

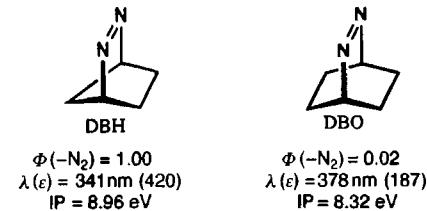
- [14] H. Sakurai. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1–22.
 [15] a) P. Brungs, K. Danielmeier, J. Jakobi, C. Nothhelfer, A. Stahl, A. Zietlow, E. Steckhan. *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1996**, *93*, 575–590; b) E. Steckhan, P. Brungs, A. Zietlow, A. Stahl, B. Lewall, G. Kardassis, A. Papadopoulos in *Modern Methodology in Organic Synthesis* (Hrsg.: T. Shono). Kodansha/VCH, Tokyo, Weinheim, **1992**, S. 323–337.
 [16] Y. Yamamoto, H. Sato, J. Yamada, *Syndlett* **1991**, 339–341.
 [17] a) M. Skrinjar, L. G. Wistrand, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1775–1778; b) L. G. Wistrand, M. Skrinjar, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 573–582.
 [18] C. Herborn, A. Zietlow, E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1392–1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1399–1401.
 [19] Analytische Daten von (4R,5S)-4a: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.47$ –7.22 (m, 5 H), 6.75 (s, 1 H), 4.82 (dd, $^2J = 5.3$, 0.3 Hz, 1 H), 4.52 (ddd, $^2J = 5.3$, 4.8, 3.8 Hz, 1 H), 3.78 (dd, $^2J = 10.0$, $^3J = 4.8$ Hz, 1 H), 3.70 (dd, $^2J = 10.0$, $^3J = 3.8$ Hz, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.6$, 139.1, 129.2, 128.9, 126.1, 82.7, 59.1, 39.2; IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3264$, 3150, 2999, 2947, 1750, 1457, 1237, 1075, 1072, 930, 701 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 211 (10), 176 (100), 133 (18), 105 (55), 104 (68), 91 (28), 77 (37); Hochauflösungs-MS ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$): ber. 211.0401, gef. 211.0399; $[\alpha]_D^{25} = +30$ ($= 1$ in CH_2Cl_2).
- [20] Analytische Daten von (1R,2S)-1a: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.45$ –7.19 (m, 5 H), 4.90 (s, 2 H), 2.72 (dd, $^2J = 4.7$, 4.0 Hz, 1 H), 2.67 (dd, $^2J = 4.7$, 2.7 Hz, 1 H), 1.35 (s, 9 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.4$, 140.2, 128.8, 127.9, 127.2, 79.9, 53.9, 53.1, 44.3, 28.3; IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3333$, 3040, 2983, 1684, 1528, 1253, 1166, 862, 702 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 206 (42), 150 (98), 106 (92), 57 (100); MS (FAB, Thioglycerin): m/z : 250 ($M^+ + \text{H}$), 194, 150; C,H,N-Analyse ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): ber. C 62.90, H 7.92, N 5.24; gef. C 63.22, H 7.59, N 5.36.

Tabelle 1. Berechnete geometrische [a] und energetische [a, b] Daten für Bis diazene (Diene) vom Typ A [$\text{X} = \text{N}(\text{CH})$].

	$\text{A}_{2,2}$	$\text{A}_{1,2}$	$\text{A}_{1,1}$
$d [\text{\AA}]$	2.93 (2.89)	2.87 (2.83)	2.83 (2.79)
$\omega [^\circ]$	166.3 (167.6)	171.5 (172.3)	176.4 (176.5)
$\Delta\Delta H_f^\circ$	108 (–13.7)	88 (–22.2)	70 (–29.5)

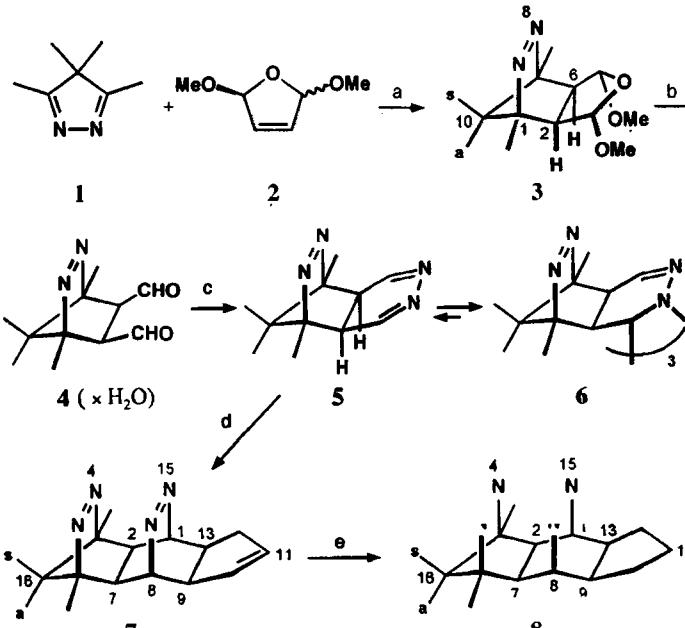
[a] Für $\text{X} = \text{N}$ mit AM1, für $\text{X} = \text{CH}$ mit MM2 berechnet. [b] Reaktionsenthalpien für die [2 + 2]-Cycloadditionen [kcal mol^{-1}].

addition sind unter stereoelektronischen (d , ω) und energetischen ($\Delta\Delta H_f^\circ$) Gesichtspunkten rechnerisch (Tabelle 1)^[12] die Homologen mit $m = n = 1$ ($\text{A}_{1,1}$) erste Wahl, gefolgt von denen mit $m = 1$, $n = 2$ ($\text{A}_{1,2}$) und $m = n = 2$ ($\text{A}_{2,2}$). Dies gilt jedoch nur, wenn die N_2 -Eliminierung – besonders bei Diazabicyclo[2.2.1]hepten(DBH)-Struktureinheiten (vgl. Diazabicyclo[2.2.2]-octen (DBO)^[13]) – nicht sehr viel rascher verläuft als die Cycloaddition^[14]. Für einige $\text{A}_{1,1}$ -, $\text{A}_{1,2}$ - und $\text{A}_{2,2}$ -En/Diazen- und -Benzo/Diazen-Systeme war die [2 + 2]-Cycloaddition in der Tat dominant^[6, 8].



Bisher standen nur $\text{A}_{2,2}$ -Bis diazene (dritte Wahl) für Untersuchungen zur Verfügung^[9]. Hier werden Synthesen von $\text{A}_{1,2}$ -Bis diazenen (zweite Wahl) sowie röntgenstrukturanalytische und photochemische Ergebnisse vorgestellt^[15].

Die Synthese (Schema 1) beginnt mit der Umsetzung von Tetramethyl-4H-pyrazol 1^[4] mit den 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydro-



Schema 1. a) 10 kbar, 110 °C, 3 d, 74%; b) 0.22% H_2SO_4 , Rückfluß, 10 min; c) Extraktion mit CH_2Cl_2 , K_2CO_3 , N_2H_4 wasserfrei (10 Åquiv.), 95–98%; d) Cyclopentadien, CH_2Cl_2 , CF_3COOH (1.0 Åquiv. bezogen auf 5), 4 °C, 18 h, 48–52% bezogen auf 3; e) MeOH , Pd/C (10%); 1 atm H_2 , 90%.

Nahgeordnete, synperiplanare Diazen/Diazen-Substrate; $\text{N}=\text{N}/\text{N}=\text{NO}$ - und $\text{ON}=\text{N}/\text{N}=\text{NO}$ -Photometathese-Reaktionen**

Kai Exner, Dirk Hochstrate, Manfred Keller, Frank-Gerrit Klärner und Horst Prinzbach*

Professor Michael Hanack zum 65. Geburtstag gewidmet

Für das Studium transanularer π , π -Wechselwirkungen^[1] in Neutralsystemen (Through-space- und/oder Through-bond-Konjugation, σ -Homoaromatizität, [2 + 2]-Photocycloaddition) sowie in Vierzentren/Dreielektronen(4c/3e)-Radikalkationen und 4c/2e-Dikationen^[2] haben sich homokonjugierte Bichromophore mit dem rigiden Molekülskelett A als besonders ergiebig erwiesen: Bei nahezu synperiplanarer Ausrichtung der Chromophore – Benzo/En, Benzo/Benzo^[3], En/Diazen^[4–6], Benzo/Diazen^[7, 8] – wurden Transanularabstand d und Interorbitalwinkel ω gezielt modifiziert. Bis diazene dieses Typs (A, $\text{X} = \text{N}$) wurden selten untersucht, da solche Substrate nur schwer zugänglich sind^[9–11]. Für die [2 + 2]-Photocyclo-

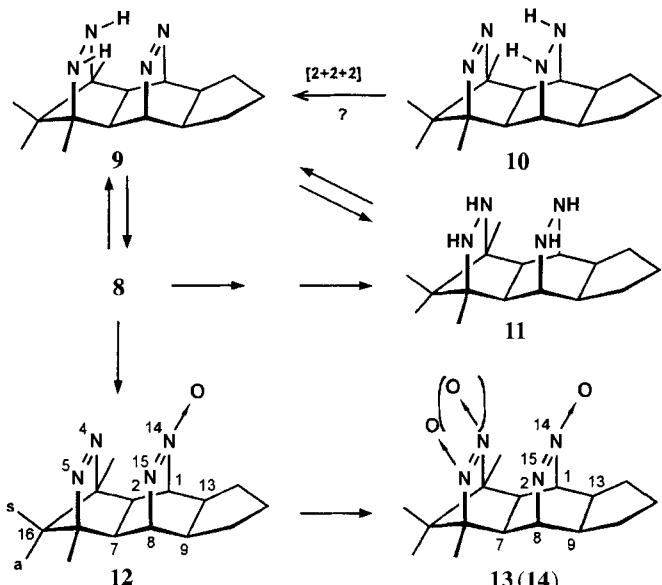
[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. K. Exner, Dr. M. Keller

Chemisches Laboratorium der Universität
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
 Telefax: Int. + 761/203-5987

Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dr. D. Hochstrate
 Institut für Organische Chemie der Universität – GH
 Universitätsstraße 5, D-45117 Essen
 Telefax: Int. + 201/183-3082

[**] Photochemische Umwandlungen, 80. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die BASF AG gefördert. K. E. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Stipendium und Dr. N. Bahr für anregende Diskussionen. Dank gilt Prof. Dr. G. Seitz für großzügige Hilfe [16]. Dr. D. Hunkler für NMR- und Dr. J. Wörth für MS-Messungen. – 79. Mitteilung: [3a].

furanen **2**. Nachdem Versuche bei Temperaturen bis zu 150 °C, Mikrowellenbestrahlung (700 W, 3 min, Zersetzung) sowie Aktivierung mit Trifluoressigsäure (TFA) oder Lithiumperchlorat erfolglos geblieben waren (Zersetzung von **2**)^[16], wurde Hochdruck angewendet (10.0 kbar, 115 °C, 3 d, Toluol, strikter Ausschluß von Säurespuren)^[17]. Als einziges Produkt (*trans*-**2** wurde nicht umgesetzt) entstand das *C*₂-symmetrische 1:1-Addukt **3**, das im Grammaßstab nach Chromatographie in 74% Ausbeute isoliert wurde [Schmp. 94 °C; $\lambda_{\max}(\epsilon)$ (CH₃CN) = 197 (1335), 358 nm (195); *endo*-Addition durch NOE-Experimente gesichert]. Nach säurekatalysierter Hydrolyse von **3** wurde der Dialdehyd **4** ohne Isolierung mit Hydrazin kondensiert. Dabei fiel das Dihydropyridazin **5** als Trimer **6** (Stereoisomere, ¹H-NMR) nahezu quantitativ an^[4, 5]. Aus der säurekatalysierten Addition von Cyclopentadien^[4] an **5** resultierte (Dünnschichtchromatographie (TLC), ¹H-NMR) nur das gewünschte *exo*-1:1-Addukt **7** [48–52% bezogen auf **3**; gelbliche Plättchen, Schmp. 273 °C (Zers.); NOE-Effekte zwischen 16-Me_a/2-H/7-H und 2-H/7-H/9-H/13-H; $\lambda_{\max}(\epsilon)$ (CH₃CN) = 213 (3140), 233 (1785), 367 nm (433)]. Katalytische Hydrierung der C-C-Doppelbindung in **7** lieferte **8** sowie die Hydrazine **9** und **11** (Schema 2). Nach deren katalytischer Reoxidation mit Luft/Pd wurden



Schema 2. Reaktionen, die mit **8** durchgeführt wurden.

de **8** nach Chromatographie in 90% Ausbeute erhalten^[15]. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von **7** und **8** bei ca. 370 nm können als Überlagerung der [2.2.1]/[2.2.2]-Übergänge bei 358 und 384 nm angesehen werden. Die Bisdiazene **7** und **8** bleiben in siedendem Benzol (5–7 h) unverändert. Die katalytische Hydrierung von **8** zum Bishydrazin **11** (Pt, MeOH, 1 atm H₂, 25 °C) beginnt wahrscheinlich mit der gespannteren N4-N5-Doppelbindung, mit **9** als dem einzigen nachweisbaren Monohydrazin. Oxidation von **11** an der Luft erfolgt rascher an der NH14-NH15-Einheit unter Bildung von **9** als Intermediat auf dem Weg zu **8** (es besteht Interesse an **10** als Substrat für den bisher unbekannten dyotropen HNNH/N=N-Wasserstofftransfer). Dimethyldioxiran (DMDO) differenziert in CH₂Cl₂ bei 25 °C sauber zwischen den beiden N-N-Doppelbindungen von **8** und liefert ausschließlich (TLC, ¹H-NMR) das N14-Oxid **12** [farblose Kristalle, Schmp. 265 °C (Zers.); 94%]. Die Unterscheidung vom N4-Oxid gelingt primär dank des Einflusses der N-O-Bindung auf die 1-H(C)-Resonanzen (z.B. $\delta_{C-1/C-8}$ = 64.2 bei **8** und 74.0/58.1 bei **12**);

die 16s(16a)-CH₃-Verschiebungen [δ = 0.47 (0.83)] werden nur geringfügig beeinflußt; im Massenspektrum [chemische Ionisation (CI) mit NH₃] gibt das Pyrazol **1** einen relativ intensiven Peak. Das UV-Spektrum (CH₃CN) mit einem ausgeprägten N=NO(π, π^*)-Maximum bei 246 nm [ϵ = 3580; n, π^* : 367 nm (370)] deutet auf eine transanulare N=N/N=NO-Wechselwirkung hin (vgl. das 230 nm-Maximum eines isolierten, ungestörten [2.2.2]-N=NO-Chromophors wie des DBO-Oxids^[18, 19])^[20]. Bei weitergehender Oxidation von **12** mit DMDO fallen die Dioxide *anti*-**13** und *syn*-**14** als nicht trennbare Mischung im Verhältnis 3.9:1 an [farblose Kristalle, $\lambda_{\max}(\epsilon)$ (CH₃CN) = 228 nm (9920)]. Ihre Unterscheidung anhand spektroskopischer Daten ist nicht eindeutig und beruht auf Analogieschlüssen^[7, 9] sowie dem typisch divergenten photochemischen Verhalten.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **8** wurden durch Diffusion von Etherdampf in eine CHCl₃-Lösung erhalten^[21]. Die vier N-Atome bilden eine Ebene mit einem N₂/N₂-Abstand *d* von 2.822 Å und einem Interorbitalwinkel ω von 174.2° (Abb. 1). Der Cyclopentanring ist fehlgeordnet. Die in Abbildung 1 aufgeführten Abstände sowie Modellbetrachtungen und AM1-Rechnungen^[22] sprechen für einen deutlichen

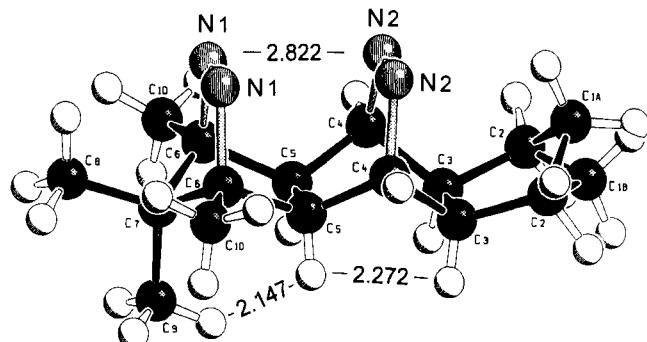
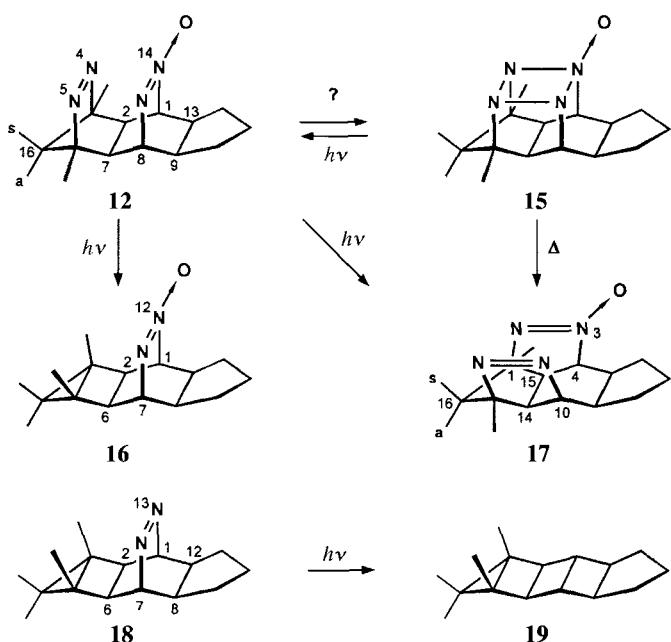


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall (die Bezeichnung entspricht nicht der IUPAC-Nomenklatur).

Buttressing-Effekt der 16s- und 16a-Methylgruppen sowie – in geringem Maße – der Wasserstoffatome am Cyclopentanring auf die N-N-Doppelbindungen. Transanularabstand und Interorbitalwinkel sind in der Tat vorteilhafter als für das A_{2.2}-System (2.88/2.82 Å, 168.6°)^[17].

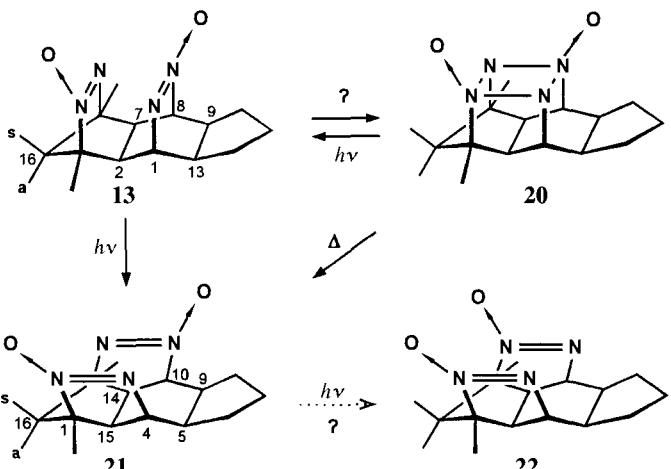
Direkte Bestrahlung von **8** unter verschiedenen Bedingungen zwischen –78 °C und +30 °C (254 nm, Rayonet RUL 2537, Sonnenlicht, CHCl₃, MeOH oder CH₃CN) hatte ausschließlich N₂-Abspaltung zur Folge^[22]. Die direkte, monochromatische Bestrahlung des Monoxids **12** (254 nm, CH₃CN oder MeOH) löste ebenfalls – wenngleich nicht ausschließlich – N₂-Abspaltung aus (Schema 3): Nach 75% Umsatz bestand das Produktgemisch neben Oligomeren aus **16** (49%), **18** (7%), (vermutlich) Spuren von **19** und dem Metathese-Isomer **17** (2–4%), das nach Anreicherung durch präparative TLC charakterisiert wurde; mit seinem flexibleren offenen Grundgerüst [$\lambda_{\max} = 238$ (π, π^* , NNO), 343 nm (n, π^* , NN)] kann **17** ($J_{4,15(10,14)} = 6.5$ –7.5 Hz) von **12** ($J_{1,2(7,8)} < 1.5$ Hz) eindeutig durch die ¹H-¹H-Kopplungskonstanten und durch die Abwesenheit von Peaks von Fragmenten der [4 + 2]-Cycloreversion im Massenspektrum unterschieden werden.

Signifikant verschieden war das Ergebnis mit den Dioxiden *anti*-**13**/*syn*-**14**. Bei der direkten, monochromatischen Bestrahlung (254 nm, MeOH) setzte sich *anti*-**13** schnell, *syn*-**14** nur langsam um. Nach ca. 50% Umsatz von *anti*-**13** – *syn*-**14** war



Schema 3. Reaktionsprodukte der monochromatischen Bestrahlung von 12.

nur zu 3% umgesetzt – lagen neben Oligomeren umsatzbezogen 29–31% des Metathese-Dioxids **21** und 1–2% seines Isomers **22** (Entstehungsweg unklar^[23]) neben Spuren anderer Verbindungen vor (Schema 4). **21** zersetzt sich langsam unter den Be-



Schema 4. Reaktionsprodukte der monochromatischen Bestrahlung von 13.

lichtungsbedingungen. Die UV-Spektren von **13** und **21**, das durch HPLC gereinigt wurde, sind sehr ähnlich; **13** und **21** sind wie **12** und **17** durch NMR- und MS-Daten zu unterscheiden (z.B. $J_{1,13} = J_{8,9} = 1.6$ Hz, $J_{1,2} = J_{7,8} = 1.6$ Hz bzw. $J_{4,5} = J_{4,15} = 6.4$ Hz, $J_{9,10} = J_{10,14} = 6.3$ Hz; Tieffeldverschiebung des $16s$ -CH₃-Signals von $\delta = 0.74$ (**13**) nach 1.43 (**21**); keine Retro-[4 + 2]-Reaktion). In Kontrollexperimenten mit **13** zwischen -78°C und Raumtemperatur ließ sich kein [2 + 2]-Photocycloaddukt (**20**) oder ein anderes Intermediat wie das [6 + 6]-Photocycloaddukt nachweisen.

In **8** (und **7**) sind die stereoelektronischen und energetischen Voraussetzungen für eine Diazene/Diazene-[2 + 2]-Photocycloaddition besser denn je erfüllt, aber dennoch findet ausschließlich N₂-Eliminierung statt. N-Oxidation begünstigt die Cycloaddi-

tion, hat jedoch den Nachteil hoher Produktkomplexität und thermischer Labilität der intermediären Tetraazetidin-Oxide^[19, 24]. Ob diese unter Matrixbedingungen beobachtbar oder gar isolierbar sind, wird derzeit überprüft. Zweifel sind berechtigt, ob die stereoelektronischen Vorzüge des $\text{A}_{1,1}$ -Skeletts – wie für die homologe Reihe der Benzo/Benzo-Substrate **A** ($\text{X}=\text{X}=\text{C}_6\text{H}_4$) dokumentiert^[31] – die N=N/N=N-Photocycloaddition gegenüber der N₂-Eliminierung stark begünstigen.

Eingegangen am 14. Juni 1996 [Z 9022]

Stichworte: Cycloadditionen · Diazene · Metathesen · Photochemie · Polycyclen

- [1] H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 283; J. J. Wolff, *ibid.* **1995**, *107*, 2409 bzw. **1995**, *34*, 2225, zit. Lit.
- [2] H. Prinzbach, G. Gescheidt, H.-D. Martin, R. Herges, J. Heinze, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 673, zit. Lit.
- [3] a) T. Mathew, R. Keller, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4491; b) H. Prinzbach, G. Sedelmeier, C. Krüger, R. Goddard, H.-D. Martin, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 271; G. Sedelmeier, W.-D. Fessner, C. Grund, P. R. Spurr, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1277.
- [4] W. Berning, S. Hüning, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 825; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 777; S. Hüning, P. Kraft, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 133; S. Hüning, P. Kraft, F.-G. Klärner, U. Artschwager-Perl, K. Peters, H.-G. von Schnerring, *Liebigs Ann.* **1995**, *351*, zit. Lit.
- [5] S. F. Nelsen, M. R. Willi, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1, zit. Lit.; J. Kettenring, D. Ginsburg, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 5269; G. Fischer, D. Hunkler, H. Prinzbach, G. Rihs, H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2459; W. Marterer, H. Prinzbach, G. Rihs, J. Witz, J. Lecoulte, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1937; zu „orthogonalen“ Azo/Enen siehe: K.-H. Lehr, R. Hildebrand, H. Fritz, L. Knothe, C. Krüger, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1875.
- [6] L. A. Paquette, R. V. C. Carr, P. Charumilind, J. F. Blount, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4922; K. Beck, S. Hüning, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 477; B. Albert, W. Berning, C. Burschka, S. Hüning, F. Prokschy, *ibid.* **1984**, *117*, 1465.
- [7] G. Fischer, E. Beckmann, H. Prinzbach, G. Rihs, J. Witz, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1273.
- [8] K. Beck, S. Hüning, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 187.
- [9] H. Prinzbach, G. Fischer, G. Rihs, G. Sedelmeier, E. Heilbronner, Z. Yang, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *22*, 1251; E. Beckmann, N. Bahr, H. Prinzbach, *ibid.* **1990**, *31*, 1125; N. Bahr, E. Beckmann, K. Mathauer, D. Hunkler, M. Keller, H. Prinzbach, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 429.
- [10] J. M. Mellor, N. M. Smith, *J. Chem. Res. Synop.* **1985**, *60*; J. M. Mellor, R. Pathirana, N. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2501.
- [11] G. Ritter, H. Häfleinger, E. Lüddeke, H. Rau, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4627; E. Tauer, K.-H. Grellmann, A. Heinrich, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2053.
- [12] AM1: M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902; MM2: N. L. Allinger, H. C. Flanagan, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 399. AM1-Rechnungen wurden mit MOPAC 6.0 durchgeführt.
- [13] P. S. Engel, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 99; M. A. Anderson, C. B. Grissom, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5041, zit. Lit.
- [14] W. Adam, O. De Lucci, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 762; W. Adam, G. Fragale, D. Klapstein, W. M. Nau, J. Witz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12578.
- [15] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert (¹H- und ¹³C-NMR, IR, UV, MS): **8**: gelbliche Plättchen, Schmp. 266 °C (Zers.); R_f (CHCl₃/MeOH 10/1) = 0.48; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.20 (s, 2H, 1-H, 8-H), 2.20 (m, 2H, 9-H, 13-H), 1.96 (s, 2H, 2-H, 7-H), 1.73 (m, 2H, 10a-H, 12a-H), 1.60 (s, 6H, 3-Me, 6-Me), 1.33 (m, 3H, 10s-H, 11a-H, 12a-H), 1.14 (m, 1H, 11s-H), 0.78 (s, 3H, 16a-Me), 0.39 (s, 3H, 16s-Me); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 88.4 (C-3, C-6), 64.2 (C-1, C-8), 59.7 (C-16), 45.2 (C-9, C-13), 39.8 (C-2, C-7), 29.8 (C-10, C-12), 26.2 (C-11), 17.1 (16a-Me), 15.4 (16s-Me), 11.4 (3-Me, 6-Me); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2958, 2867, 1445, 1282 cm⁻¹; UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ (CHCl₃) = 212 (1500), 234 (1580), 368 nm (435); MS (CI, NH₃, 170 eV): m/z (%): 397 (4) [M + I + H]⁺, 290 (19) [M + NH₄]⁺, 273 (100) [M + H]⁺, 245 (59) [M + H - N]⁺, 125 (93) [I + H]⁺; passende Elementaranalyse; **21**: R_f (CHCl₃/MeOH 10/1) = 0.59; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 4.71 (dd, $J_{4,5} = J_{4,15} = 6.4$ Hz, 1H, 4-H*), 4.33 (dd, $J_{9,10} = J_{10,14} = 6.3$ Hz, 1H, 10-H*), 2.87–2.78 (m, 2H, 14-H, 15-H), 2.70–2.61 (m, 1H, 6s-H*), 2.58–2.49 (m, 1H, 5-H*), 2.44–2.35 (m, 1H, 9-H*), 2.00 (m, 4H), 1.48–1.36 (m, 1H), 1.43 (s, 3H, 16s-Me), 1.39 (s, 3H, 13-Me*), 1.20 (s, 3H, 1-Me*); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₃CN): δ = 78.7 (C-4*), 65.4 (C-10*), 45.3/45.1 (C-5/C-9), 37.8/37.7 (C-14/C-15), 30.9/28.3/26.8 (C-6/C-7/C-8), 24.3 (16s-Me), 17.4/17.0/16.98 (16a-Me/1-Me/13-Me); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2978, 2940, 2862, 1509 (NNO), 1499 (NNO), 1367, 1263, 1073 cm⁻¹; UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 225 nm (11570); MS (CI, Isobutan, 170 eV): m/z (%): 305 (100)

- $[M + H]^+$, 289 (21) $[M + H - O]^+$, 261 (8) $[M + H - N_2O]^+$. Die Zuordnung der 1H - und ^{13}C -NMR-Signale beruht auf NOE-, $^1H/^{13}H$ -COSY- und selektiven $^1H/^{13}C$ -Entkopplungsexperimenten. Die mit einem Stern markierten Zuordnungen können als vollständiger Satz vertauscht werden.
- [16] Analog wurde das reaktivere 4,4-Dimethoxy-3,5-bis(trifluormethyl)-4*H*-pyrazol (C. Gerninghaus, A. Kümmel, G. Seitz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 733) in siedendem Chlorbenzol an *cis*-2 addiert (ca. 30% Ausbeute); die Hydrolyse des Addukts zum Dialdehyd konnte nicht erreicht werden: N. Bahr, Dissertation, Universität Freiburg, **1994**.
- [17] Das Reaktionsgemisch wurde in einem PTFE-Schrumpfschlauch eingeschlossen, der zuvor mit Et_3N gespült worden war. Die Reaktion von 1 mit 2 wird durch Hochdruck ähnlich stark beschleunigt wie die von 1 mit Norbornadien ($130.1^\circ C$; $\Delta V^* = -41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$): K. Beck, S. Hüning, F.-G. Klärner, P. Kraft, V. Artschwager-Perl, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2041.
- [18] J. P. Snyder, V. T. Bandureco, F. Darack, H. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5158.
- [19] G. Fischer, Dissertation, Universität Freiburg, **1987**.
- [20] Die spezielle N_2/N_2 -Anordnung in 8 hat die Stabilität des durch zweifache Methylierung von 11 und Luftoxidation erzeugten 1,2,4,5-Perhydrotetrazins zur Folge.
- [21] Kristallstrukturanalyse von 8: monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$, $a = 6.1041(4)$, $b = 10.8204(8)$, $c = 11.4023(8) \text{ \AA}$, $\beta = 98.052(3)^\circ$, $V = 745.68(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.213 \text{ Mg m}^{-3}$, Kristalldimensionen $0.22 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}$, $3.92 < \theta < 72.93^\circ$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, 1652 gemessene Reflexe, 1576 unabhängige Reflexe, keine Absorptionskorrektur, Verfeinerung: volle Matrix, kleinste Quadrate bezüglich F^2 , 1573 Daten, 156 Parameter, $R = 0.0503$, $R^2 = 0.1691$ [$|F| > 2\sigma(|F|)$]. Von den beiden Konformeren 8A und 8B (4/1) weist 8B einen höheren isotropen Schwingungsfaktor auf: $U(\text{eq. } 8\text{B})/U(\text{eq. } 8\text{A}) = 1.8$; nach AM1-Rechnungen entspricht 8B einem Plateau auf der Hyperfläche, das $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ über 8A liegt. Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Hinterlegungsnummer CSD-404417 angefordert werden.
- [22] K. Exner, Dissertation, Universität Freiburg.
- [23] A. Albini, M. Alpegiani, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 43.
- [24] Vgl. den schnellen Zerfall oxidierter 1,2-Diazetidine [5] und 1,2,3-Triazididine: W. Marterer, O. Klingler, R. Thiergärtner, E. Beckmann, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 621.

Hydroformylierungskatalyse: In-situ-Charakterisierung eines zweikernigen Dihydridorhodium(II)-Komplexes mit der bisher größten gemessenen Rh-H-NMR-Kopplungskonstante **

Rhonda C. Matthews, Donna K. Howell, Wei-Jun Peng, Spencer G. Train, W. Dale Treleaven und George G. Stanley*

Das Zusammenwirken (Kooperativität) zweier oder mehrerer Metallzentren, das bei heterogenen katalytischen Reaktionen recht häufig ist, wurde eingehend untersucht^[1]. Das Zusammenspiel von zwei oder mehr Metallzentren bei der homogenen Katalyse tritt wesentlich seltener auf und ist weit weniger gut verstanden^[2]. Das vielleicht eindrucksvollste Beispiel für das Zusammenwirken zweier Metallzentren bei der homogenen Katalyse ist der homozweikernige Rhodiumkomplex $rac\text{-}[Rh_2(CO)_6(\text{nbd})_2(\text{et,ph-P4})](\text{BF}_4)_2$ **1** (nbd = Norbornadien; et,ph-P4 =

$Et_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$), der eine Vorstufe für einen sehr aktiven regioselektiven Katalysator für die Hydroformylierung von 1-Alkenen ist^[3,4]. Der ursprünglich für diesen neuartigen Katalysator vorgeschlagene Mechanismus beginnt mit dem neutralen zweikernigen Rh^I -Carbonylhydridokomplex $rac\text{-}[Rh_2\text{H}_2(\text{CO})_2(\text{et,ph-P4})]$ ^[3], analog zu dem mit einkernigen Hydroformylierungskatalysatoren der allgemeinen Formel $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}_2)]$ (P_2 = zwei einzähnige Phosphanliganden oder ein chelatbildender Bis(phosphan)-Ligand)^[5]. Weitere Reaktions- und spektroskopische Untersuchungen haben ergeben, daß der neutrale Zweikernkomplex $rac\text{-}[Rh_2\text{H}_2(\text{CO})_2(\text{et,ph-P4})]$ nur ein sehr schlechter Hydroformylierungskatalysator ist^[6]. Wir berichten hier über die Ergebnisse spektroskopischer In-situ-Untersuchungen, die zeigen, daß der aktive Katalysator der äußerst ungewöhnliche zweikernige Rh^{II} -Komplex $rac\text{-}[Rh_2\text{H}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2(\text{et,ph-P4})](\text{BF}_4)_2$ ist.

Es wurden In-situ-FT-IR-Untersuchungen mit dem Komplex **1** und mit $rac\text{-}[Rh_2(\text{CO})_6(\text{et,ph-P4})](\text{BF}_4)_2$ **2**-(BF₄)₂ durchgeführt (Abb. 1), welche zu gleichen katalytisch aktiven Verbindungen führen. Das FT-IR-Spektrum von **2**-(BF₄)₂ unter CO (1 bar, 22 °C) ist in Abbildung 1a gezeigt. Die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -IR-Banden

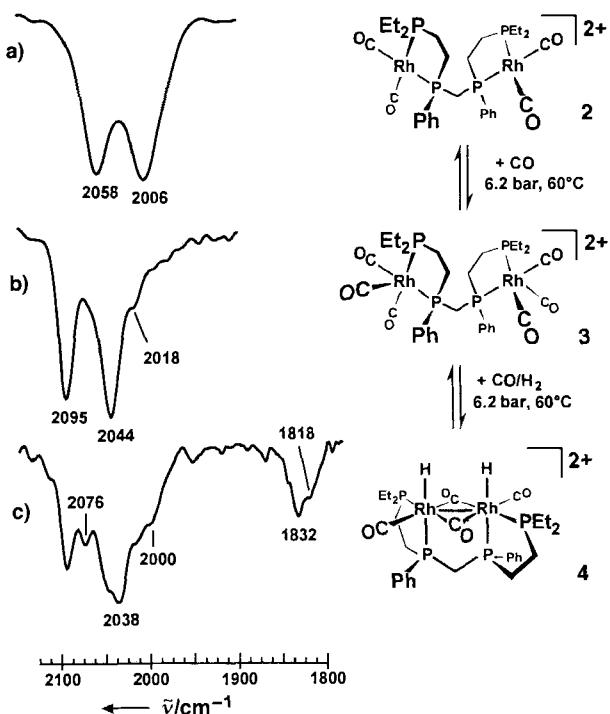


Abb. 1. In Aceton aufgenommene In-situ-FT-IR-Spektren von a) $rac\text{-}[Rh_2(\text{CO})_6(\text{et,ph-P4})](\text{BF}_4)_2$ **2** (22 °C, 1 bar CO), b) $rac\text{-}[Rh_2(\text{CO})_6(\text{et,ph-P4})]^2+$ **3**, das sich unter 6.2 bar CO bei 60 °C aus **2** bildet, c) **3** unter 6.2 bar H_2/CO bei 60 °C; dieses Spektrum entspricht dem eines Gemisches aus annähernd gleichen Teilen von **3** und **4**. Daneben liegen gegenwärtig noch nicht charakterisierte Verbindungen – vermutlich zweikernige Rh^{II} - und Rh^{III} -Carbonylhydridokomplexe – in geringen Mengen vor.

von **2**-(BF₄)₂ (2058 und 2006 cm^{-1}) stimmen mit denen anderer $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{P}_2)]^+$ -Komplexe (P_2 = chelatbildendes Phosphan) gut überein^[7]. Auch das ³¹P-NMR-Spektrum von **2**-(BF₄)₂ ist mit der vorgeschlagenen symmetrischen Chelatstruktur in Einklang.

Die Reaktion von **2** mit CO im Überschuß liefert den zweikernigen Hexacarbonylkomplex $rac\text{-}[Rh_2(\text{CO})_6(\text{et,ph-P4})]^2+$ **3** (Abb. 1b). Die Addition je eines weiteren Carbonylliganden an die Rhodiumzentren (**2** → **3**) führt zur erwarteten Verschiebung der Carbonylbanden um 37 cm^{-1} in Richtung höherer Energie.

[*] Prof. G. G. Stanley, R. C. Matthews, D. K. Howell, Dr. W.-J. Peng, S. G. Train, Dr. W. D. Treleaven
Department of Chemistry, Louisiana State University
Baton Rouge, LA 70803-1804 (USA)
Telefax: Int. + 504/388-3458
E-mail: george.stanley@chemgate.chem.lsu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (Doktorandenstipendium für R. C. M.; Grant CHE-9201051) sowie vom Louisiana Educational Quality Support Fund gefördert. Hoechst Celanese danken wir für großzügige Spenden an $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$, Prof. Richard Eisenberg und Dr. Brian Cleary (University of Rochester) für ihre Unterstützung bei der ¹H(³¹P)-NMR-spektroskopischen Untersuchung von **4**.