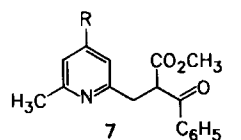


Tabelle 1. Wichtige physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 3, 4 und 6 [7]. UV-Spektren in CH_2Cl_2 , 80 MHz- ^1H - und 20 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3 , 70 eV-Massenspektren.

<p>3a: Fp = 243 °C; UV: λ_{max} (lg ϵ) = 375 (4.13), 358 (4.19), 345 (sh, 4.10), 307 (sh, 4.33), 300 (4.35), 272 nm (4.57). – ^1H-NMR: δ = 7.65–7.2 (14 H), 6.72 (2 H, s), 3.79 (6 H, s). – ^{13}C-NMR: δ = 162.6 (C=O), 138.1, 134.5, 129.5, 129.5, 128.4, 127.9, 127.7, 126.7, 124.9, 120.4, 117.2, 105.3, 51.6 (CH_3). – MS: m/z 474 (M^+, 100%), 443 (7), 416 (32), 358 (28), 355 (22), 320 (5), 289 (9), 279 (3), 237 (4), 221 (9), 177 (16)</p> <p>3b: Fp = 151 °C; UV: λ_{max} (lg ϵ) = 371 (sh, 4.25), 357 (4.32), 345 (sh, 4.22), 307 (sh, 4.41), 301.5 (4.43), 269 nm (4.68). – ^1H-NMR: δ = 7.6–7.3 (12 H), 6.71 (2 H, s), 3.78 (6 H, s), 2.34 (6 H, s). – MS: m/z 502 (M^+, 100%), 472 (2), 444 (9), 443 (1), 384 (6), 383 (9), 251 (4), 236 (1), 235 (2), 184 (4)</p> <p>4: Fp = 222 °C; UV: λ_{max} (lg ϵ) = 313.5 (1.61), 287.5 (3.60), 264 (4.63), 249 nm (sh, 4.52). – ^1H-NMR: δ = 7.7–7.15 (16 H), 6.78 (2 H, s). – MS: m/z 358 (M^+, 100%), 332 (1), 330 (3), 328 (2), 282 (1), 280 (3), 254 (3), 179 (12), 178 (4), 140 (1), 102 (1), 77 (2)</p> <p>6: Fp = 118 °C; UV: λ_{max} (lg ϵ) = 334 (3.96), 345 (sh, 3.90), 265 nm (4.54). – ^1H-NMR: δ = 7.95–7.25 (9 H), 6.85 (1 H, s), 3.79 (3 H, s), 2.67 (3 H, s). – ^{13}C-NMR: δ = 163.6 (C=O), 152.6, 136.5, 134.0, 133.6, 129.1, 128.5, 128.5, 127.8, 127.8, 127.4, 127.1, 126.7, 126.5, 125.2, 118.0, 116.0, 106.2, 51.8 (CH_3), 21.4 (CH_3). – MS: m/z 316 (M^+, 100%), 285 (42), 258 (61), 257 (11), 242 (5), 158 (3), 128 (8), 77 (11)</p>

ablaufenden Kondensationsreaktion wird zur Zeit untersucht.



a, R = H; b, R = CH_3

Arbeitsvorschrift:

3a: 1.0 g (5.3 mmol) **1a** und 8.5 g (53 mmol) **2** werden in einem Kolben mit Aufsatz 3 d auf 115 °C erhitzt; dabei ändert sich die Farbe der Flüssigkeit von gelb über grün und rot nach grünschwarz. Beim Abkühlen kristallisiert **3a** aus; es wird aus 2-Propanol umkristallisiert: 0.77 g, Fp = 243 °C. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan und Essigester noch 0.10 g **3a** (Gesamtausbeute 35%) von **2**, dessen Dimer, einer grünen Verbindung (80 mg, M^+ = 618) und Nebenprodukten sowie 2,3-Dimethylchinoxalinmonoxid (24%) und 2,3-Dimethylchinoxalin (24%) abtrennen.

Eingegangen am 9. Juni,
veränderte Fassung am 10. September 1987 [Z 2289]

- [1] Beispielsweise J. Hamer, A. Mahaluso, *Chem. Rev.* **64** (1964) 473; R. Huisgen, A. Eckell, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 5; R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75** (1963) 604, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2** (1963) 565, 633.
- [2] Für zahlreiche Derivate existieren Handelsnamen (Mecadox, Quindoxin, Grofas, Carbadox, Dioxidin usw.); sie werden unter anderem als wachstumsfördernde Futterzusätze, Bakterizide (Haar- und Körperpflege), Fungizide und Herbizide sowie als Arzneimittel eingesetzt.
- [3] Der anderslautende Bericht (M. Ungureanu, I. Druta, I. Zugravescu, *An. Stiint. Univ. „A.I. Cuza” Iasi Sect. IC* **20** (1974) 29; *Chem. Abstr.* **82** (1974) 125351 q) konnte nicht nachvollzogen werden; die dort formulierten Verbindungen sollten nicht stabil sein, sondern prototrope Umlagerungen eingehen (siehe beispielsweise M. J. Haddadin, M. A. Atfah, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1772).
- [4] CAS-Registry-Nummer der Stammverbindung: 37694-85-2; mögliche substituierte Tetrahydroderivate sind konstitutionell noch nicht abgesichert: R. M. Acheson, M. S. Verlander, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1972**, 1577; *ibid.* **1974**, 430.
- [5] J. K. Landquist, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2816.
- [6] Vgl. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1984, S. 153; die charakteristischen Werte für 1-Methylpyrrol sind $J(2/3)$ = 2.6, $J(3/4)$ = 3.5, $J(2/4)$ = 1.3 Hz.
- [7] Alle neuen Verbindungen ergaben zutreffende spektroskopische und elementaranalytische Daten.
- [8] G. Kaupp, H. Voss, unveröffentlicht.

Das erste 2H-Phosphiren**

Von Oliver Wagner, Gerhard Maas und Manfred Regitz*

Ungesättigte Dreiringverbindungen sind reizvolle Untersuchungsobjekte für theoretisch und synthetisch arbeitende Chemiker. 1H-Azirine **1a** erwiesen sich als kurzlebige, antiaromatische 4π -Elektronensysteme^[1], während die isomeren 2H-Azirine **2a** sogar als Synthesebausteine Bedeutung haben^[2]. Völlig anders ist die Situation bei den Phosphor-Analoga: Während hier die 1H-Phosphirene **1b** als gut untersuchte, stabile Verbindungen anzusehen sind^[3], ist über 2H-Phosphirene **2b** bisher nichts bekannt. Wir beschreiben nun den ersten Phosphor/Kohlenstoff-Dreiring mit einer P/C-Doppelbindung, wobei die zentrale Zwischenstufe der Synthese das 3H-1,2,4-Diazaphosphol **5** ist.

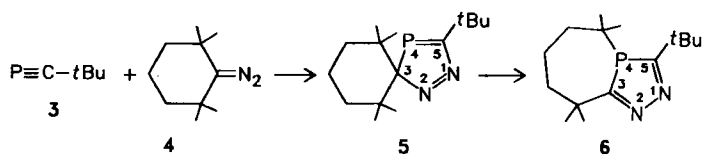


1a, X = NR
1b, X = PR



2a, X = N
2b, X = P

Das Phosphaalkin **3**^[4] reagiert in Pentan bei –40 °C mit dem Diazocyclohexan **4**^[5] unter [3 + 2]-Cycloaddition; dampft man nach Entfärbung die Lösung ein (20 °C/15 mbar), so erhält man das spirocyclische 3H-1,2,4-Diazaphosphol **5** als analysenreines, gelbes Öl (100%; ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 129.3 (C-3), 214.5 (d, $^1J(\text{P}, \text{C})$ = 47.2 Hz, C-5); ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 269.9)^[6]. Das thermisch instabile **5** lagert sich schon bei 20 °C in CDCl_3 (12 h) unter sigmatroper [1,5]-Verschiebung in das gleichfalls ölige 4H-1,2,4-Diazaphosphol **6** um (86%; ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 189.5 (d, $^1J(\text{P}, \text{C})$ = 26.0 Hz, C-3), 186.5 (d, $^1J(\text{P}, \text{C})$ = 39.8 Hz, C-5)); naturgemäß ist der Übergang von $\lambda^3\sigma^2$ - in $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor mit einer deutlichen Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals verbunden (**6**: ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = 50.0).

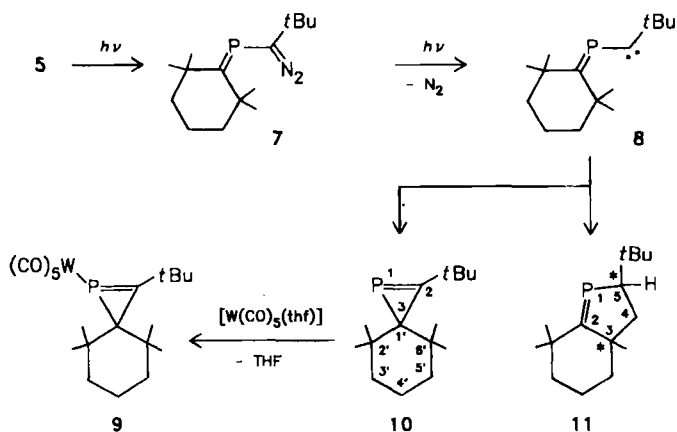


Die Photolyse der Spiroverbindung **5** bei –40 °C in Pentan (2 h, $\lambda \geq 280$ nm, Philips HPK 125 W)^[7] liefert nach destillativer Vorreinigung (Kugelrohr, 130 °C Ofentemperatur/10^{–2} mbar) ein 5:1-Gemisch aus dem 1-Phospha-1-cyclopenten **11** und dem 2H-Phosphiren **10** (Schema 1). Die beiden Isomere wurden durch Mitteldruck-Säulenchromatographie (Kieselgel (Merck, 15–25 μm), Pentan, Arbeitsdruck ca. 20 bar) getrennt (**11**: 54%^[8]; **10**: 11%^[9]); **10** und **11** sind farblose, auch an Luft problemlos handhabbare Flüssigkeiten.

Man darf davon ausgehen, daß der photochemischen Ringöffnung **5** \rightarrow **7**^[10] die Carbenbildung **7** \rightarrow **8** folgt und auf dieser Stufe die Reaktionsverzweigung zu **11** (C/H-Insertion) und **10** (1,3-Ringschluß) eintritt. Das ^{31}P -NMR-

* Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. O. Wagner, Prof. Dr. G. Maas
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

** Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 27. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 26. Mitteilung: U. Annen, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 5141.



Schema 1. Bezifferung bei 10 und 11 willkürlich.

Signal von 10^[9] ist im Vergleich zu dem von 11^[8] und anderen cyclischen Phosphaalkenen mit Vier-^[11] oder Sechsringergerüst^[12] ($\delta \geq 225$; 10: $\delta = 71.7$) zu reichlich hohem Feld verschoben. Einen vergleichbaren Effekt beobachtet man bei den ³¹P-Resonanzen von Cyclotriphosphanen relativ zu denen von offenkettigen Triphosphanen und Cyclophosphanen mit größerem Ringerüst^[13]. Letzte Zweifel an der Konstitution von 10 sollten durch eine Kristallstrukturanalyse eines Metallkomplexes ausgeräumt werden. Als geeignet erwies sich der Pentacarbonylwolfram-Komplex 9^[14], der aus 10 und [W(CO)₅(thf)]^[15] in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gebildet wird (45%, gelbe Kristalle, Fp = 61°C). Die „end-on“-Koordination des (CO)₅W-Fragments verursacht eine Hochfeldverschiebung von 23 ppm, im entsprechenden Chromkomplex (9, Cr statt W)^[16] ist dagegen eine paramagnetische Verschiebung um 37 ppm zu beobachten^[17].

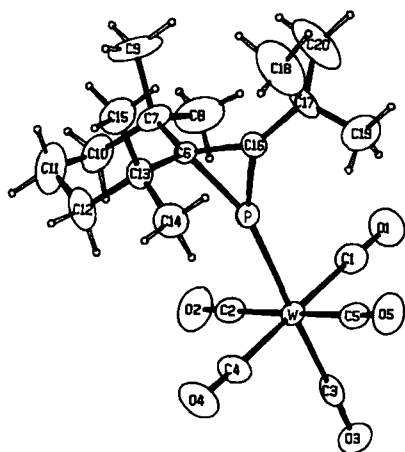


Abb. 1. Struktur von 9 im Kristall (ORTEP). Die Schwingungsellipsoide wurden auf dem 27%-Niveau gezeichnet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: W-P 2.458(1), W-C1 2.004(6), W-C2 1.997(6), W-C3 1.965(5), W-C4 2.029(6), W-C5 1.999(5), P-C6 1.881(4), P-C16 1.634(4), C6-C16 1.482(6) Å; W-P-C6 157.7(2), W-P-C16 153.1(2), C6-P-C16 49.2(2), P-C6-C16 56.7(2), P-C16-C6 74.1(3), C7-C6-C13 116.4(4)°. Die *t*Bu-Gruppe ist wegen hoher thermischer Schwingungsamplituden schlecht definiert [18].

Wie Abbildung 1 zeigt, besetzt der Phosphiren-Ligand in 9^[18] einen Platz im Koordinationsoktaeder um das Wolframatom. Am Phosphoratom findet man wie in anderen Metallkomplexen von $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphorverbindungen (Phosphaalkene^[19,20], 1,2,3- σ^2 -Diazaphosphol^[17]) eine fast planare Koordination (Winkel zwischen P-W-Vektor und Dreiring: 1.4°). Die P=C-Bindung (1.634(4) Å) ist im Ver-

gleich zu anderen freien^[11,21,22] und komplexgebundenen^[19,20] Phosphaalkenen bemerkenswert kurz; die P-C-Bindung im Phosphiren-Dreiring ist hingegen ca. 0.03 Å länger als die P-C_{sp³}-Bindung in einem Phosphaalken^[21]. Der P-W-Abstand ist ca. 0.003 Å kürzer als in einem 2*H*-Phosphol, in dem die P=C-Bindung allerdings als Vier-elektronendonator fungiert^[23]. Die Verkürzung der W-C_{trans}-Bindung (1.965 Å) gegenüber den W-C_{cis}-Bindungen (Mittelwert 2.007 Å) entspricht den Erwartungen.

Eingegangen am 13. Juli 1987 [Z 2349]

- [1] M. Regitz, B. Arnold, D. Danion, H. Schubert, G. Fusser, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 615; G. Mitchell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1987, 413.
- [2] Siehe beispielsweise D. Obrecht, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 329 sowie vorhergehende Publikationen des gleichen Arbeitskreises.
- [3] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 45; S. Lochschmidt, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2635.
- [4] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [5] A. Krebs, W. Rüger, B. Ziegenhagen, M. Hebold, I. Hardtke, R. Müller, M. Schütz, M. Wietzke, M. Wilke, *Chem. Ber.* 117 (1984) 277.
- [6] Gleiche Dipolorientierung beobachtet man auch bei der Addition anderer Diazoverbindungen an 3: W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 900.
- [7] Zur Photolyse von 3*H*-Pyrazolen siehe beispielsweise: M. Franck-Neumann, C. Buchecker, *Tetrahedron Lett.* 1969, 15.
- [8] 11 ist ein Gemisch zweier Diastereomere im Verhältnis 5:1 (³¹P-NMR-spektroskopisch), in denen die voluminösen Reste an den Chiralitätszentren vermutlich *trans*-Anordnung haben. ¹³C-NMR (CDCl₃): Hauptisomer: $\delta = 50.9$ (s, C-4), 53.0 (d, ²J(P,C) = 11.7 Hz, C-3), 55.4 (d, ¹J(P,C) = 30.7 Hz, C-5), 225.7 (d, ¹J(P,C) = 38.6 Hz); Nebenisomer: $\delta = 47.5$ (s, C-4), 55.7 (d, ²J(P,C) = 8.6 Hz, C-3), 56.5 (d, ¹J(P,C) = 31.2 Hz, C-5), 223.0 (d, ¹J(P,C) = 40.2 Hz). ³¹P-NMR (CDCl₃): Hauptisomer: $\delta = 238.5$; Nebenisomer: $\delta = 236.3$.
- [9] ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.58$, 1.02 (jeweils s, jeweils 6 H, CH₃-Cyclohexan), 1.31 (d, ⁴J(P,H) = 0.6 Hz, 9 H, *t*Bu), 1.55 (m, 6 H, CH₂-Cyclohexan). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 19.5$ (C-4'), 30.8 (CH₃-Cyclohexan), 32.2 (d, ³J(P,C) = 6.1 Hz, C(CH₃)₃), 34.4 (d, ³J(P,C) = 9.0 Hz, CH₃-Cyclohexan), 37.4 (d, ²J(P,C) = 7.6 Hz, C-2'/C-6'), 39.0 (s, C(CH₃)₃), 42.6 (C-3'/C-5'), 56.2 (d, ¹J(P,C) = 35.0 Hz, C-3 (=C-1')), 215.4 (d, ¹J(P,C) = 50.9 Hz, C-2), ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 71.7$.
- [10] Bei der Belichtung von 3,5-Di-*tert*-butyl-3-methyl-3*H*-1,2,4-diazaphosphol läßt sich das 7-analoge Diazoisomer sogar isolieren; rotes Öl, IR (Film): $\nu = 2030$ cm⁻¹ (C=N₂).
- [11] J. Fink, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 280.
- [12] W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 931.
- [13] M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755.
- [14] IR (Pentan): $\nu = 1960, 2095$ cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.80$, 1.16 (jeweils s, jeweils 6 H, Me-Cyclohexan), 1.43 (d, ⁴J(P,H) = 1.2 Hz, 9 H, *t*Bu), 1.63 (m, 6 H, CH₂-Cyclohexan). ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 48.7$ (d, ¹J(W,P) = 233 Hz).
- [15] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* 102 (1969) 3608.
- [16] Synthese analog 9 (78%, gelbe Kristalle, Fp = 44°C). IR (Pentan): $\nu = 1959, 2067$ cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.75$, 1.05 (jeweils s, jeweils 6 H, Me-Cyclohexan), 1.42 (d, ⁴J(P,H) = 1.2 Hz, 9 H, *t*Bu), 1.61 (m, 6 H, CH₂-Cyclohexan). ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 107.2$.
- [17] Analoge Verschiebungseffekte an Phosphorkomplexen siehe J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* 185 (1980) 53.
- [18] 9: Monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $a = 10.654(2)$, $b = 17.011(7)$, $c = 12.734(2)$ Å, $\beta = 90.23(1)^\circ$, $\rho_{\text{theor.}} = 1.618$ g cm⁻³, $Z = 4$. Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4, monochromatisierte CuK α -Strahlung, 3108 unabhängige Reflexe mit $2.0 \leq \theta \leq 57.0^\circ$, Absorptionskorrektur ($\mu = 102.6$ cm⁻¹), Vollmatrix-Verfeinerung mit 2890 Reflexen [$I > 2\sigma(I)$] und 244 Variablen: $R = 0.051$, $R_w = 0.050$ ($P = 0.007$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52573, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. van Herk, *J. Organomet. Chem.* 210 (1981) 211.
- [20] R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 895.
- [21] G. Becker, O. Mundt, *Z. Allg. Anorg. Chem.* 443 (1978) 53.
- [22] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6443; H. A. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C.

Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7015; R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1352; T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam, M. Konijn, *Tetrahedron* 40 (1984) 765.

[23] S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 826.

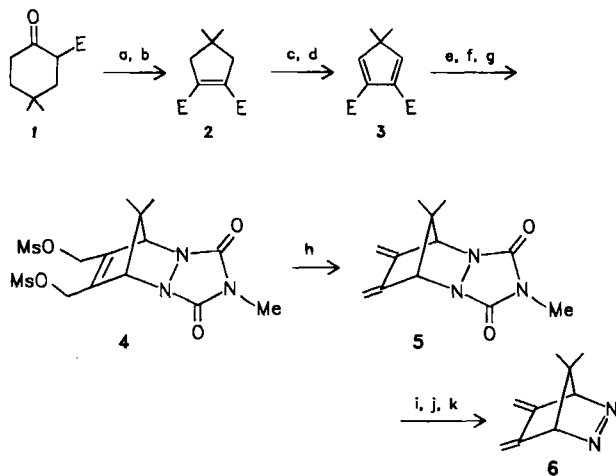
2,2-Dimethyl-4,5-dimethylen-1,3-cyclopentandiyl**

Von Wolfgang R. Roth*, Udo Kowalczyk, Günther Maier, Hans Peter Reisenauer, Reiner Sustmann und Wolfgang Müller

Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Theoretische Berechnungen lassen für Tetramethylethan in seiner planaren sowie energetisch günstigeren nichtplanaren Geometrie einen Singulett-Grundzustand erwarten^[1]. Entgegen dieser Voraussage haben Dowd et al.^[2] kürzlich für den Grundkörper einen Triplett-Grundzustand wahrscheinlich gemacht. Unterstellt man für dieses Molekül die aufgrund der Rechnungen zu erwartende orthogonale Geometrie^[1], dann bleibt die Frage nach der Multiplizität des planaren Systems. Die Prüfung dieser Frage am Diradikal 2,2-Dimethyl-4,5-dimethylen-1,3-cyclopentandiyl 17 ist Gegenstand dieser Arbeit.

Drei Vorläufer von 17 wurden hergestellt: 1. Aus dem Ketoester 1 wurde durch α -Bromierung und Favorskii-Ringverengung das Cyclopenten-Derivat 2 gewonnen, das nach Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und HBr-Abspaltung mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) 3 ergab. Reduktion zum Diol, Mesylierung und Umsetzung mit Methyltriazolindion (MTAD) ergab 4, das nach 1,4-Eliminierung mit NaI/Aceton 5 lieferte, das in konventioneller Weise in einer Gesamtausbeute von ca. 15% in



Schema 1. E = COOMe; a) Br₂, Ether, 0°C; b) Na, CH₃OH, Raumtemp.; c) NBS, CCl₄; d) DBU, Benzol, 0°C; e) LiAlH₄, Ether; f) MeSO₂Cl, CH₂Cl₂, Et₃N, 0°C; g) MTAD, CH₂Cl₂, Raumtemp.; h) NaI, Aceton, Raumtemp.; i) KOH, CH₃OH, 60°C; j) CuCl₂; k) NH₃.

[*] Prof. Dr. W. R. Roth, Dr. U. Kowalczyk
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

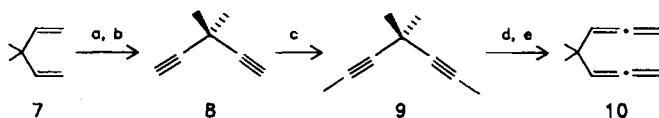
Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Prof. Dr. R. Sustmann, Dipl.-Chem. W. Müller
Institut für Organische Chemie der Universität
Postfach 103764, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

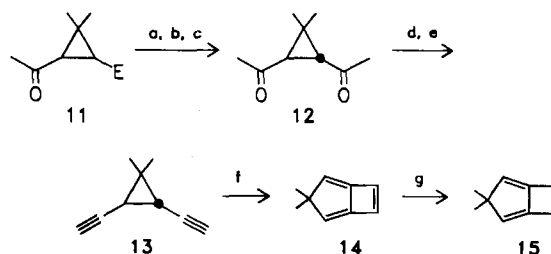
die Diazoverbindung 6^[3] – ein Edukt für 17 – überführt wurde (Schema 1).

2. Ausgehend von 3,3-Dimethyl-1,4-pentadien 7 wurde über das Diin 8, dessen Kettenverlängerung zu 9 und anschließende Wasserstoffverschiebung in einer Gesamtausbeute von ca. 27% der 17-Vorläufer 10^[4] erhalten (Schema 2).



Schema 2. a) Br₂, CCl₄; b) KOH, 180°C; c) BuLi, Hexan, CH₃I; d) *t*BuLi, Ether, *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMDA), Me₃SiCl [5]; e) CF₃COOH, CH₂Cl₂ [6].

3. Aus dem Ketoester 11 wurde über das Diketon 12 das Diethinylcyclopropan-Derivat 13 gewonnen. Dessen Thermolyse bei 500°C führte zu dem extrem labilen Trien 14, das durch selektive Hydrierung 15^[7] – die dritte Quelle für 17 – in einer Gesamtausbeute von ca. 10% lieferte (Schema 3).



Schema 3. E = COOMe; a) KOH; b) SOCl₂; c) Collmans Reagents [8], THF, CH₃I, Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT); d) Lithiumdiisopropylamid (LDA), ClPO(OEt)₂ [9], THF; e) LDA, THF; f) 500°C; g) Ph₃RhCl, Benzol, H₂.

Aus allen drei Vorstufen, 6, 10 und 15 kann das Diradikal 17 thermisch und aus 6 auch photochemisch erzeugt werden, wobei als Produkte nur die Dimere 19 und 20 gebildet werden. Während die Diazoverbindung 6 bereits bei 40°C zerfällt, erfordert das Bisallen 10 ca. 150°C ($E_a = 26.3 \pm 0.1$ kcal mol⁻¹; $A = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{11}$ s⁻¹) und der Bicyclus 15 ca. 220°C ($E_a = 40.1 \pm 0.8$ kcal mol⁻¹; $A = (1.2 \pm 0.9) \times 10^{14}$ s⁻¹). Werden diese Reaktionen in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, dann wird neben 19 und 20 auch das Peroxid 18 gebildet. Wird 17 in Lösung in Gegenwart von *N*-Phenylmaleimid (NMP) oder von SO₂ generiert, so entstehen die Abfangprodukte 21 und 22 bzw. 23.

Das Diradikal 17 steht oberhalb von 160°C mit 15 im Gleichgewicht. Die Gasphasen-Thermolyse von 10 führt bei 160°C zu den Dimeren 19 und 20 und zu dem Bicyclus 15, der seinerseits bei Temperaturen >200°C zu 19 und 20 weiterreagiert. Wird 6 (direkt oder sensibilisiert) unterhalb von -20°C photolysiert, so erhält man neben 19 und 20 den Bicyclus 16^[10], der oberhalb von -20°C wieder in das Diradikal 17 übergeht.

Bestrahlen von 6^[11] in einer Argon-Matrix ($\lambda = 350$ nm, $T = 10$ K) läßt UV- und IR-spektroskopisch die Bildung des Diradikals 17 erkennen. Im UV-Spektrum taucht eine Absorptionsbande bei 463 nm ($\epsilon \approx 400$) mit Schultern bei 497 und 520 nm auf, deren Lage der des 2,3-Dimethylen-