

2-azapentalen aber deutlich schwächer basisch. **14** wird elektrochemisch bei 0.62 V auch nur zum Radikalkation oxidiert; interessanterweise geht die Reduktion zum Radikalanion bei -1.92 V bei praktisch demselben Potential vorstatten wie die von **14**. Die Protonierung von **11** und **14** erfolgt allerdings nicht wie die des „Protonenschwamms“ an den Dialkylaminogruppen, sondern an den Ring-N-Atomen. Die Einwirkung von Tetrafluoroborsäure-Ether auf **11** in Dichlormethan führt zum gelben NH-Salz **18**, das in der Nähe seines Schmelzpunktes (bei ca. 200°C) oder beim Stehenlassen seiner Lösung in Acetonitril in das farblose CH-Salz **19** übergeht. **19**, **20** und **17** bilden eine Serie von Dikationen, in denen jeweils zwei 2-Azaallyleinheiten durch eine CC-Einfachbindung, einen Benzolring bzw. eine CC-Doppelbindung zunehmend enger miteinander verknüpft sind.

Eingegangen am 27. Januar 1988 [Z 2591]

CAS-Registry-Nummern:

- [1] 110-14-5 / 2c: 114491-72-4 / 4: 114491-73-5 / 6: 114491-74-6 / 7: 114491-75-7 / 8: 114491-76-8 / 9: 114491-77-9 / 10: 114491-78-0 / 11: 114491-79-1 / 12: 114491-80-4 / 13: 114504-93-7 / 14: 114491-81-5 / 14·H₂O: 114491-90-6 / 15: 114491-82-6 / 16a: 114491-84-8 / 17a: 114491-86-0 / 18: 114491-87-1 / 19: 114491-89-3 / (Me₂N)₂C(OEt)₂: 67751-11-5 / HN=C(NMe₂)₂: 80-70-6 / CICO(CH₂)₂COCl: 543-20-4.

- [1] Vgl. F. Closs, R. Gompper, U. Nagel, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1068; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1037, zit. Lit.
- [2] R. Gompper, G. Seybold, *Angew. Chem.* 80 (1968) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 824.
- [3] H. J. Lindner, B. von Gross, *Chem. Ber.* 107 (1974) 598.
- [4] R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold, H.-U. Wagner, *Tetrahedron* 32 (1976) 629.
- [5] H. Irngartinger, N. Riegler, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 211; H. Irngartinger, M. Nixdorf, *ibid.* 95 (1983) 415 bzw. 22 (1983) 403.
- [6] O. Ermer, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 402.
- [7] F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 552.
- [8] K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* 85 (1973) 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 575.
- [9] K. Hafner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 222; *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 939.
- [10] B. Kitschke, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2511.
- [11] G. Binsch, E. Heilbronner, *Tetrahedron* 24 (1968) 1215.
- [12] E. Heilbronner, Z. Yang, *Angew. Chem.* 99 (1987) 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 360.
- [13] M. Kataoka, T. Ohmae, T. Nakajima, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 358.
- [14] I. Cassar, A. Iqbal, A. C. Rochat, Eur. Pat.-Anm. 133 156 (4. Juli 1983), Ciba-Geigy.
- [15] Röntgenstrukturanalyse von **14**: Syntex-R3-Diffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Meßtemperatur -60°C, Einkristall 0.32 × 0.16 × 0.25 mm. Kristalldaten: C₁₄H₂₄N₆·H₂O, Molmasse 270.38, monoklin, $a = 19.595(1)$, $b = 10.059(5)$, $c = 8.392(4)$ Å, $\beta = 106.54(3)$ °, $V = 1585(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.133$ g cm⁻³, Raumgruppe C2/c. Datensammlung: $2\theta = 2$ bis 47° in $h\bar{k} \pm l$, Meßgeschwindigkeit: 1.6 bis 29.3°C/min, $\omega - 2\theta$ -Abtastung, 1300 gemessene, 1123 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 983 ($I/I_0 \geq 2.5\sigma(I)$) für Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet. - Strukturlösung: Direkte Methoden der SHEXLTL-Programme. Anisotropes Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, isotrope Beschreibung der H-Atome. Lage des OH-Wasserstoffatoms in abschließender Verfeinerung ebenso wie sein U_{ij} fixiert. $R = 0.064$, $R_w = 0.071$. Größtes $A/\sigma = 0.296$, größte Restelektronendichte $\rho = 0.24$ e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53069, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] K. Kusuda, N. Osaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 508.
- [17] I. Willner, J. Y. Becker, M. Rahinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 395.
- [18] R. W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1461.
- [19] P. Fürderer, F. Gerson, K. Hafner, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2974.
- [20] M. A. Natiello, H. R. Reale, J. A. Medrano, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 108.
- [21] a) R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.* 1968, 723; b) F. Hibbert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 463.
- [22] H.-J. Gais, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* 1974, 771; K. Hafner, H.-G. Kläs, M. C. Böhm, *ibid.* 21 (1980) 41.

Der erste „adamantanoide“

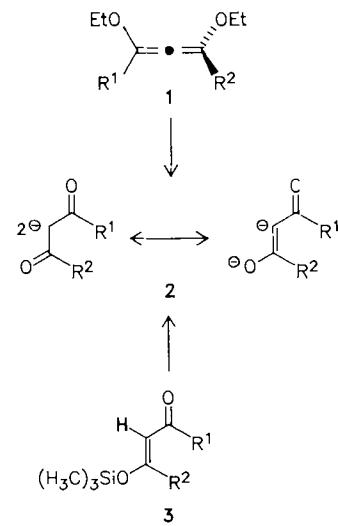
Erdalkalimetallchelatkomplex: Synthese, Struktur und Reaktivität**

Von Rolf W. Saalfrank*, Armin Stark, Karl Peters und Hans Georg von Schnering*

n,n-Dilithioalkane interessieren sowohl aus theoretischer Sicht als auch wegen ihres bemerkenswerten Synthesepotentials^[1]. Gleicher gilt für (1,1-Dilithioallyl)phenylsulfon^[2], Dilithio(phenylsulfonyl)(trimethylsilyl)methan^[3] und Dilithio(tosyl)methylisocyanid^[4]. Zum Thema Dilithiomalonester gibt es unseres Wissens bisher keine konkreten Beiträge. Die C,C-Dialkylierung oder C,O-Diacylierung von Malonester verläuft zweistufig über das Malonester-Monoanion^[5].

Die Synthonstrategie hat sich bei der Entwicklung neuer Synthesemethoden bestens bewährt^[6]. Unsere besondere Aufmerksamkeit gilt tetradonorsubstituierten Allenen **1**, die wie 1,1-/1,3-Dianionen **2** von Malonester ($R^1 = R^2 = \text{OEt}$) oder Malonamiden ($R^1 = R^2 = \text{NR}_2$) reagieren^[7]. Ausgehend von dem für die Allene **1** entwickelten Konzept haben wir auch Silylenolether **3** von 1,3-Dicarbonylverbindungen als 1,3-Dianionäquivalente **2** ($R^1, R^2 = \text{OEt}$, Aryl) eingesetzt^[8].

Die direkte Verwendung doppelt metallierter 1,3-Dicarbonylverbindungen **2** · 2M⁺ könnte den Umweg über tetradonorsubstituierte Allene **1** oder Silylenolether **3** über-



flüssig machen. Dem Malonester-Dianion kommt dabei Modellcharakter zu, da es als tetradonorsubstituiertes Allen **1** ($R^1 = R^2 = \text{O}^-$, OM) aufgefaßt werden kann^[9].

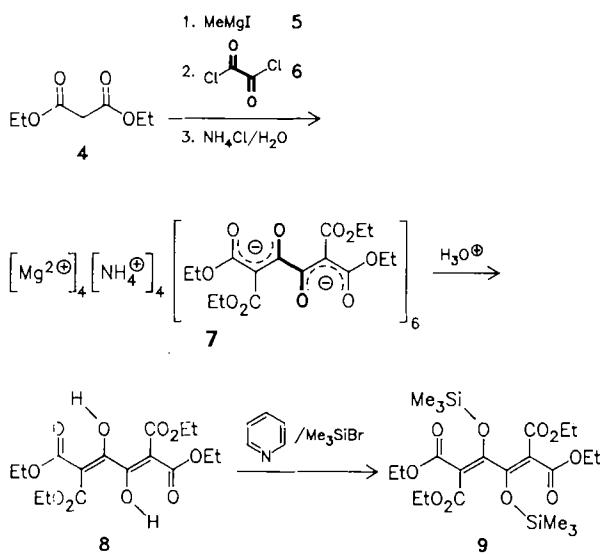
Durch Metallierung von Malonester **4** in Gegenwart von zwei Äquivalenten Methylmagnesiumiodid **5** in Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C, Zusatz von einem halben Äquivalent Oxalylchlorid **6** und anschließendes Aufarbeiten mit wäßriger Ammoniumchloridlösung erhält man in ca. 40% Ausbeute farblose Kristalle von Ammonium[hexakis(tetraethyl-2,3-dioxobutan-1,1,4,4-tetracarboxylato(2-))

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. A. Stark
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] „Adamantanoide“ Chelatkomplexe, I. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

$O^1, O^2 : O^3, O^4$)tetramagnesat(4-) 7. Setzt man 4, 5 und 6 im Molverhältnis 1:1:0.25 um, erhöht sich die Ausbeute an 7 auf 85%. Vorsichtige Hydrolyse von 7 ($pH \approx 5$, $20^\circ C$, 2 min Ultraschall) liefert 2,3-Dihydroxy-1,3-butadien-



1,1,4,4-tetracarbonsäuretetraethylester 8 (Keto-Enol-Gleichgewicht). Verbindungen des Typs 8 waren bisher unbekannt. 8 konnte bisher nicht analysenrein erhalten werden, da es äußerst leicht einer Säurespaltung in zwei Äquivalente Malonester und ein Äquivalent Oxalsäure unterliegt. Mit Natriumhydrid, Magnesiumbromid und wäßriger Ammoniumchloridlösung kann 8 in 7 zurückverwandelt werden. Verwendet man anstelle von Magnesiumbromid Zinkbromid, gelingt es, aus 8 den zu 7 analogen Zinkkomplex herzustellen. 8 reagiert mit Bromtrimethylsilan/Pyridin zu 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien-1,1,4,4-tetracarbonsäuretetraethylester 9.

Verbindung 7 entsteht im Falle des Eduktverhältnisses $4:5:6 = 1:1:0.25$ nach einem zweistufigen Mechanismus über das Malonester-Monoanion. Gegen das Intermediat „Dianion 1“ ($R^1 = R^2 = \text{OMgI}$) spricht außerdem der Befund, daß sich bei der Umsetzung von 4 und 5 im Molverhältnis 1:2 bei $-78^\circ C$ zunächst nur ein Volumenäquivalent Methan bildet. Das zweite Volumenäquivalent Methan (bezogen auf die Ausbeute an 7) wird erst während des Entropfens von 6 freigesetzt. Dies spricht dafür, daß an der Entstehung von 7 das System Malonester-Monoanion/Methyl-Grignard-Reagens beteiligt ist.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 7 sind bestechend einfach [Summenformel von 7: $C_{96}\text{H}_{120}\text{O}_{60}\text{Mg}_4(\text{NH}_4)_4$; T_d -Symmetrie, acht! ^{13}C -NMR-Signale] und ermöglichen demzufolge keinerlei detaillierte Aussage über seine Struktur. Wir haben deshalb eine Röntgenstrukturanalyse von 7 vorgenommen, nach der 7 im Kristall als Tetraammoniumsalz des ersten „adamantanoiden“ Tetramagnesiumchelatkomplexes vorliegt [Graphische Darstellung des Chelatkomplexes (schematisch) in Abb. 1; stereographische Pro-

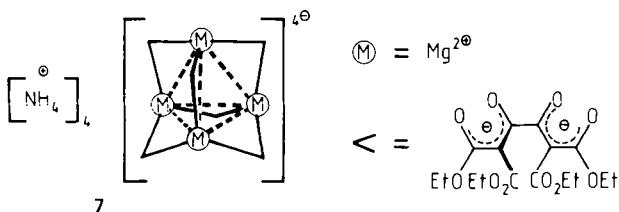


Abb. 1. Graphische Darstellung (schematisch) von 7.

jektion des Chelatkomplexes in Abb. 2]^[10]. Den Kern des Chelatkomplex-Anions von 7 bildet ein Tetraeder aus vier Magnesium-Ionen; diese werden über die sechs Tetraederkanten jeweils durch eine tetradeutate Tetraethyl-2,3-dioxobutan-1,4,4-tetracarboxylato(2-)Klammer verknüpft, so daß jedes der vier Magnesium-Ionen oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist.

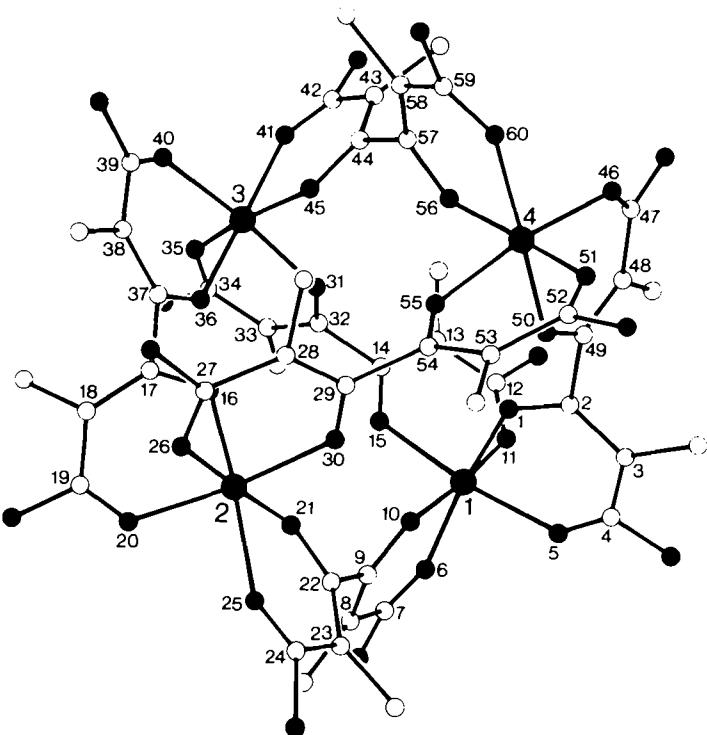


Abb. 2. Stereographische Projektion des Chelatkomplex-Anions von 7 mit der kristallographischen Benennung der Gerüstatome. Große und kleine schwarze Punkte bezeichnen Mg - bzw. O -Atome, Kreise C -Atome. Unbenannte C - und O -Symbole stehen für CO_2Et bzw. OEt . Die Atompositionen der terminalen Gruppen sind sehr ungenau und wurden nur isotrop verfeinert. Die Verbindung kristallisiert mit einem Äquivalent 2,3-Dihydroxy-2,3-dimethylbutan [14] triklin, $P\bar{1}$, $a = 1875.6(12)$, $b = 2007.2(7)$, $c = 1771.1(9)$ pm, $\alpha = 103.93(3)$, $\beta = 93.50(5)$, $\gamma = 90.45(4)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.169 \text{ g cm}^{-3}$, 8508 hkl mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.144$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52856, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die spektroskopischen Daten des entsprechenden Zinkchelatkomplexes unterscheiden sich von den für den Magnesiumchelatkomplex 7 ermittelten Werten nur geringfügig.

Experimentelles

7: Zu einer Suspension von 60 mmol 5 in 150 mL wasserfreiem THF (unter N_2 , $-78^\circ C$) gibt man innerhalb von 30 min 9.6 g (60 mmol) 4 in 50 mL THF, röhrt das Reaktionsgemisch 2 h bei $-78^\circ C$, tropft anschließend innerhalb 1 h 1.9 g (15 mmol) Oxalylchlorid in 50 mL THF zu, erwärmt während 18 h auf $20^\circ C$ und arbeitet mit wäßriger Ammoniumchloridlösung auf. Ausbeute: 5.1 g (85%), Zers. $\approx 180^\circ C$ (aus Aceton). IR (KBr): $\nu = 1690 (\text{C=O})$, 1635 cm^{-1} (C=C). ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): $\delta = 1.19$ und 1.28 (je t, 72 H; 24 CH_3), 3.95, 4.06, 4.17 und 4.27 (je mc, 48 H; 24 CH_2), 4.84 (s, 16 H; 4 NH_4^+). ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_3OD): $\delta = 14.56$ und 14.60 (24 CH_3), 61.22 und 61.71 (24 OCH_2), 96.10 (12 $=\text{C}$), 169.57, 172.01 und 186.31 (24 C=O , 12 C=O).

9: 1.2 g (0.5 mmol) 7 werden in 100 mL Wasser suspendiert, mit 15 g Aluminiumsulfat, gelöst in 50 mL Wasser, versetzt und 2 min ultrabeschallt. Man extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 100 mL Dichlormethan, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Das zurückbleibende Enol 8 (rästliches Öl) wird in 20 mL Diethylether gelöst (unter N_2) und mit 0.5 g (6 mmol) Pyridin und 4.6 g (30 mmol) Bromtrimethylsilan versetzt. Man führt 1 h bei $20^\circ C$, filtriert, entfernt das Lösungsmittel und befreit den Silyl-

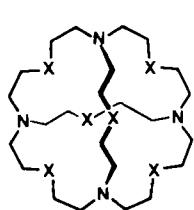
enoether 9 (orangefarbenes Öl) bei 20°C im Vakuum von allen flüchtigen Verunreinigungen. Ausbeute: 1.5 g (95%). Zers. \approx 55°C. - IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1725 (C=O), 1630 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.20 (s, 18 H; 2 Si(CH₃)₃), 1.17 (t, 6 H; 2 CH₃), 1.23 (t, 6 H; 2 CH₃), 4.09 (q, 4 H; 2 OCH₂), 4.18 (q, 4 H; 2 OCH₂). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 0.35 (2 Si(CH₃)₃), 13.75 (2 CH₃), 14.01 (2 CH₃), 60.79 (2 OCH₂), 60.97 (2 OCH₂), 113.25 (2 C=), 156.46, 163.59 und 164.11 (O-C=O und =C-O). - MS (70 eV): *m/z* 518 (M^+).

Eingegangen am 1. Februar,
ergänzte Fassung am 9. März 1988 [Z 2600]

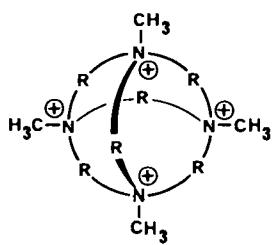
CAS-Registry-Nummern:

4: 105-53-3 / 5: 917-64-6 / 6: 79-37-8 / 7: 114446-10-5 / zu 7 analoger Zinkkomplex: 114466-56-7 / 7: 2,3-Dihydroxy-2,3-dimethylbutan: 11446-11-6 / 8: 114446-12-7 / 9: 114446-13-8 / Me₃SiBr: 2857-97-8.

- [1] Übersichten: A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* 138 (1987) 1; P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 151.
- [2] J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 610.
- [3] J. Vollhardt, H.-J. Gais, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 696; weitere (1,1-Dilithioalkyl)phenylsulfone vgl.: J. J. Eisch, S. K. Dua, M. Behrooz, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3674; M. C. Mussatto, D. Savoia, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *ibid.* 45 (1980) 4002; A. Roggero, T. Salvadori, A. Proni, A. Mazzei, *J. Organomet. Chem.* 177 (1979) 313; K. Kondo, D. Tunemoto, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1397; J. B. Evans, G. Marr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 2502; E. M. Kaiser, L. E. Solter, R. A. Schwarz, R. D. Beard, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 4237; zu diesem Thema vgl. auch 1,0-Dilithio-bis(trimethylsilyl)methylphenylsulfon: W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1287.
- [4] S. P. J. M. van Nispenn, C. Mensink, A. M. van Leusen, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3723.
- [5] W. Carruthers: *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 2. Aufl. University Press, Cambridge 1978, S. 1ff.
- [6] E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* 14 (1967) 19; D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239; T. A. Hase: *Umpoled Synthons, A Survey of Sources and Uses in Synthesis*, Wiley, New York 1987.
- [7] R. W. Saalfrank, W. Rost, *Angew. Chem.* 97 (1985) 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 855; R. W. Saalfrank, F. Schütz, U. Moenius, *Synthesis* 1985, 1062; R. W. Saalfrank, K. Hilbig, F. Schütz, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* 121 (1988), im Druck.
- [8] R. W. Saalfrank, M. Hanek, *Tetrahedron* 44 (1988), im Druck.
- [9] Vgl. hierzu P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1043.
- [10] Zur Topologie des Chelatkomplex-Anions von 7 und dessen potentielle Anwendungsmöglichkeiten vgl. die sphärischen Tricyclen I [11, 12] und II [12, 13].



I: X = (CH₂)₂; O



II: R = (CH₂)₆

- [11] J. M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89; *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 857; E. Graf, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5022.
- [12] E. Weber, F. Vögtle, *Kontakte* 1981, Nr. 1, S. 24; E. Weber: *Phase Transfer Catalysts. Properties and Applications* (Merck-Schuchardt 1987), S. 33.
- [13] F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* 89 (1977) 751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 720; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 8.
- [14] 2,3-Dihydroxy-2,3-dimethylbutan entsteht bei der Synthese von 7 als Nebenprodukt aus Oxalylchlorid 6 und Methyl-Grignard-Reagens 5.

Präparative UV-Laser-Photochemie: Ein Biscarben als Zwischenstufe der Synthese eines 5,6-Dihydridobenz[a,e]cyclooctens mit *trans*-Doppelbindung**

Von Klaus Hannemann* und Jakob Wirz

Die extrem hohen Lichtintensitäten von Laserlichtquellen ermöglichen Mehrphotonenprozesse, die mit konventionellen Lampen nicht beobachtet werden können. Diese Mehrphotonenprozesse wurden bisher vor allem spektroskopisch untersucht^[1]; in einigen Fällen konnten auch neue Produkte isoliert werden^[2]. Mehrphotonenprozesse reichen - je nach dem Zeitintervall zwischen den Absorptionsvorgängen - von der quasi simultanen Multiphotonenabsorption über die sekundäre Anregung von Singulett- und Triplettzuständen^[2a-n] bis zu photochemischen Umsetzungen von reaktiven Zwischenstufen^[2g-j]. Ein weiterer interessanter Fall ist die Photolyse von Dichromophoren^[4]. Ein dichromophores Molekül kann, wenn unter hohen Lichtintensitäten beide Chromophore angeregt werden, zu einer difunktionellen reaktiven Zwischenstufe führen, die neue Produkte liefern kann. Als Beispiel eines dichromophoren Systems wählten wir das Bis(diazomethan) 1. Wir beschreiben hier die präparative Laserphotozyse von 1 im Vergleich zu seiner konventionellen Photolyse.

Die Bis(diazomethan)verbindung 1^[5] wurde aus dem Bishydrazon von *o,o'*-Dibenzoyl(bibenzyl)^[2j] durch Oxidation mit aktiviertem Mangan(IV)-oxid hergestellt. Wie in Schema 1 gezeigt, führte die konventionelle Bestrahlung des Edukts 1 zu den Kohlenwasserstoffen 7-9^[6] sowie zu geringen Ausbeuten des neuartigen cyclischen Azins 10, das über eine intramolekulare Carbenaddition an die noch verbliebene Diazogruppe aus 2 entsteht. Die Bildung der Kohlenwasserstoffe 7-9 lässt sich zwangsläufig über eine sequentielle Abspaltung der Diazogruppen erklären: Durch Elimination eines Moleküls Stickstoff entsteht das Diazocarbon 2, das durch intramolekulare 1,5-H-Abstraktion^[1j] über ein 1,5-Diradikal und Ringschluß zum Diazomethan 6 reagiert. Das aus 6 durch photochemische Stickstoffabspaltung entstehende Carben cyclisiert nach einer weiteren 1,5-H-Abstraktion zu den tetracyclischen Kohlenwasserstoffen 7 und 8; durch Disproportionierung wird aus 6 das Indenderivat 9 erhalten. Die Existenz des intermediären Diazomethans 6 konnte durch Abfangen mit Acrylnitril zum Cyclopropanderivat 5 nachgewiesen werden.

Bestraht man das Bis(diazomethan) 1 mit einem gepulsten Excimerlaser bei 248 nm^[8], so entsteht eine neue Verbindung, die bei konventioneller Bestrahlung (254 nm) nicht nachweisbar ist. Die Verbindung konnte durch Chromatographie über Kieselgel in 49% Ausbeute isoliert und als (Z,E,Z)-5,6-Dihydro-11,12-diphenyldibenzo[a,e]cycloocten 4 identifiziert werden^[9]. Kontrollexperimente zeigten, daß das Cyclooctatrien 4 nicht durch Laserphotolyse der Photoprodukte 7-10 entsteht. Verbindung 4 ist bereits nach einem einzigen Laserpuls anhand der starken Absorption bei 365 nm im Reaktionsgemisch klar nachzuweisen; ihre Konzentration wächst linear mit der Anzahl der Laserpulse. Die produktbestimmenden Reaktionsschritte

[*] Dr. K. Hannemann [*], Prof. Dr. J. Wirz
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[+] Neue Adresse: Ciba-Geigy AG - K 410.4.02 -
Postfach, CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für K. H.), vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.034-086) und von der Ciba-Stiftung gefördert.