dem Azoalkan (127)^[124]. Eine neuere Untersuchung^[126] ergab, daß sowohl bei der Photolyse als auch bei der Thermolyse wie erwartet als Hauptprodukt (1Z,5E)-1,5-Cyclooctadien (129b) entsteht, das sich thermisch in sein Z,Z-Isomer (129a) umlagert.

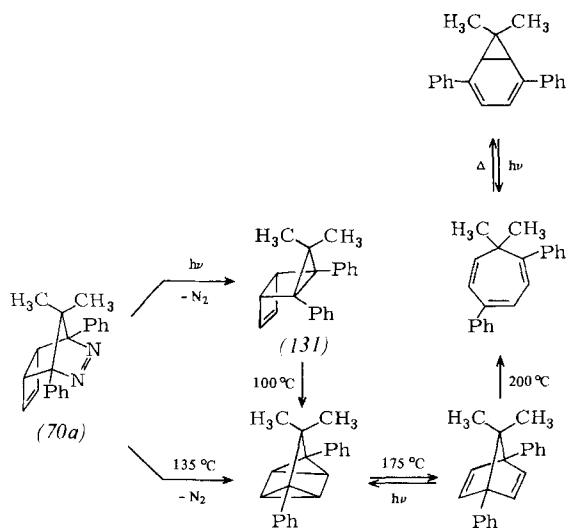


Es sei darauf hingewiesen, daß bei den drei Tricyclen (123), (126) und (128) die Ringe *anti*-ständig sind, obwohl in den Azovorstufen (85), (125) bzw. (127) der vorhandene und der zu bildende Ring *syn* zueinander angeordnet sind. Die Stickstoffabspaltung bei solchen *syn*-Azoalkanen scheint generell unter doppelter Inversion zu verlaufen. Weiterhin wird bei dieser sterischen Anordnung in den Edukten die Stickstoffabspaltung durch Nachbargruppenbeteiligung stark beschleunigt^[15, 51, 84, 127]. Diese konzertierte Elimination ergibt als Hauptprodukt das cyclische 1,4- bzw. 1,5-Dien.

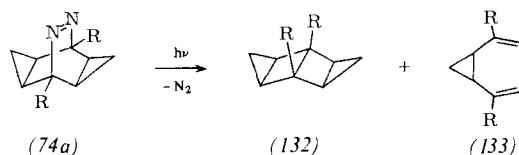
Im Gegensatz dazu führen beim überbrückten Azotricyclus (130), in dem die Azoegruppe und der Cyclobutanring *syn* zueinander stehen, die thermische (140°C in CHCl_3) und die photochemische Stickstoffabspaltung *quantitativ* zum erwarteten *anti*-Tricyclus (126a)^[68a]. Bei höheren Temperatu-



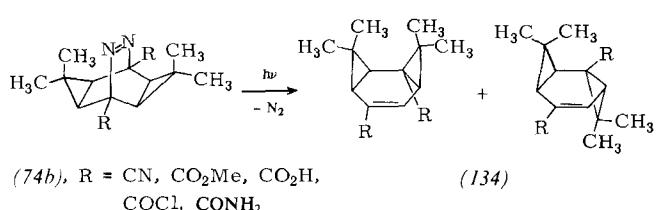
ren (ca. 200°C) zerfallen (130) und/oder (126a) in Ethylen und das entsprechende Cyclopentadien. Ähnlich photoeliminiert das Azoalkan (70a) quantitativ Stickstoff zum Tricyclus (131)^[68b]; thermisch werden jedoch, in Abhängigkeit von der



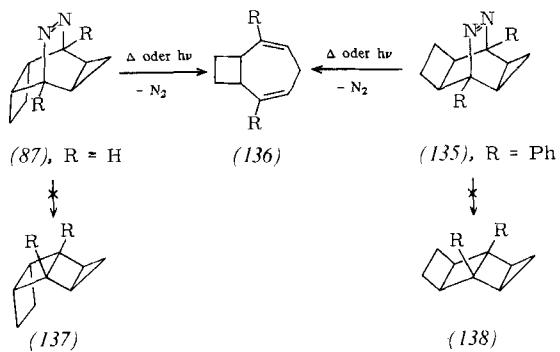
Temperatur, die Derivate der Isomeren Quadricyclan, Norbornadien oder Cycloheptatrien gebildet. Andere Derivate vom Typ (70) führen zu noch komplizierteren Produktgemischen^[68].



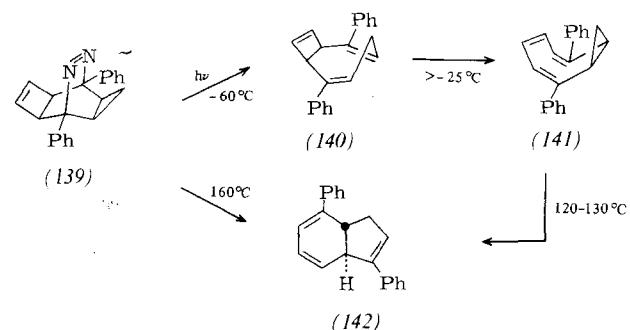
Vier anellierte Ringe enthält der Tetracyclus (132), der aus (74a) in Abhängigkeit von den Photolysebedingungen in 90% Ausbeute neben dem Homotropilden (133) entsteht^[72a,c]. Sind jedoch die Cyclopropanringe wie in (74b) disubstituiert, dann werden aus sterischen Gründen die Bis-homobenzoole (134) gebildet^[72d].



Die isomeren Azoverbindungen (87) und (135) ergeben beim Erwärmen oder Belichten das bicyclische Dien (136), jedoch nicht die erwarteten Tetracyclen (137) bzw.

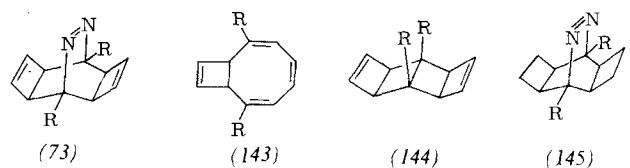


(138)^[85,128]. Das ungesättigte Analogon von (135), das Azoalkan (139), führt ebenfalls nicht zum entsprechenden Tetraacyclus^[128]. Stattdessen entsteht bei der Photolyse bei -60°C das Trien (140), das oberhalb -25°C zu (141) valenziisome-



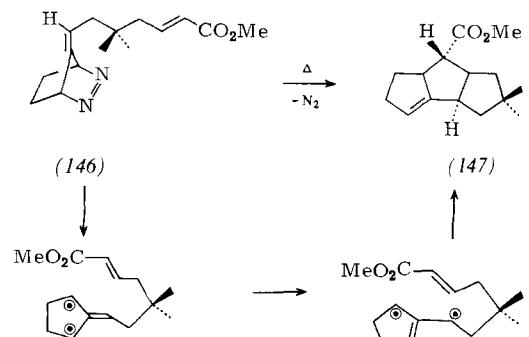
risiert. (141) lagert sich bei $120\text{--}130^{\circ}\text{C}$ in das 3a,7a-Dihydroinden (142) um, das auch bei der Thermolyse von (139) bei 160°C entsteht.

Die thermische und photochemische Stickstoffabspaltung aus dem Azoalkan (73), $\text{R} = \text{Ph}$, ergab ein kompliziertes Gemisch von Produkten, die durch das intermediäre Auftreten des Bicyclus (143), $\text{R} = \text{Ph}$, erklärt werden können^[129]. Jedoch zeigte eine neuere Untersuchung an (73), $\text{R} = \text{Me}$,



CO_2Me , Ph, daß der Tetracyclus (144) gebildet wird^[71]. Das gesättigte Analogon (145) ergibt nur das ringgeöffnete Produkt, d. h. das Analogon von (143)^[129].

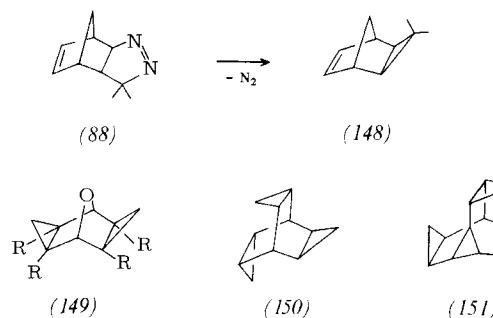
Kürzlich wurde eine interessante Cyclisierungsreaktion beschrieben, die auf einer intramolekularen Abfangreaktion



eines Trimethylenmethan-Diradikals beruht^[130]. Die thermische Abspaltung von Stickstoff führt zum Diradikal, das regio- und stereoselektiv den Ring zum tricyclischen Produkt (147) schließt.

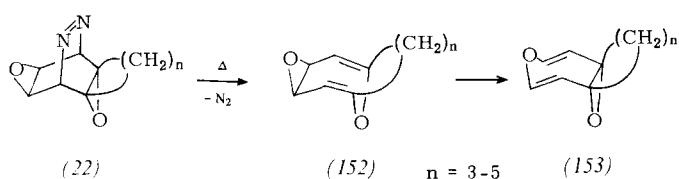
3.2.3. Überbrückte Verbindungen

Die folgenden Beispiele betreffen Cyclisierungen an Azo-Verbindungen, die schon überbrückte bicyclische Grundgerüste enthalten. So führt z. B. die Stickstoffabspaltung aus dem Azoalkan (88) zum Tricyclus (148)^[86]. Analog wurden die Polycyclen (149), (150) und (151) aus den Azoalkanen

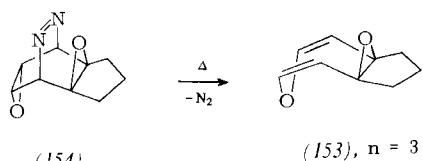


hergestellt, die durch Diazomethanaddition an 7-Oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien^[87], Homobarrelen bzw. Bullvalen^[131] erhalten werden.

Schließlich wurden – analog zur Synthese von *syn*-Oxepinioxid (120) – die überbrückten Oxepinoxide (152) und ihre Valenzisomere (153) aus den Azoalkanen (22) hergestellt^[34].



Im Fall von $n = 3,4$ überwiegt (152), im Fall von $n = 5$ jedoch (153). (153), $n = 3$, kann auch aus dem isomeren Azoalkan (154) erhalten werden. Demnach ist ein dreigliedriger Ring

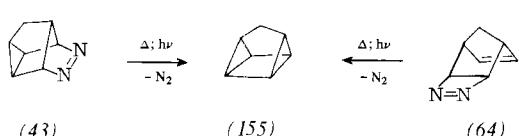


anti zum austretenden Stickstoff notwendig, um zum Oxe-

3.3 Cyclisierungen zu überbrückten Bicyclen

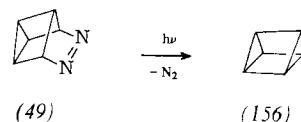
3.3.1. Käfigverbindungen

Die Synthese von Quadricyclan (155) durch Stickstoffabspaltung aus einem geeigneten Azoalkan war eines der ersten



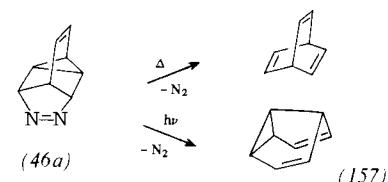
Beispiele, an dem der Ringschluß zu einem überbrückten bicyclischen System untersucht wurde. Zuerst berichtete Moriarty^[50b], daß die Käfigverbindung (43) bei der Thermolyse kein Quadricyclan, bei der Photolyse jedoch 35% Quadricyclan bildet. Allred und Johnson^[51] fanden, daß durch Thermolyse von (43) anstelle von (155) sein Valenzisomer Norbornadien entsteht. Turro et al.^[132] erhielten bei der Thermolyse von (43) ebenfalls kein Quadricyclan, bei der Photolyse war es aber das Hauptprodukt: Die triplettsensibilisierte Photolyse von (43) führt in 90% Ausbeute zu Quadricyclan. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß das Azoalkan (64) ebenfalls als gutes Quadricyclan-Edukt dienen kann. Während die Thermolyse von (64) nur ca. 5% Quadricyclan ergibt^[64], entstehen bei direkter oder triplettsensibilisierter Bestrahlung von (64) etwa 90% dieser gespannten Käfigverbindung^[132].

Ein anderes, oft untersuchtes Beispiel ist die Synthese von Prisman (156) aus der Azoverstufe (49)^[57]. Beim Erwärmen auf 130–150 °C bildet die Käfig-Azoverbindung (49) quantitativ Benzol anstelle des gewünschten Prismans^[133]. Bei Sin-



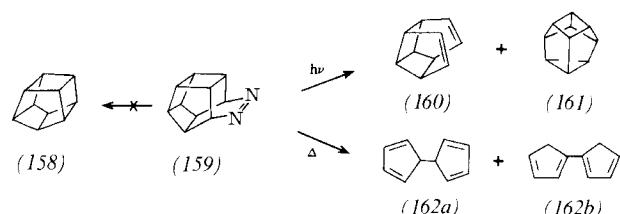
gulettanregung in einer Stickstoffatmosphäre entstehen ca. 10% Prismen neben 30% Benzol, 45% Dewarbenzol und 3% Benzvalen^[57a, 134]. Der triplettangeregte Prozeß führt zu Diazacyclooctatetraen (siehe Abschnitt 4).

Das Azoalkan (46a), das sich von Barrelen ableitet, führte weder bei der Thermolyse noch bei der Photolyse zu einer Quadricyclan-analogen Käfigverbindung^[52]. Beim Erwärmen auf 60–80 °C spaltet (46a) langsam Stickstoff ab und



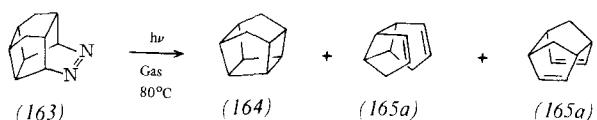
bildet quantitativ Barrelen, während die tripletsensibilisierte Photolyse quantitativ Semibullvalen (157) als Produkt einer Di- π -methanumlagerung von Barrelen ergibt. Bei direkter Bestrahlung bildet (46a) Barrelen (24%), Semibullvalen (73%) und Cyclooctatetraen (3%). Analoge Ergebnisse wurden auch bei den benzo- und naphthoanellierten Derivaten erhalten.

Die Synthese von Pentaprisman (158) wurde – erfolglos – durch Stickstoffabspaltung aus den Verbindungen (159) und (65b) versucht. Direkte Bestrahlung von (159) ergibt die Kohlenwasserstoffe (160) und (161) in 10 bzw. 12% Ausbeute^[135], während die Blitzthermolyse im Vakuum bei 430 °C zu den isomeren Dihydrofulvalenen (162a, b) führt. Ähnlich



erhält man aus dem Bis(azoalkan) (65b) das Dihydrofulvalen (162a)^[65b].

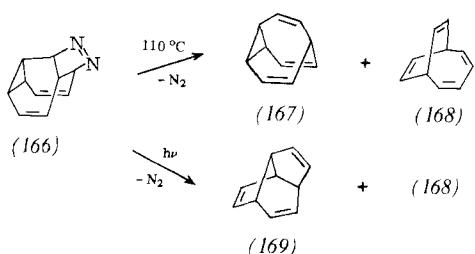
Andererseits fanden Turro et al.^[136], daß die „stabile“ Azo-Verbindung (163) die gewünschte Käfigverbindung (164) in 60% Ausbeute neben den isomeren Cyclopentadien-Dimeren (165a) (22%) und (165b) (5%) ergibt. Alle diese Beispiele zei-



gen, daß Ringschlußreaktionen durch Stickstoffabspaltung aus derartigen Azoverbindungen einen guten Zugang zu solchen komplizierten Käfigverbindungen eröffnen.

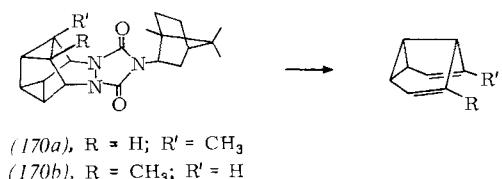
3.3.2. Moleküle mit fluktuierenden Bindungen

Das bekannteste Beispiel eines Moleküls mit fluktuiierenden Bindungen, Bullvalen (167), wurde aus dem Azoalkan (166) durch thermische Stickstoffabspaltung hergestellt [137].

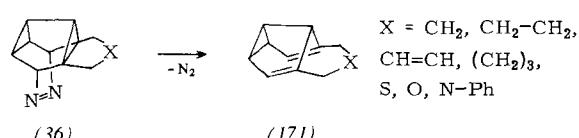


Bei 110 °C bildet sich Bullvalen in 46% Ausbeute neben dem Bicyclus (168) (53%). Die Photolyse ergibt anstelle von Bullvalen den Tricyclus (169) sowie (168).

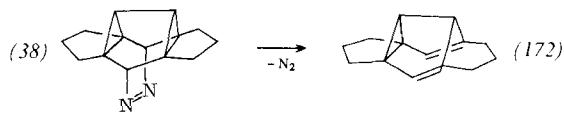
Die Synthese von Semibullvalen (157), die *Askani*^[42a], *Moriarty* et al.^[42b] und *Paquette*^[42c] gelang, verläuft im wesentlichen ebenso unter thermischer Stickstoffabspaltung aus 9,10-Diazasnouten (29a). *Paquette*^[42c] synthetisierte auf diesem Weg eine Vielzahl von 1(5)-, 2(4)- und 3-substituierten (CH_3 , C_6H_5 , CH_2OCH_3 , CH_2OH , F, CHO) Semibullvalenen.



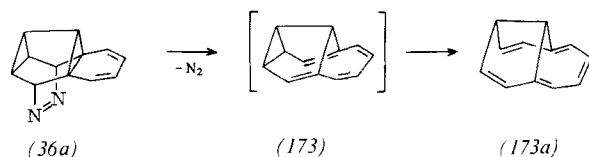
(157) aus den entsprechenden Derivaten von (29a)^[42d]. Von 2(4)-Methylsemibullvalen, hergestellt aus dem Urazol (170), sind kürzlich die absolute Konfiguration und die chiroptischen Eigenschaften bestimmt worden^[43c]. Weiterhin konnten viele überbrückte Semibullvalene (171) aus den entspre-



chenden überbrückten 9,10-Diazasnoutenen (36) hergestellt werden^[43]. Besonders interessant ist das zweifach überbrückte Semibullyvalen (172)^[44]. An diesen Semibullyvalenen konn-

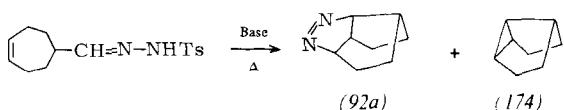


ten wesentliche Informationen über die Dynamik fluktuierender Bindungen erhalten werden. So existiert z. B. das interessante 2,8-(1,3-Butadienylen)überbrückte Semibullvalen (173), das durch Stickstoffabspaltung aus dem Azoalkan (36a) zugänglich ist^[138], ausschließlich als überbrücktes Penten-Valenzisomer (173a).

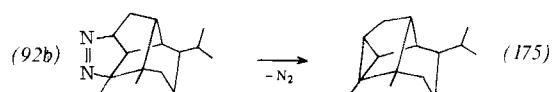


3.3.3. Verschiedene Systeme

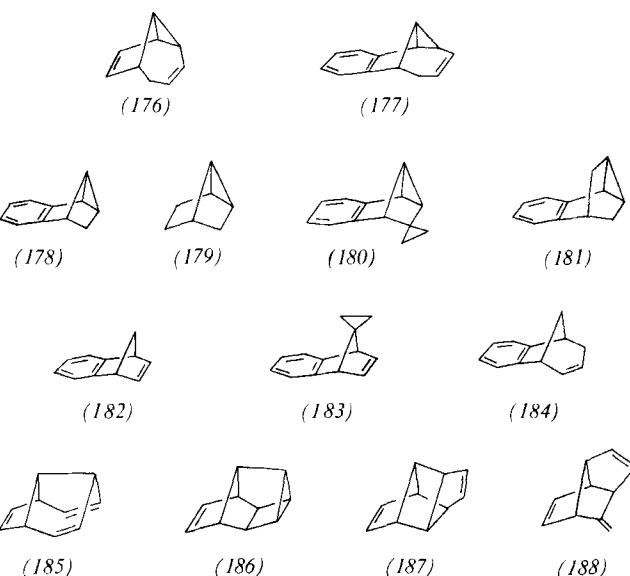
Zum Schluß sollen einige Stickstoffabspaltungen aus Azoalkanen zu synthetisch interessanten Verbindungen erwähnt werden, die jedoch keine Käfigverbindungen sind und keine fluktuierenden Bindungen enthalten. So wird Perhydrosemibullvalen (174) durch base-induzierten Zerfall eines Tosyl-



hydrazons erhalten. Zwischenstufe ist wahrscheinlich das Azoalkan (92a), das durch intramolekulare dipolare Cycloaddition des intermediären Diazoalkans entsteht^[91, 42d]. Ähnlich ergibt das Azoalkan (92b) bei photochemischer Stickstoffabspaltung den Tetracyclus (175)^[91b]. Außerdem wur-

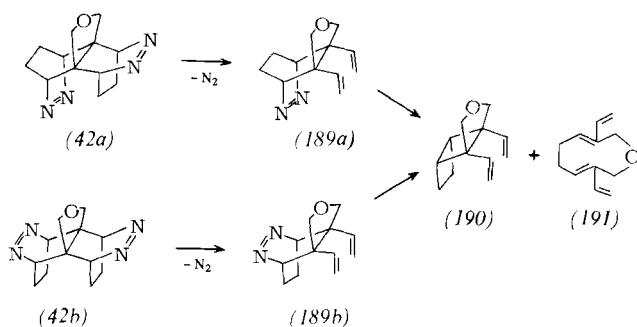


den das tricyclische Dien (176) und sein Benzoanalogon (177) aus den Azoalkanen (108)^[107] bzw. (109)^[108] synthet-



siert. Wir konnten zeigen^[139], daß die Azoverbindungen (53)–(56) bei thermischer oder photochemischer Stickstoffabspaltung die Verbindungen (178)–(181) mit Cyclopropan-Teilstruktur bilden. Es sei daran erinnert, daß diese Polycyclen, mit Ausnahme von (179), die Produkte der Di- π -methanumlagerung der polycyclischen Diene (182)–(184) sind^[140]. Tatsächlich werden bei der Thermolyse und Photolyse von (56) erhebliche Mengen an (184) (ca. 18–20%) gebildet; daraus können wertvolle Informationen über den Mechanismus der Di- π -methanumlagerung abgeleitet werden^[139].

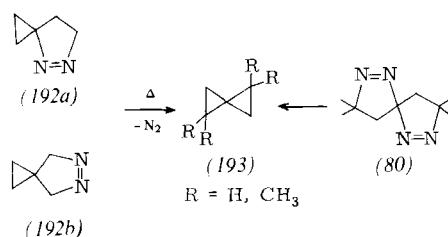
Ein ungewöhnliches Beispiel ist die photochemische Stickstoffabspaltung aus dem Azoalkan (16), die zu den Produkten (185)–(188) führt^[20]. Schließlich ergeben die Bis(azoalkane) (42a, b) bei kurzer Belichtung (20 min) die Monoazoalkane (189a) bzw. (189b), während bei längerer Bestrahlung (3.5 h) die stickstofffreien Produkte (190) und (191) entstehen^[48].



ne) (42a, b) bei kurzer Belichtung (20 min) die Monoazoalkane (189a) bzw. (189b), während bei längerer Bestrahlung (3.5 h) die stickstofffreien Produkte (190) und (191) entstehen^[48].

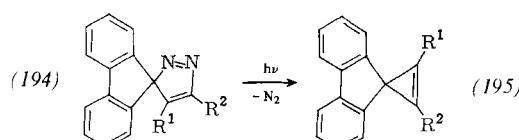
3.4. Cyclisierungen zu Spiroverbindungen

Über dieses Gebiet wurden kürzlich zwei ausgezeichnete Übersichtsarbeiten veröffentlicht, die eine über Spiroalkane im allgemeinen^[141] und die andere über spirokonjugierte Systeme^[142]. Aus diesem Grund soll jeder Fall nur durch ein Beispiel illustriert werden. So konnte das Spiropentan (193) auf zwei Wegen erhalten werden: 1) durch thermische oder photochemische Stickstoffabspaltung aus den isomeren Spiroazooalkanen (192a, b)^[143], 2) aus dem Bis(azoalkan) (80)^[79].



Das Monoazoalkan (192a) ist die Zwischenstufe bei der Stickstoffabspaltung aus (80). Dabei ist interessant, daß sich während der (unvollständigen) Photolyse von racemischem Edukt (80) mit circular polarisiertem langwelligem UV-Licht optisch aktives Material im Edukt anreichert^[79].

Die Stickstoffabspaltung aus dem Azoalkan (194) führt zum spirokonjugierten Produkt (195)^[144]. Eine Vielzahl sol-



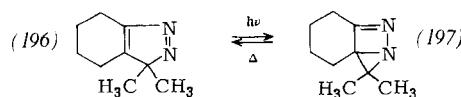
cher hochgespannter Verbindungen konnte auf diese Weise erhalten werden^[142].

4. Umwandlungen von Azoalkanen ohne Stickstoffabspaltung

Azoalkane spalten bei thermischer oder photochemischer Anregung nicht immer Stickstoff ab; stattdessen können Umlagerungen oder Retro-Diels-Alder-Reaktionen eintreten. Hier sollen nur Beispiele besprochen werden, die von Nutzen für die Synthese sein können.

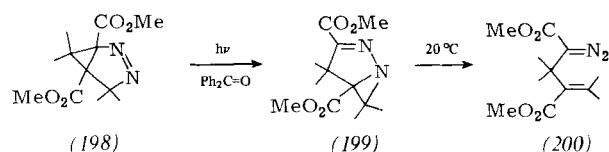
4.1. Umlagerungen

Closs et al.^[145] fanden vor einiger Zeit ein solches Beispiel bei der Photolyse des peralkylierten 3H-Pyrazols (196). Während bei der Photolyse von (196) in *n*-Pentan bei

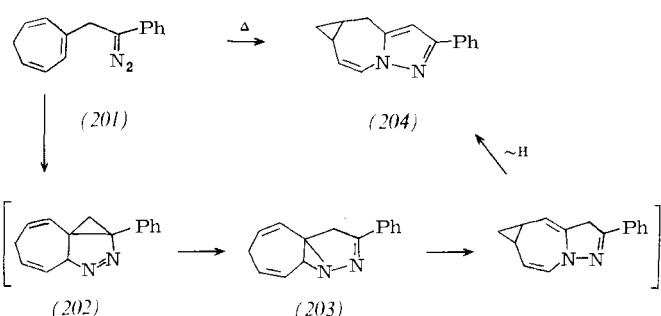


–60 °C unter Stickstoffabspaltung das erwartete Cyclopropen als Hauptprodukt entsteht, führt die Photoreaktion in Methanol bei –60 °C ausschließlich unter Umlagerung zum Valenzisomer (197). Das 1,2-Diazabicyclo[2.1.0]pent-2-en-Gerüst ist instabil und lagert sich beim Erwärmen wieder zu (196) um.

Ein verwandtes Beispiel ist die Benzophenon-sensibilisierte Photoumlagerung des Azoalkans (198) in das Aziridin-Derivat (199)^[118b]. Bei Raumtemperatur öffnet sich das ther-



misch labile (199) zum Diazo-Derivat (200). Für die thermische Umlagerung der Diazovertbindung (201) in (204) läßt sich eine analoge Isomerisierung [(202)→(203)] formulieren; die Reaktion scheint jedoch einen anderen Weg zu bevorzugen^[146].

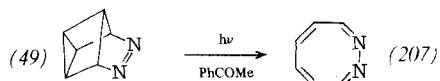


Kürzlich konnten wir ähnliche Umlagerungen an den überbrückten Azoalkanen (53) und (55) beobachten. Während sich bei direkter Photolyse die erwarteten Polycyclen (178) bzw. (180) bilden, führt die Benzophenon-sensibilisierte Bestrahlung quantitativ zu den stabilen und isolierbaren Aziridinen (205) bzw. (206)^[139]. Diese Umlagerung der Azo-

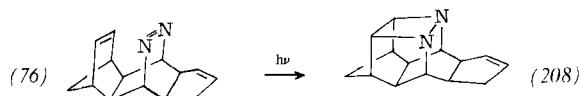
alkane scheint demnach eine allgemeine Reaktion zu sein und synthetischen Wert zu haben, da solche Aziridine nur schwer mit klassischen Methoden zu erhalten sein dürften.



Eine interessante und unerwartete Umlagerung wurde beim Versuch der Stickstoffabspaltung aus dem Azoalkan (49) beobachtet. Direkte Bestrahlung von (49) führt in niedriger Ausbeute zum erwarteten Prismen (156)^[134a]; Hauptprodukt – insbesondere der Acetophenon-sensibilisierten Photoreaktion – ist jedoch 1,2-Diazo-2,4,6,8-cyclooctatetraen (207).

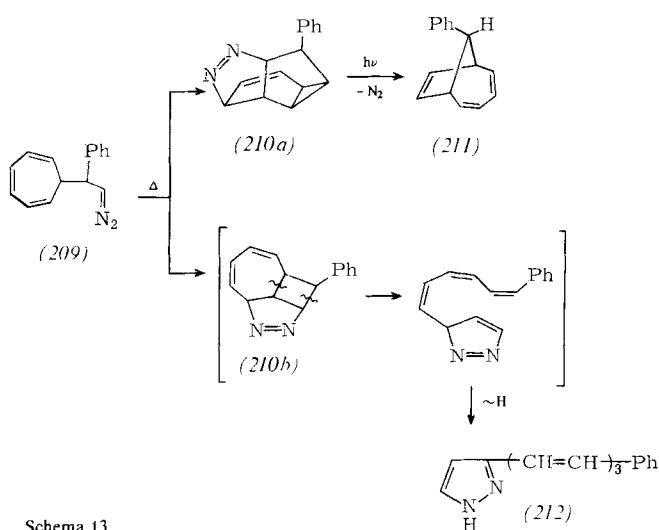


(207)^[134] (ca. 67%). Ebenfalls sehr überraschend war die intramolekulare Cycloaddition der N=N-Doppelbindung an die gegenüberliegende C=C-Doppelbindung im Azoalkan (76) zur Käfigverbindung (208)^[74]. Dieses Beispiel scheint einzigartig zu sein!



4.2. Cycloreversionen

Eines der ersten Beispiele für Cycloreversionen bei Diazo- und Azoverbindungen zeigt Schema 13^[147]. Das Azoalkan

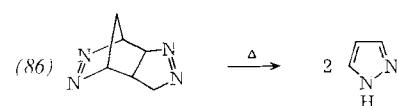


Schema 13

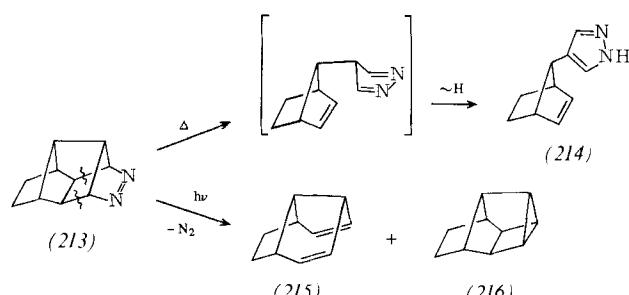
(209), das durch thermische Zersetzung seiner Tosylhydrazonvorstufe erzeugt wird, gibt beim Erhitzen das Azoalkan (210a) und das Pyrazol (212). Die unerwartete Bildung von (212) wird durch [2+2]-Cycloreversion des intermediären (210b) und folgende 1,3-H-Verschiebung erklärt. Das Azoalkan (210a) bildet bei photochemischer Stickstoffabspaltung das Bicyclotrien (211).

Analog der thermischen Cycloreversion von dimerem Cyclopentadien zerfällt das Bis(azoalkan) (86) in zwei Moleküle

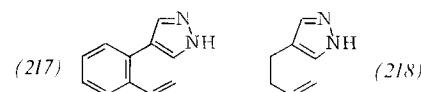
Pyrazol. Die intermediären 3H- und 4H-Pyrazole isomerisieren zum stabileren 1H-Tautomer^[148].



Eine ähnliche [4+2]-Cycloreversion beobachteten Paquette et al.^[149a] bei der Pyrolyse des Azoalkans (213) bei 370 °C, die quantitativ zum Pyrazol (214) führt. Wiederum wird das stabilere Tautomer durch 1,3-H-Verschiebung gebildet. Im



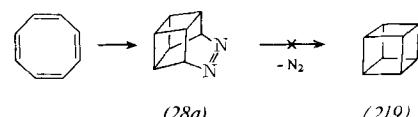
Gegensatz dazu entstehen durch Photolyse von (213) die Kohlenwasserstoffe (215) und (216)^[149b]. Kürzlich haben wir beobachtet^[139], daß die Azoalkane (53) und (54) bei der Blitzthermolyse im Vakuum bei ca. 400 °C in analoger Weise unter [4+2]-Cycloreversion quantitativ zu den Pyrazolen (217) bzw. (218) reagieren.



5. Stabile Azoalkane

Weitauß die meisten Azoalkane spalten bei thermischer oder photochemischer Anregung Stickstoff ab; nur wenige wandeln sich ohne Verlust des Stickstoffs um. Beide Gruppen haben synthetischen Nutzen. Höchst enttäuschend ist dagegen die dritte Gruppe, nämlich „stabile“ („reluctant“) Azoalkane, die gegenüber der Stickstoffabspaltung, insbesondere der photochemisch induzierten, inert sind. „Stabil“ soll in diesem Zusammenhang heißen, daß die Quantenausbeuten für die Stickstoffabspaltung 5% oder weniger betragen^[150]. So kann eine elegante Reaktionsfolge im entscheidenden letzten Schritt daran scheitern, daß sich die noch fehlende C–C-Bindung nicht knüpfen läßt, weil das Azoalkan keinen Stickstoff eliminiert.

Ein frühes klassisches Beispiel ist der Versuch, Cuban (219) aus Cyclooctatetraen über Diazabasketen (28a) zu erzeugen. Längere Bestrahlung führte lediglich zu wenig Cy-



clooctatetraen, während die Blitzthermolyse Diazacyclooctatetraen ergibt^[151]. Andere stabile Azoverbindungen sind in Schema 14 zusammengestellt^[150]. Als gemeinsames Strukturelement haben diese stabilen Azoalkane die Azobindung in

einem sechsgliedrigen Ring. 3,3,6,6-Tetramethyl-1,2-diaza-1-cyclohexen (107) ist das einfachste System mit diesem Strukturmerkmal und damit eine stabile Azoverbindung^[152].



Schema 14

In letzter Zeit wurden viele mechanistische Studien durchgeführt, um zu klären, warum solche Azoalkane nur schwer Stickstoff abspalten, und in der Hoffnung zu vermeiden, daß eine Synthesefolge im letzten kritischen Schritt scheitert. In einigen Fällen war es möglich, die Stickstoffabspaltung zu erzwingen. So wird der Stickstoff in (10) etwa 25mal schneller eliminiert^[15a], wenn am α -C-Atom zur Azogruppe Substituenten wie Cyan, Vinyl usw. eingeführt werden, die die Radikalzentren stabilisieren, oder wenn die Spannung im Ring mit der Azogruppe durch Cyclopropan-Anellierung erhöht wird. Eine andere Möglichkeit bietet die Photolyse in der Gasphase bei erhöhten Temperaturen; ein Beispiel ist die Umsetzung von (163)^[136].

Elektronisch angeregte stabile Azoverbindungen benötigen für die Stickstoffabspaltung eine Aktivierungsenergie von ca. 2–10 kcal/mol. Demnach ist die Stickstoffabspaltung nicht mehr der energieärmste Reaktionsweg, und photophysikalische oder photochemische Energieabgabe, z. B. Fluoreszenz^[136, 150] bzw. *cis-trans*-Isomerisierung^[152], können zu Konkurrenzreaktionen werden.

Vor kurzem wurde gezeigt^[153], daß die stabilen Azoalkane (10), (28a) und (107) unter Belichtung bei 185 nm glatt Stickstoff abspalten. Während aus (10) und (107) die erwarteten Kohlenwasserstoffe entstanden, gab (28a) in guter Ausbeute Cyclooctatetraen. In diesem Fall muß noch geprüft werden, ob Cuban als Zwischenstufe auftritt. Die stark verbesserte Photoeliminierung könnte auf n_+, π^* - oder π, π^* -Anregung des stabilen Azoalkans zurückzuführen sein^[154]. Es scheint jedoch noch weiterer mechanistischer Untersuchungen zu bedürfen, um das Problem der Stabilität soweit zu verstehen, daß es bei der Synthese ungewöhnlicher organischer Verbindungen umgangen werden kann.

Unsere Arbeiten auf diesem Gebiet wurden vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society (11022-ACI), der National Science Foundation (CHE-78-12621) und den National Institutes of Health (GM-00141-05 und RR-8102-07) unterstützt.

Eingegangen am 1. Februar 1980 [A 335]

- [1] a) Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart; b) siehe [1a], Vol. IV/3 und IV/4 (1971); Vol. IV/5a und IV/5b (1975); c) J. F. Liebman, A. Greenberg, *Chem. Rev.* 76, 311 (1976).
- [2] R. Criegee, A. Rimmelin, *Chem. Ber.* 90, 414 (1957).
- [3] a) H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* 89, 876 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 835 (1977); b) S. Patai: *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*. Vol. I und II. Wiley, London 1975; c) V. Zanker in [1a], Vol. IV/5a (1975), S. 546ff.; d) W. Rundel in [1a], Vol. IV/5b (1975), S. 1131ff.; e) E. Müller in [1a], Vol. X/2 (1967), S. 127ff.; f) P. S. Engel, *Chem. Rev.* 80, 90 (1980).
- [4] O. Diels, J. H. Blom, W. Kott, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 443, 242 (1925).
- [5] B. T. Gillis in J. Hamer: *1,4-Cycloaddition Reactions in Heterocyclic Systems*. Academic Press, New York 1967.

- [6] S. Masamune, N. Nakamura, J. Spadaro, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 918 (1975).
- [7] a) D. Mackay, C. W. Pilger, L. L. Wong, *J. Org. Chem.* 38, 2043 (1973); b) R. D. Little, G. L. Carroll, *ibid.* 44, 4720 (1979).
- [8] R. D. Little, M. G. Venegas, *J. Org. Chem.* 43, 2921 (1978).
- [9] a) M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 315; b) T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *ibid.* 1978, 874.
- [10] a) R. C. Cookson, S. S. H. Gilani, I. D. R. Stevens, *Tetrahedron Lett.* 1962, 615; b) J. C. Stickler, W. H. Pirkle, *J. Org. Chem.* 31, 3444 (1966); c) R. C. Cookson, S. S. Gupta, I. D. R. Stevens, C. T. Watts, *Org. Syn.* 51, 121 (1971); d) J. A. Moore, R. Ruth, R. Sorace, *J. Org. Chem.* 39, 3799 (1974); e) M. Lora-Tamayo, *Commentarii Pontifici Acad. Sci.* 2, 8 (1975); f) H. Wamhoff, K. Wald, *Org. Prep. Proced. Int.* 7, 251 (1975).
- [11] M. E. Burrage, R. C. Cookson, S. S. Gupta, I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1975, 1325.
- [12] a) E. J. Corey, B. B. Snider, *J. Org. Chem.* 38, 3632 (1973); b) J. W. Mojé, P. Beck, *ibid.* 39, 2951 (1974).
- [13] a) M. G. de Ameixa, M. Lora-Tamayo, J. L. Soto, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2407; b) J. E. Herweh, R. M. Fantazier, *ibid.* 1973, 2101.
- [14] a) R. Stollé, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45, 273 (1912); b) *ibid.* 46, 260 (1913).
- [15] a) S. G. Cohen, R. Zand, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 586 (1962); b) E. L. Allred, J. C. Hinshaw, *Chem. Commun.* 1969, 1021; c) M. Martin, W. R. Roth, *Chem. Ber.* 102, 811 (1969).
- [16] M. L. Heyman, J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2859.
- [17] T. J. Levek, E. F. Kiefer, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1875 (1976).
- [18] R. M. Pagni, C. R. Watson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2291 (1974).
- [19] a) J. A. Berson, R. F. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3658 (1972); b) R. Askani, *Chem. Ber.* 102, 3304 (1969).
- [20] M. J. Wyvatt, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2433.
- [21] W. Adam, I. Erden, O. Cox, *J. Org. Chem.* 44, 861 (1979).
- [22] a) R. Askani, M. Wieduwilt, *Tetrahedron Lett.* 1979, 925; b) U. Moedhammer, H. Hopf, *Angew. Chem.* 87, 492 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 501 (1975).
- [23] W. Ried, S.-H. Lim, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 129.
- [24] P. L. Watson, R. N. Warrener, *Aust. J. Chem.* 26, 1725 (1973).
- [25] E. E. Knaus, F. M. Pasutto, C. S. Giam, *J. Heterocycl. Chem.* 11, 843 (1974).
- [26] Y. Kashman, O. Averbouch, *Tetrahedron* 31, 53 (1975).
- [27] T. Tsuchiya, V. Snieckus, *Can. J. Chem.* 53, 519 (1975).
- [28] a) M. P. Schneider, M. Schnaitmann, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 254 (1979); b) M. Oda, N. Morita, T. Asao, *Tetrahedron Lett.* 1980, 471.
- [29] J. M. Cinnamon, K. Weiss, *J. Org. Chem.* 26, 2644 (1961).
- [30] R. C. Cookson, S. S. H. Gilani, I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1905.
- [31] W. Adam, M. Balci, B. Pietrzak, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6285 (1979).
- [32] a) T. Sasaki, K. Kanematsu, K. Hayakawa, *Chem. Commun.* 1970, 82; b) *J. Chem. Soc. C* 1971, 2142; c) W. S. Murphy, J. P. McCarthy, *Chem. Commun.* 1970, 1129.
- [33] a) W. H. Rastetter, J. Am. Chem. Soc. 98, 6350 (1976); b) D. D. Haas, W. H. Rastetter, *ibid.* 98, 6353 (1976).
- [34] W. H. Rastetter, T. J. Richard, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3893 (1979).
- [35] E. Vogel, E. Schmidbauer, H. J. Altenbach, *Angew. Chem.* 86, 818 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 736 (1974).
- [36] G. Kiehl, J. Streith, G. Taurand, *Tetrahedron* 30, 2851 (1974).
- [37] a) A. G. Anastassiou, R. P. Cellura, *Chem. Commun.* 1970, 484; b) *Tetrahedron Lett.* 1970, 911; c) A. G. Anastassiou, R. P. Cellura, J. M. Spence, S. W. Eachus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 325.
- [38] G. Schröder: *Cyclooctatetraene*. Verlag Chemie, Weinheim 1965, S. 51.
- [39] a) A. B. Evnin, R. D. Miller, G. R. Evans, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5863; b) H. Isaksen, J. P. Snyder, *ibid.* 1977, 889; c) R. Askani, M. Wieduwilt, *Chem. Ber.* 109, 1887 (1976).
- [40] a) H. Olsen, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 285 (1978); b) E. A. Wildi, B. K. Carpenter, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2469.
- [41] a) D. G. Farnum, J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3861; b) R. J. Boyd, J.-C. G. Bünzli, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2398 (1976); c) H. Olsen, J. P. Snyder, *ibid.* 99, 1524 (1977).
- [42] a) R. Askani, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3349; b) R. M. Moriarty, C.-L. Yeh, N. Ishibi, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3085 (1971); c) L. A. Paquette, *ibid.* 92, 5765 (1970); d) R. Askani, I. Gurang, W. Schwertfeger, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1315; e) L. A. Paquette, D. R. James, G. H. Birnberg, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7454 (1974); f) D. R. James, G. H. Birnberg, L. A. Paquette, *ibid.* 96, 7465 (1974).
- [43] a) R. E. Wingard, Jr., R. K. Russell, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7474 (1974); R. K. Russell, R. E. Wingard, Jr., L. A. Paquette, *ibid.* 96, 7483 (1974); b) L. A. Paquette, R. K. Russell, R. L. Burson, *ibid.* 97, 6124 (1975); c) L. A. Paquette, R. F. Doehner, Jr., J. A. Jenkins, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 1188 (1980).
- [44] E. Chamot, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* 43, 4527 (1978).
- [45] a) J. M. Gardlik, L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3597; b) J. A. Jenkins, R. F. Doehner, Jr., L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2131 (1980); c) L. A. Paquette, R. F. Doehner, Jr., J. A. Jenkins, J. F. Blount, *ibid.* 102, 1188 (1980); d) R. Askani, W. Schwertfeger, *Chem. Ber.* 110, 3046 (1977).

- [46] L. A. Paquette, A. R. Browne, E. Chamot, *Angew. Chem.* 91, 581 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 546 (1979).
- [47] E. Vogel, H. V. Runzheimer, F. Hogrefe, B. Baasner, J. Lex, *Angew. Chem.* 89, 909 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 871 (1977).
- [48] M. Korat, D. Ginsburg, *Tetrahedron* 29, 2373 (1973).
- [49] a) R. Gleiter, D. Ginsburg, *Pure Appl. Chem.* 51, 1301 (1979); b) P. Ashkenazi, J. Oliker, D. Ginsburg, *Tetrahedron* 34, 2171 (1978); c) P. Ashkenazi, E. Vogel, D. Ginsburg, *ibid.* 34, 2167 (1978); d) J. Kalo, D. Ginsburg, *ibid.* 34, 2155 (1978); e) J. Kalo, D. Ginsburg, J. J. Bloomfield, *ibid.* 34, 2153 (1978); f) J. Kalo, E. Vogel, D. Ginsburg, *ibid.* 33, 1183 (1977); g) J. Kalo, D. Ginsburg, E. Vogel, *ibid.* 33, 1177 (1977); h) C. Amith, D. Ginsburg, *ibid.* 30, 3415 (1974); i) P. Ashkenazi, D. Ginsburg, E. Vogel, *ibid.* 33, 1169 (1977); j) D. Ginsburg, *Acc. Chem. Res.* 7, 286 (1974).
- [50] a) S. J. Cristol, E. L. Allred, D. L. Wetzel, *J. Org. Chem.* 27, 4058 (1962); b) R. M. Moriarty, *ibid.* 28, 2385 (1963); c) B. T. Gillis, J. D. Hagarty, *ibid.* 32, 330 (1967).
- [51] E. L. Allred, A. L. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1300 (1971).
- [52] H. E. Zimmerman, R. J. Boettcher, N. E. Buehler, G. E. Keck, M. G. Steinmetz, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7680 (1976).
- [53] a) Y. C. Toong, W. T. Borden, A. Gold, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1549; b) R. Aszkenasy, R. Kirsten, B. Dugall, *ibid.* 1976, 3891.
- [54] a) E. Koerner von Gustorf, D. V. White, B. H. Kim, J. Leitich, *J. Org. Chem.* 35, 1155 (1970); b) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 84, 306 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 324 (1972); c) R. B. Wagener, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* 38, 3070 (1973); d) J. H. Hall, M. Wojciechowska, *ibid.* 44, 38 (1979).
- [55] a) D. J. Pasto, A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2562 (1971); b) D. J. Pasto, F. T. A. Chen, *Tetrahedron Lett.* 1973, 713; c) D. J. Pasto, D. Wampfler, *ibid.* 1974, 1933.
- [56] a) D. J. Pasto, J. K. Borchardt, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6220, 6937, 6944 (1974); b) D. J. Pasto, *ibid.* 101, 37 (1979).
- [57] a) T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2738 (1973); b) B. M. Trost, R. M. Cory, P. H. Scudder, H. B. Neubold, *ibid.* 95, 7813 (1973).
- [58] A. R. Browne, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* 43, 4522 (1978).
- [59] H. Hogeveen, L. Zwart, *J. Org. Chem.* 44, 1365 (1979).
- [60] W. Adam, O. De Lucchi, I. Erden, *Angew. Chem.* 91, 512 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 468 (1979).
- [61] a) W. Adam, O. De Lucchi, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4367; b) W. Adam, O. De Lucchi, I. Erden, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4806 (1980).
- [62] T. Sasaki, K. Kanematsu, M. Uchide, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4855.
- [63] W. R. Roth, M. Martin, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4695.
- [64] N. Rieber, J. Alberts, J. A. Lipsky, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5668 (1969).
- [65] a) K. W. Shen, *Chem. Commun.* 1971, 391; b) *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3064 (1971).
- [66] P. F. Wiley in: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Vol. 33. Wiley, New York 1978, S. 1073 ff.
- [67] a) A. B. Evinin, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5330 (1968); b) D. R. Arnold, A. B. Evinin, P. H. Kasai, *ibid.* 91, 784 (1969); c) A. B. Evinin, D. R. Arnold, L. A. Karnischky, E. Strom, *ibid.* 92, 6218 (1970); d) W. R. Dolbier, W. D. Lochle, W. M. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 867.
- [68] a) L. A. Paquette, L. M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4922 (1971); b) *ibid.* 93, 5128 (1971); c) *J. Org. Chem.* 39, 461 (1974).
- [69] a) R. A. Carboni, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 4342 (1959); b) J. Sauer, *Angew. Chem.* 78, 233 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 211 (1966).
- [70] M. Christl, H.-J. Lüddecke, A.-N. Neppel, G. Freitag, *Chem. Ber.* 110, 3745 (1977).
- [71] H. D. Martin, M. Hekman, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1183.
- [72] a) H. D. Fühlhuber, G. Goussetis, T. Troll, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3903; b) D. Dylllick-Brenzinger, J. F. M. Oth, H. D. Fühlhuber, G. Goussetis, T. Troll, J. Sauer, *ibid.* 1978, 3907; c) G. Goussetis, J. Sauer, *ibid.* 1979, 1295; d) H. D. Fühlhuber, G. Goussetis, J. Sauer, *ibid.* 1979, 1299.
- [73] a) J. A. Elix, W. S. Wilson, R. N. Warrener, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1837; b) U. Göckel, U. Hartmannsgruber, A. Steigl, J. Sauer, *ibid.* 1980, 595, 599; c) L. M. Maddox, J. C. Martin, J. M. Muchowski, H. J. Lindner, *ibid.* 1980, 7.
- [74] W. Berning, S. Hüning, *Angew. Chem.* 89, 825 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 777 (1977).
- [75] a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 565 (1963); b) G. W. Cowell, A. Ledwith, Q. Rev. Chem. Soc. 24, 119 (1970); c) A. Padwa, *Angew. Chem.* 88, 131 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 123 (1976); d) D. Wendisch in [1a], Vol. IV/3 (1971), S. 42ff.
- [76] E. Lüddecke, H. Rau, H. Dürr, H. Schmitz, *Tetrahedron* 33, 2677 (1977).
- [77] a) M. Franck-Neumann, D. Martina, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1767; b) M. Franck-Neumann, C. Dietrich-Buchecker, *ibid.* 1980, 671.
- [78] R. J. Crawford, D. M. Cameron, H. Tokunaga, *Can. J. Chem.* 52, 4025 (1974).
- [79] M. Schneider, O. Schuster, H. Rau, *Chem. Ber.* 110, 2180 (1977).
- [80] a) R. J. Crawford, M. Ohno, *Can. J. Chem.* 52, 3134 (1974); b) M. Schneider, *Angew. Chem.* 87, 717 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 707 (1975).
- [81] a) P. G. Gassman, W. T. Greenlee, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 980 (1973); b) M. Franck-Neumann, C. Buchecker, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2659.
- [82] a) M. Franck-Neumann, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2979; b) D. H. White, P. B. Condit, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1348 (1972); c) R. A. Keppel, R. G. Bergman, *ibid.* 94, 1350 (1972).
- [83] M. Schneider, J. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1995.
- [84] a) E. L. Allred, J. C. Hinshaw, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6885 (1968); b) E. L. Allred, J. C. Hinshaw, *ibid.* 91, 3382 (1969).
- [85] E. L. Allred, K. J. Voorhees, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 620 (1973).
- [86] C. Dietrich-Buchecker, D. Martina, M. Franck-Neumann, *J. Chem. Res. S* 1978, 78.
- [87] H. D. Martin, *Chem. Ber.* 107, 1403 (1974).
- [88] R. H. Shapiro, *Org. React.* 23, 405 (1976).
- [89] W. Kirmse, D. Grassmann, *Chem. Ber.* 99, 1746 (1966).
- [90] a) R. M. Wilson, J. W. Rekers, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4005 (1979); b) R. M. Wilson, J. W. Rekers, A. B. Packard, R. C. Elder, *ibid.* 102, 1633 (1980); c) A. Padwa, H. Ku, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4425; d) *ibid.* 1980, 1009.
- [91] a) M. Schwarz, A. Besold, E. R. Nelson, *J. Org. Chem.* 30, 2425 (1965); b) E. Piers, P. W. Britton, R. J. Kezire, R. D. Smillie, *Can. J. Chem.* 49, 2623 (1971).
- [92] D. H. Barton, F. S. Guziec, Jr., I. Shahak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1974, 1794.
- [93] F. Cordt, R. M. Frank, D. Lenoir, *Tetrahedron Lett.* 1979, 505.
- [94] A. Krebs, W. Rüger, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1305.
- [95] a) H. Stetter, H. Spangenberger, *Chem. Ber.* 91, 1982 (1958); b) L. A. Capino, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2144 (1963); c) E. Schmitz, R. Ohme, *Chem. Ber.* 95, 2012 (1962).
- [96] R. J. Crawford, H. Tokunaga, *Can. J. Chem.* 52, 4033 (1974).
- [97] a) R. J. Crawford, D. M. Cameron, H. Tokunaga, *Can. J. Chem.* 52, 4025 (1974); b) R. J. Crawford, H. Tokunaga, L. M. H. C. Schrijver, T. C. Goddard, T. Nakashima, *ibid.* 56, 992 (1978).
- [98] W. Duismann, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 111, 596 (1978).
- [99] a) G. Maier, *Chem. Ber.* 99, 1232 (1966); b) G. Maier, F. Seidler, *ibid.* 99, 1235 (1966); c) G. Maier, U. Heep, M. Wiessler, M. Strasser, *ibid.* 102, 1928 (1969).
- [100] a) W. R. Dolbier, Jr., K. Matsui, L. McCullagh, K. E. Anapole, *J. Org. Chem.* 44, 2842 (1979); b) N. R. Dolbier, Jr., K. E. Anapole, L. McCullagh, K. Matsui, J. M. Riemann, D. Rolison, *ibid.* 44, 2845 (1979).
- [101] A. P. Schaap, G. Falter, *J. Org. Chem.* 38, 3061 (1973).
- [102] P. Singh, D. G. Boocock, E. F. Ullman, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3935.
- [103] F. D. Greene, K. E. Gilbert, *J. Org. Chem.* 40, 1409 (1975).
- [104] J. P. Snyder, M. L. Heyman, E. N. Suciu, *J. Org. Chem.* 40, 1395 (1975).
- [105] P. Singh, *J. Org. Chem.* 40, 1405 (1975).
- [106] S. F. Nelsen, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 137 (1966).
- [107] a) T. V. Rajan Babu, D. C. Sanders, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6449 (1977); b) J. B. Press, H. Shechter, *J. Org. Chem.* 40, 2446 (1975).
- [108] M. Kato, T. Chikamoto, T. Miwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 1082 (1977).
- [109] a) J. Font, M. Torres, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Org. Chem.* 43, 2487 (1978); b) A. Krantz, J. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4842 (1977).
- [110] a) H. Meier, J. Menzel, *Chem. Commun.* 1971, 1059; b) J. Lalezari, A. Shafee, M. Yalpani, *J. Heterocycl. Chem.* 9, 1411 (1972).
- [111] G. Seybold, *Angew. Chem.* 89, 377 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 365 (1977).
- [112] a) P. S. Engel, C. Steel, *Acc. Chem. Res.* 6, 275 (1973); b) H. Dürr, B. Ruge, *Top. Curr. Chem.* 66, 53 (1976).
- [113] H. Rau, *Angew. Chem.* 85, 248 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 224 (1973).
- [114] J. A. Berson, S. S. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 777 (1969).
- [115] a) E. L. Allred, R. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6766 (1969); b) W. R. Roth, M. Martin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 702, 1 (1967).
- [116] M. Schneider, B. Csacska, *Angew. Chem.* 89, 905 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 867 (1977).
- [117] D. F. Eaton, R. G. Bergman, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1351 (1972).
- [118] a) M. Franck-Neumann, *Angew. Chem.* 79, 98 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 79 (1967); b) M. Franck-Neumann, D. Martina, C. Dietrich-Buchecker, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1763.
- [119] W. R. Roth, M. Martin, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3865.
- [120] J. A. Berson, E. W. Petrillo, Jr., P. Bickart, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 636 (1974).
- [121] R. Anet, F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 525 (1964).
- [122] W. H. Rastetter, T. J. Richard, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2995, 2999.
- [123] H. Prinzbach, D. Stusche, R. Kitzing, *Angew. Chem.* 82, 393 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 377 (1970).
- [124] a) H. Tanida, S. Teratake, Y. Hata, M. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* 1969, 5341, 5345; b) H. Tanida, S. Teratake, *ibid.* 1970, 4991.
- [125] M. Martin, W. R. Roth, *Chem. Ber.* 102, 811 (1969).
- [126] H. D. Martin, B. Heiser, M. Kunze, *Angew. Chem.* 90, 735 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 696 (1978).
- [127] J. P. Snyder, D. N. Harpp, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7821 (1976).
- [128] a) L. A. Paquette, M. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5936 (1971); b) *ibid.* 95, 6717 (1973).
- [129] L. A. Paquette, M. R. Short, J. F. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 7179 (1971).
- [130] R. D. Little, G. W. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 7129 (1979).
- [131] A. de Meijere, C. Weitemeyer, *Angew. Chem.* 82, 359 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 376 (1970).

- [132] N. J. Turro, W. R. Cherry, M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, J. Am. Chem. Soc. 99, 7388 (1977).
- [133] B. M. Trost, R. M. Cory, J. Am. Chem. Soc. 93, 5573 (1971).
- [134] a) N. J. Turro, C. A. Renner, W. H. Waddell, T. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. 98, 4320 (1976); b) B. M. Trost, P. H. Scudder, R. M. Cory, N. J. Turro, V. Ramamurthy, T. J. Katz, J. Org. Chem. 44, 1264 (1979).
- [135] E. L. Allred, B. R. Beck, Tetrahedron Lett. 1974, 437.
- [136] a) N. J. Turro, K.-C. Liu, W. Cherry, J.-M. Liu, B. Jacobson, Tetrahedron Lett. 1978, 555; b) H. Quast, A. Fuss, A. Heublein, Angew. Chem. 92, 55 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 49 (1980); c) N. J. Turro, J.-M. Liu, H. D. Martin, M. Kunze, Tetrahedron Lett. 1980, 1299.
- [137] S. Masamune, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka, G. Bigam, J. Am. Chem. Soc. 90, 2727 (1968).
- [138] L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr., R. K. Russell, J. Am. Chem. Soc. 94, 4739 (1972).
- [139] a) W. Adam, N. Carbaliera, O. De Lucchi, J. Am. Chem. Soc. 102, 2107 (1980); b) W. Adam, O. De Lucchi, ibid. 102, 2109 (1980); c) Angew. Chem., im Druck.
- [140] S. S. Hixson, P. S. Marianó, H. E. Zimmerman, Chem. Rev. 73, 531 (1973).
- [141] A. P. Krapcho, Synthesis 1978, 77.
- [142] H. Dürr, R. Gleiter, Angew. Chem. 90, 591 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 559 (1978).
- [143] K. K.-w. Shen, R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. 99, 1655 (1977).
- [144] H. Dürr, W. Schmidt, R. Sergio, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1132.
- [145] G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn, V. Dev, J. Am. Chem. 90, 173 (1968).
- [146] a) T. Miyashi, Y. Nishizawa, T. Sugiyama, T. Mukai, J. Am. Chem. Soc. 99, 6109 (1977); b) Y. Nishizawa, T. Miyashi, T. Mukai, ibid. 102, 1176 (1980).
- [147] H. Tsuruta, K. Kurabayashi, T. Mukai, J. Am. Chem. Soc. 90, 7167 (1968).
- [148] J. C. Hinshaw, E. L. Allred, Chem. Commun. 1969, 72.
- [149] a) L. A. Paquette, M. J. Wyvatt, H. C. Berk, R. E. Moerch, J. Am. Chem. Soc. 100, 5845 (1978); b) L. A. Paquette, J. D. Kramer, P. B. Lavrik, M. J. Wyvatt, J. Org. Chem. 42, 503 (1977).
- [150] P. S. Engel, C. J. Nalepa, R. A. Leckonby, W.-K. Chae, J. Am. Chem. Soc. 101, 6435 (1979).
- [151] a) J. P. Snyder, Ph. D. Thesis, Cornell University, Ithaca 1965; Diss. Abstr. 26, 5728 (1966); b) D. W. McNeil, M. E. Kent, E. Hedaya, P. F. D'Angelo, P. O. Schissel, J. Am. Chem. Soc. 93, 3817 (1971).
- [152] P. S. Engel, R. A. Hayes, L. Keifer, S. Szilagyi, J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. 100, 1876 (1978).
- [153] W. Adam, F. Mazenod, J. Am. Chem. Soc., in Druck.
- [154] M. B. Robin: Higher Excited States of Polyatomic Molecules. Vol. II. Academic Press, New York 1974, S. 68ff.

ZUSCHRIFTEN

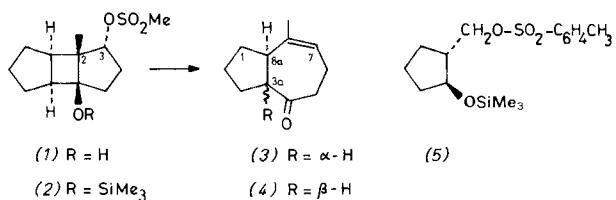
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Fluoridinduzierte Fragmentierung von Trimethylsilyloxy-sulfonaten zu *cis*-verknüpften Hexahydroazulenonen^[**]

Von Lutz-F. Tietze und Ulrich Reichert^[*]

Spaltungsreaktionen vom Typ der heterolytischen Fragmentierung^[1] haben große Bedeutung bei der stereoselektiven Synthese von Olefinen^[2], der Herstellung cyclischer Verbindungen mittlerer Ringgrößen^[3] sowie der Bildung substituierter Ringsysteme definierter Konfiguration^[4]. Allgemein und einfach anwendbar ist die baseinduzierte Fragmentie-

rung der Monosulfonate von 1,3-Diolen. Dieses Verfahren hat jedoch den großen Nachteil, daß im stark basischen Reaktionsmedium Kondensationen^[4] und Isomerisierungen in α -Stellung zur neu gebildeten Carbonylgruppe auftreten können^[5]. So entsteht bei Fragmentierung von Verbindungen des Strukturtyps (1) mit Kalium-*tert*-butanolat oder Kaliumhydroxid hauptsächlich der thermodynamisch stabile *trans*-verknüpfte Bicyclus vom Typ (4). Die fluoridinduzierte Fragmentierung^[6] des Silylethers (2) führt dagegen ausschließlich zum *cis*-verknüpften Hexahydroazulenon (3). (3) entspricht der Teilstruktur der Sesquiterpene vom Typ des Eregoyazins^[7].



Zur Synthese von (2) wurde ein 35:1-Gemisch von Cyclopenten und dem Trimethylsilylether (6), der durch Reaktion von 2-Methylcyclopantan-1,3-dion mit Hexamethyldisilazan/Imidazol mit 91% Ausbeute hergestellt werden kann, photochemisch bei -60°C umgesetzt (Schema 1). Man erhielt nach Chromatographie die Cyclobutan-Derivate (7) und (8) im Verhältnis von ca. 3:2 (Gesamtausb. 52%). (7) bzw. (8) wurden mit LiAlH₄ zu den kristallinen Alkoholen (9) ($\text{Fp} = 74^{\circ}\text{C}$) bzw. (11) ($\text{Fp} = 71^{\circ}\text{C}$)^[8a] reduziert, die durch Reaktion mit Methansulfonylchlorid die Sulfonate (2) und (12)^[8b] ergaben. Aufgrund der starken sterischen Abschirmung der Hydroxygruppe verlief die Reaktion bei (11) sehr langsam und war auch nach 100 h noch nicht vollständig.

Umsetzung von (2) und (12) mit Kaliumfluorid in Gegenwart von [18]Krone-6 in Dichlormethan ergab mit 78% bzw. 76% Ausbeute den *cis*-verknüpften Bicyclus (3) als einziges Produkt. Zur Synthese von (3) ist die Trennung von (7) und (8) also nicht erforderlich. Die Bildung der (Z)-C=C-Doppelbindung in (3) ist in Einklang mit der *trans*-Anordnung der Substituenten an C-2 und C-3 in (2) und in (12).

[*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, Dipl.-Chem. U. Reichert
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.