

Zum Mechanismus der Cyclopropan-, „Walk“-Umlagerung: Synthese und Eigenschaften eines optisch aktiven Diazoalkan-Addukts von Toluol; eine hochstereoselektive N₂-Eliminierung[☆]

Frank-Gerrit Klärner^{*a}, Rüdiger Band^a, Volker Glock^a und Wilfried A. König^b

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum^a,
Postfach 102148, W-4630 Bochum 1, F.R.G.

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg^b,
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13, F.R.G.

Eingegangen am 31. Juli 1991

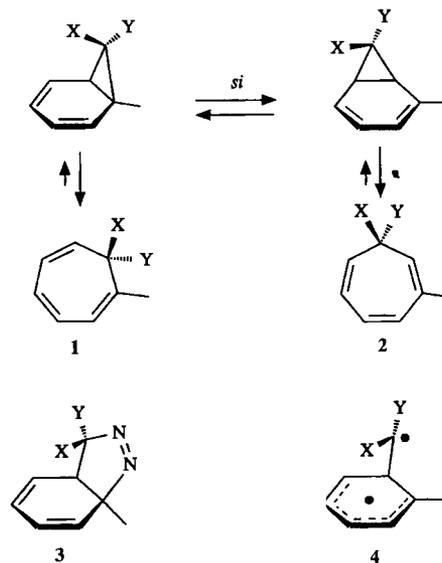
Key Words: Azoles, optically active, thermolysis and photolysis of / Walk rearrangement

Mechanism of the Cyclopropane "Walk" Rearrangement: Synthesis and Properties of an Optically Active Diazoalkane-Toluene Adduct; a Highly Stereoselective N₂ Elimination

The synthesis and the thermal and photochemical behavior of the optically active 2-diazo-1-methoxypropane-toluene adduct **3** are reported. The N₂ elimination of **3** occurs with one and the same stereochemical course upon thermolysis as well as direct photolysis: 7-(Methoxymethyl)-1,7-dimethyl-1,3,5-cycloheptatriene (**1**) is formed with retention of configuration at C-7 and 7-(methoxymethyl)-2,7-dimethyl-1,3,5-cycloheptatriene (**2**) with inversion of configuration at C-7. These stereochemical findings are explained by an intermediary singlet diradical ¹[4] in which the ring closure between C-1 and C-7 or C-5 and C-7 is faster than the rotation around the single bond between C-6 and C-7. In the case of the thermally induced formation

of **2** a concerted N₂ elimination has to be considered as a competitive pathway. The results presented here are well in accord with the stereochemical analysis of the cyclopropane "walk" rearrangement **1** ⇌ **2** reported previously and are therefore a good evidence that the diradical intermediate **4** is also involved in the "walk" rearrangement. In the photochemically induced N₂ elimination of **3**, sensitized by benzophenone and leading again to **1** and **2**, a surprisingly high degree of stereoselectivity is observed. Thus, the intermediary triplet diradical ³[4] must have a much shorter life time than ordinary 1,3-diradicals in the triplet state.

Die Cyclopropan-, „Walk“-Umlagerung im Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (Norcaradien) verläuft entgegen der Voraussagen von Woodward und Hoffmann mit Inversion am wandernden Kohlenstoff-Atom (si-Prozeß, s: suprafacial, i: inversion)¹⁾. Für die entsprechenden Umlagerungen der vinylogenen Systeme Bicyclo[2.1.0]pent-2-en¹⁾ und Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien¹⁾ beobachtet man denselben stereochemischen Verlauf, der aber in diesen Fällen mit den Erwartungen für einen Orbitalsymmetrie-kontrollierten Prozeß²⁾ übereinstimmt. Ob diese Umlagerungen konzertiert oder zweistufig über intermediäre Diradikale ablaufen, ist anhand der Ergebnisse stereochemischer sowie auch kinetischer Untersuchungen nicht ohne weiteres zu entscheiden. Wir versuchen daher, die möglichen Diradikal-Zwischenstufen auf unabhängigen Wege zu generieren³⁾. Hier berichten wir über Synthese, Thermolyse und Photolyse des optisch aktiven 2-Diazo-1-methoxypropan-Addukts von Toluol **3**, das eine geeignete Vorstufe für das Diradikal **4** – das potentielle Intermediärprodukt der Norcaradien-, „Walk“-Umlagerung **1** ⇌ **2** – darstellt.



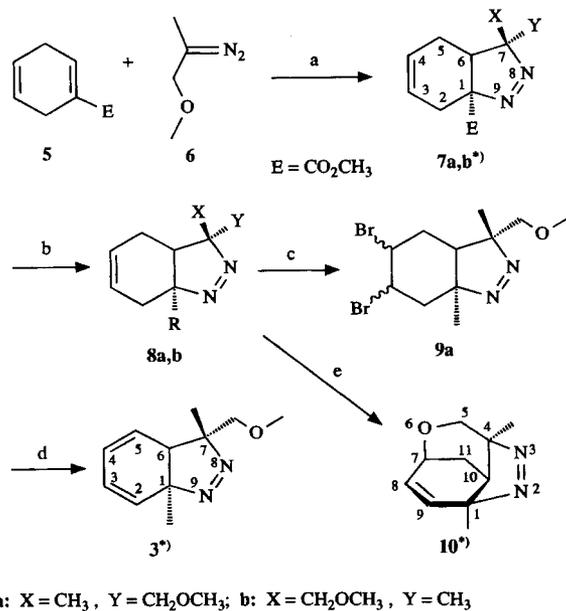
X, Y = CH₃, CH₂OCH₃

1. Synthese des optisch aktiven 2-Diazo-1-methoxypropan-Toluol-Addukts **3**

Da Benzol und seine Alkyl-substituierten Derivate mit Diazoalkanen nicht im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition reagieren, wählten wir analog zur Synthese des 2-

Diazoopropan-Toluol-Addukts den Dihydrobenzoesäureester **5**⁴⁾ als Ausgangsverbindung. Die Reaktion von **5** mit 2-Diazo-1-methoxypropan⁵⁾ (**6**) bei 0°C ergab die beiden diastereomeren 1,3-dipolaren Cycloaddukte **7a** und **7b** im Verhältnis 3:1, die sich chromatographisch trennen ließen.

Das Hauptprodukt **7a** konnte auch durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt werden. Die Umwandlung der Ester-Funktion an C-1 von **7a, b** in eine Methyl-Gruppe zu **8a, b** gelang jeweils durch Reduktion der Ester-Gruppe mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H), Veresterung der OH-Gruppe mit *p*-Toluolsulfonylchlorid (TsCl) und Reduktion des Tosylats mit Lithiumtriethylborhydrid (LiEt₃BH). Die Umsetzung von **8a** mit Brom auf polymerem Träger (Amberlyst A-23 Br₃)⁶ lieferte das Dibrom-Addukt **9a** (Ausb. 91%) und die Dehydrobromierung von **9a** mit Kalium-*tert*-butylat (KOtBu) das Dien **3** (Ausb. 35%). Die analoge Bromierung von **8b** führte dagegen nicht zu dem gewünschten Dibrom-Addukt, sondern infolge eines Nachbargruppeneffektes der *endo*-ständigen CH₂OCH₃-Gruppe zu einem Monobrom-Addukt (88%), das mit KOtBu zu dem ungesättigten tricyclischen Ether **10** reagierte (Ausb. 60%). Die Strukturen der neuen Verbindungen wurden mit Hilfe ihrer im experimentellen Teil beschriebenen Spektren zugeordnet. Racemisches **3** ließ sich durch Chromatographie an Triacetylcellulose⁷ in die Enantiomeren trennen. Wie Abb. 1 zeigt, liegt hier nahezu eine Grundlinien-Trennung vor, so daß der erzielte Enantiomeren-Überschuß in der (+)-Fraktion e.e. ≥ 96% und in der (-)-Fraktion e.e. = 85% betrug.



a: Et₂O, 0°C: 15% **7a**, 5% **7b**. — b: 1) DIBAL-H, Et₂O, -78°C: 96% **8a** (R = CH₂OH), 87% **8b** (R = CH₂OH); 2) NaH, Et₂O, TsCl, 25°C: 55% **8a** (R = CH₂OTs), 52% **8b** (R = CH₂OTs); 3) LiEt₃BH, THF, 0°C: 66% **8a** (R = CH₃) ≡ **8a**, 55% **8b** (R = CH₃) ≡ **8b**. — c: **8a** + Brom auf polymerem Träger (Amberlyst A-23 Br₃; Fluka), CH₂Cl₂, 25°C: 91% **9a**. — d: KOtBu, THF, 0°C: 35% **3**. — e: 1) **8b** + Brom auf polymerem Träger, CH₂Cl₂, 25°C: 88%; 2) KOtBu, THF, 0°C: 60% **10**.

*1) Die Gerüstbezeichnung entspricht nicht den IUPAC-Regeln und dient der NMR-Zuordnung.

2. Regiochemie der N₂-Eliminierung — Thermolyse und Photolyse von *rac*-**3**

Ebenso wie die früher untersuchten Diazopropan-Aren-Addukte^{3c} erwies sich auch **3** als thermolabil; es spaltet be-

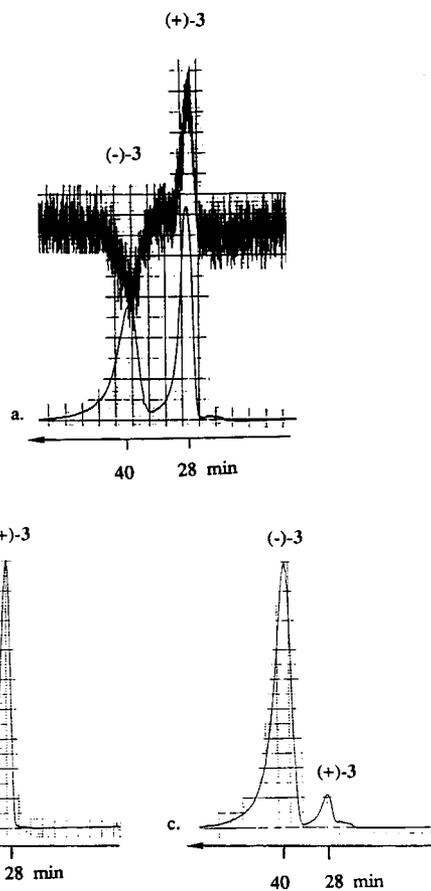
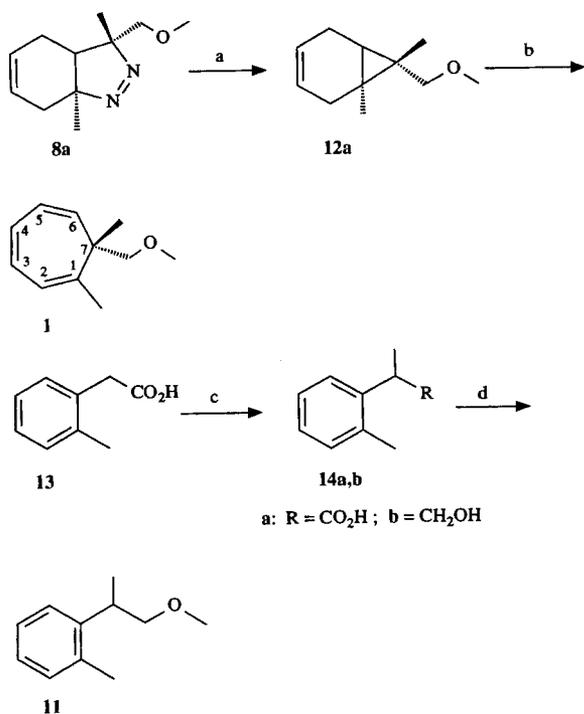


Abb. 1. Chromatogramme der Enantiomeren-Trennung an Triacetylcellulose von a. (±)-**3**, b. (+)-**3** und c. (-)-**3**

reits bei Raumtemperatur langsam Stickstoff ab. Laut GC-Analyse entstehen drei Produkte im Verhältnis 3:95:2, die als die bekannten 7-(Methoxymethyl)-1,7- und -2,7-dimethylcycloheptatriene (**1** und **2**)⁸ sowie als das bisher noch unbekannte Methoxy-substituierte *o*-Cymol **11** identifiziert werden konnten. Das isolierte Hauptprodukt **2** wurde spektroskopisch charakterisiert (siehe Exp. Teil). Der Strukturbeweis der Nebenprodukte erfolgte gaschromatographisch durch Retentionszeitenvergleich mit unabhängig synthetisierten Substanzproben; **1** wurde ausgehend von **8a** durch photochemisch induzierte N₂-Eliminierung zu **12a** und nachfolgende Bromierung und Dehydrobromierung hergestellt, **11** erhielt man durch Methylierung der 2-Tolylessigsäure (**13**)⁹ in der Benzyl-Stellung, Reduktion der Carboxy-Gruppe von **14a** zum Alkohol **14b** und Veretherung der OH-Gruppe.

Die Geschwindigkeitskonstante der N₂-Eliminierung von **3** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bei 48.9°C zu $k = (4.02 \pm 0.15) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [$\Delta G^\ddagger = (25.38 \pm 0.02) \text{ kcal/mol}$] bestimmt und ist damit rund um den Faktor 5 geringer als die der N₂-Eliminierung im entsprechenden Diazopropan-Toluol-Addukt^{3c}. Auch das photochemische Verhalten von **3** unterscheidet sich nicht wesentlich von dem des Diazopropan-Toluol-Adduktes. Die direkte Photolyse bei 350 nm lieferte hauptsächlich Toluol (ein Produkt der [3 + 2]-Cycloreversion) neben den Cycloheptatrienen **1** und **2**, die mit



a: R = CO₂H; b = CH₂OH

a: hv (350 nm), Et₂O, 25°C: 97% 12a. — b: 1) Brom auf polymerem Träger, CH₂Cl₂, 25°C: 82% Dibrom-Addukt; 2) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), THF, 25°C: 50% 1. — c: 1) LiN(*i*Pr)₂, THF, HMPT, 0 → 25°C, CH₃I: 59% 14a; 2) LiAlH₄, Et₂O (Rückfluß): 82% 14b. — d: NaH, Et₂O, CH₃I, 0 → 25°C: 61% 11.

Benzophenon sensibilisierte Photolyse dagegen nur die N₂-Eliminierungsprodukte 1 und 2. Die Beobachtung, daß bei der sensibilisierten Photolyse kein Toluol entsteht, weist darauf hin, daß die Cycloreversion nur aus einem angeregten Singulettzustand erfolgt. Die Ergebnisse der Thermolyse und der Photolysen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

3. Stereoselektivität der N₂-Eliminierung – Thermolyse und Photolyse von optisch aktivem 3

Für die Analyse der Stereoselektivität der N₂-Eliminierung ist es notwendig, die optische Aktivität und den Enantiomerenüberschuß sowohl vom Edukt als auch von den Produkten zu ermitteln. Aus der stereochemischen Analyse der Norcaradien-, „Walk“-Umlagerung 1 → 2 war schon bekannt, daß sich die e.e.-Werte der optisch aktiven Cycloheptatriene 1 und 2 ¹H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart des chiralen Lanthaniden-Shift-Reagenzes Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-D-campherato]europium(III)

[Eu(hfc)₃] bestimmen lassen⁸⁾. Allerdings müssen die Produkte hier vorher mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie getrennt werden, was bei dem nur als Nebenprodukt gebildeten Cycloheptatrien 1 mit einem erheblichen experimentellen Aufwand verbunden ist. Wesentlich einfacher und auch genauer sollte die Bestimmung sein, wenn es gelänge, das Verhältnis sowohl der isomeren als auch enantiomeren Produkte gaschromatographisch an einer chiralen Trennphase zu analysieren. Bereits seit längerem ist bekannt, daß Cyclodextrine zur Racematspaltung eingesetzt werden können^{10a)}, in der Gaschromatographie konnten sie aber wegen ihres hohen Schmelzpunktes nur im begrenzten Maße verwendet werden^{10b)}. Kürzlich gelang es jedoch, durch Einführung längerer Alkyl- und zum Teil auch Acyl-Reste hydrophobe Cyclodextrin-Derivate herzustellen, die in Hochauflösungskapillaren als stationäre GC-Phasen geeignet sind^{10c)}. Abb. 2 zeigt das analytische Gaschromatogramm [Octakis(3-*O*-butyryl-2,6-di-*O*-pentyl)-γ-cyclodextrin¹¹⁾, 10-m-, „Fused-Silica“-Kapillare, 45°C] von (+)-1, (±)-2 und (±)-11. Daraus geht hervor, daß sowohl die Cycloheptatriene 1 und 2 als auch das Methoxy-substituierte *o*-Cymol 11 in ihre Enantiomeren getrennt werden. Damit erlaubt diese Methode die Analyse aller chiralen Reaktionsprodukte in derselben Substanzprobe ohne vorherige präparative GC-Trennung. Ähnlich gute Trennergebnisse für 1 und 2 erhält man auch mit Heptakis(2,3,6-tri-*O*-pentyl)-β-cyclodextrin als stationärer GC-Phase. Allerdings werden in diesem Fall die Enantiomeren von 11 nicht mehr getrennt.

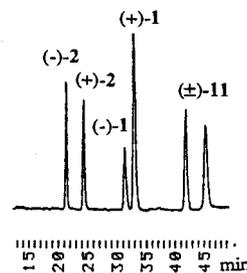


Abb. 2. Analytisches GC [10-m-, „Fused-Silica“-Kapillare, Octakis(3-*O*-butyryl-2,6-di-*O*-pentyl)-γ-cyclodextrin in OV 1701 (60:40; w/w), 45°C] von (+)-1, (±)-2 und (±)-11

In Tab. 2 sind die gaschromatographisch ermittelten Enantiomerenüberschüsse und die daraus abgeleiteten optischen Ausbeuten der Produkte 1 und 2 der thermisch und photochemisch induzierten N₂-Eliminierung von (+)-3 zusammengefaßt. Die dort angegebenen Werte zeigen, daß die

Tab. 1. Produktverhältnisse der Thermolyse und Photolysen von racemischem 3

Reaktionsbedingungen	1	2	11	
70°C, 14 h, Benzol	3	95	2	Spur
hv (350 nm)	12	18		70
hv (350 nm), Ph ₂ CO	8	92		

thermische und die direkte photochemische N_2 -Eliminierung aus **3** bezüglich beider Produkte **1** und **2** nahezu stereoselektiv abläuft. Die sensibilisierte Photolyse weist hingegen eine etwas geringere Selektivität auf. Aus dem Ergebnis, daß aus dem optisch aktiven Edukt (+)-**3** bei allen drei Anregungsarten jeweils bevorzugt (-)-**1** und (+)-**2** entstehen, kann man bereits ableiten, daß die N_2 -Eliminierung hier sowohl bei thermischer als auch photochemischer Anregung denselben stereochemischen Verlauf nimmt. Dabei bleibt bisher die Frage offen, in welche Richtung sie jeweils verläuft. Diese Frage ließ sich mit einer relativen Konfigurationszuordnung von Edukt und Produkten klären.

Tab. 2. Die gaschromatographisch ermittelten Enantiomerenverhältnisse [40-m-Glaskapillare mit Heptakis(2,3,6-tri-*O*-pentyl)- β -cyclodextrin, 90°C] der Produkte (-)-**1** und (+)-**2** bei der thermischen und photochemischen N_2 -Eliminierung von (+)-**3** [(e.e.)₀ = 70%]

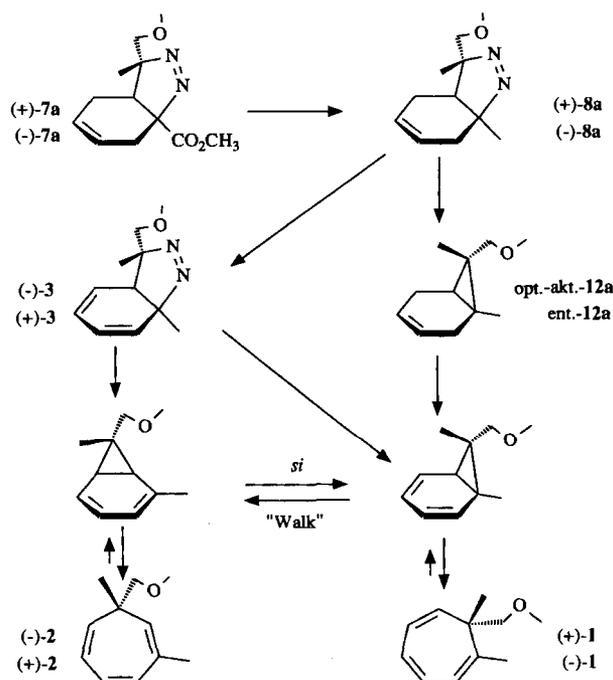
Reaktionsbedingungen	Produktverhältnisse [%]							
	(+)- 1	(-)- 1	e.e.	o.A. ^{a)}	(+)- 2	(-)- 2	e.e.	o.A. ^{a)}
70°C, 16 h	13.7	86.1	72	100	83.6	16.4	67	96 (93)
h ν (350 nm)	17.2	82.6	65	93 (91)	85.9	14.1	72	100
h ν (350 nm), Ph ₂ CO	20.7	79.3	59	84	79.3	20.7	59	84

^{a)} Optische Ausbeute o.A. = 100 \times e.e./[(e.e.)₀]; die in Klammern angegebenen Werte wurden mit dem etwas höheren e.e.-Wert des Thermolyseproduktes (-)-**1** und Photolyseproduktes (+)-**2** [(e.e.)₀ = 72] berechnet.

4. Stereochemie der N_2 -Eliminierung – Zuordnung der relativen Konfigurationen von (+)-**3** und (-)-**1** bzw. (+)-**2**

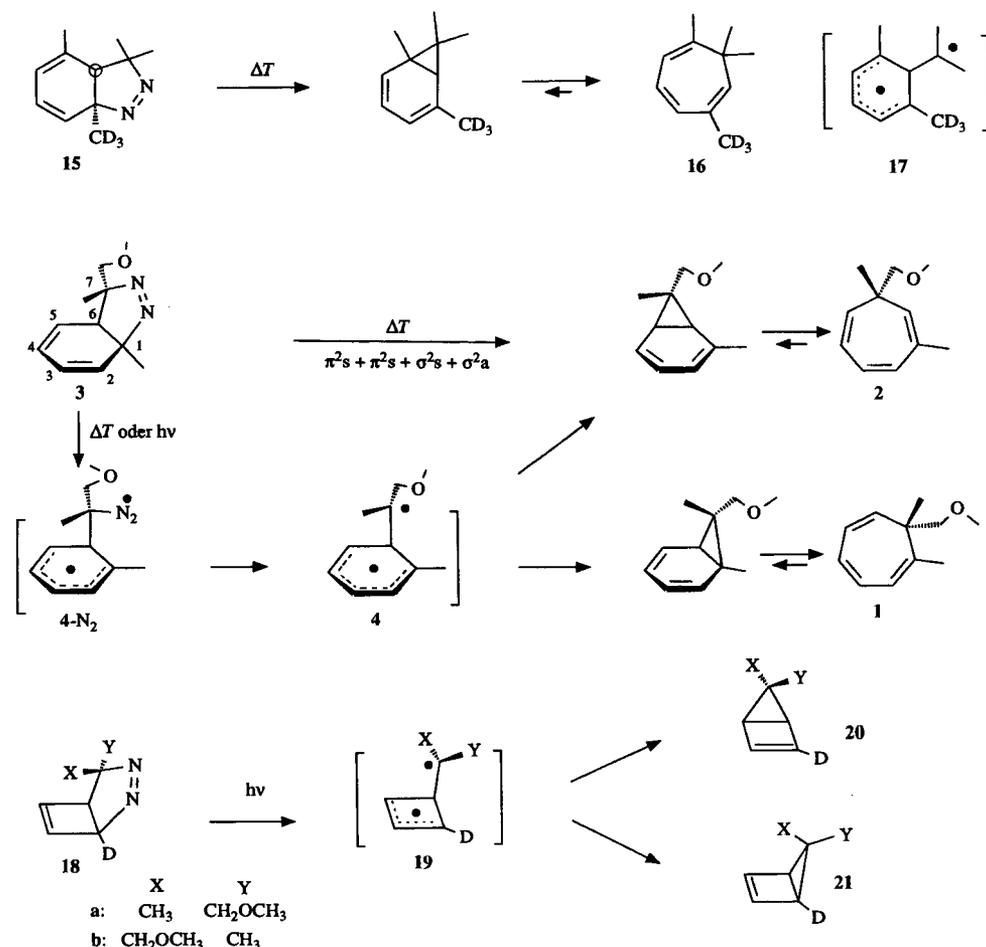
Für die Zuordnung der relativen Konfigurationen des Edukts **3** und der Produkte **1** und **2** benötigt man einen optisch aktiven Vorläufer von **3**, der unter Erhaltung der optischen Aktivität sowohl in **3** als auch in **1** (bzw. **2**) übergeführt werden kann. Am besten geeignet für eine derartige Analyse ist sicherlich optisch aktives **8a**, das sich ohne Verlust der optisch aktiven Information einerseits in **3** (durch Bromierung und Dehydrobromierung) und andererseits in **1** [durch photochemisch induzierte stereospezifische N_2 -Eliminierung (**8a** \rightarrow **12a**) sowie anschließende Bromierung und Dehydrobromierung] überführen lassen sollte. Racemisches **8a** ließ sich allerdings nicht unmittelbar durch HPLC an Triacetylcellulose in seine Enantiomere trennen, so daß wir die Enantiomeren-Trennung schon auf der Stufe des Esters **7a** durchführen mußten [1. Fraktion: (+)-**7a**, e.e. = 49%; 2. Fraktion (-)-**7a**, e.e. = 69%]. Die optisch aktiven Fraktionen setzten wir, wie schon für (\pm)-**7a** beschrieben, zu **8a** um; (+)-**7a** ergab (+)-**8a** und (-)-**7a** (-)-**8a**. Anschließend ließen sich auf den schon angegebenen Wegen (-)-**8a** in (+)-**3** (e.e. = 70%) und (+)-**8a** in (+)-**1** (e.e. = 50%) umwandeln. Die Enantiomerenüberschüsse der Produkte (+)-**3** und (+)-**1** stimmen mit denen der Edukte (-)- bzw. (+)-**7a** im Rahmen der Fehlergrenzen gut überein und zeigen, daß die genannten Reaktionsschritte erwartungsgemäß ohne Verlust der optischen Reinheit stattfinden. Unter Be-

rücksichtigung, daß die N_2 -Eliminierung **8a** \rightarrow **12a** mit Retention abläuft, sind die relativen Konfigurationen von (+)-**1** und (+)-**3** eindeutig zugeordnet. Die relativen Konfigurationen der Cycloheptatriene (+)-**1** und (-)-**2** waren schon früher über die bei höherer Temperatur (> 200°C) eintretende, stereochemisch ausführlich untersuchte Norcaradien-, „Walk“-Umlagerung⁸⁾ miteinander verbunden worden. Somit ist eine vollständige stereochemische Korrelation zwischen dem Edukt **3** und den N_2 -Eliminierungsprodukten **1** und **2** hergestellt. Dem Reaktionsschema kann man entnehmen, daß die Bildung von (+)-**2** aus (+)-**3** [bzw. (-)-**2** aus (-)-**3**] unter Inversion, die Bildung von (-)-**1** aus (+)-**3** [bzw. (+)-**1** aus (-)-**3**] dagegen unter Retention an C-7 stattfinden muß.



5. Diskussion der Ergebnisse

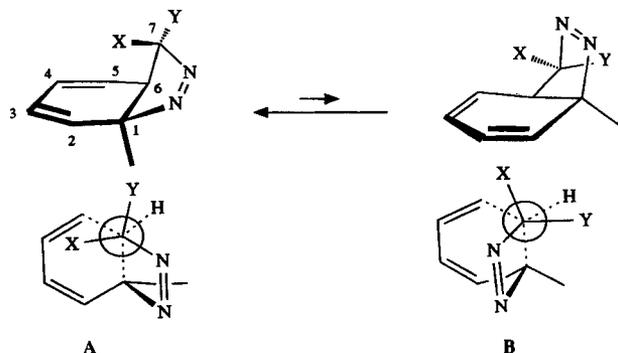
Für die Diskussion der thermischen N_2 -Eliminierung aus **3** muß man berücksichtigen, daß die schon früher untersuchte Eliminierung **15** \rightarrow **16** + N_2 ^{3c)} aufgrund ihrer Regio-spezifität sicherlich nicht über die symmetrische Diradikal-Zwischenstufe **17** sondern auf direktem Weg in einem konzentrierten Prozeß erfolgt. Analog hierzu dürfte bei thermischer Anregung auch **2** hauptsächlich durch eine konzentrierte Reaktion aus **3** entstehen und der diradikalische Weg nur von geringerer Bedeutung sein. Die beobachtete Inversion an C-7 entspricht den Erwartungen für einen Orbital-symmetrie-kontrollierten Prozeß ($\pi^2s + \pi^2s + \sigma^2s + \sigma^2a$). Allerdings schließt das photochemisch generierte Singulett-Diradikal **4** den Cyclopropan-Ring zwischen C-5 und C-7 mit vergleichbar hoher Stereoselektivität ebenfalls unter Inversion an C-7, so daß hier die stereochemischen Ergebnisse keine Differenzierung zwischen einer ein- oder zweistufig verlaufenden N_2 -Eliminierung zulassen. Die Bildung von **1** läßt sich dagegen nur mit der Diradikal-Zwischenstufe **4**



erklären. Der Ringschluß zwischen C-1 und C-7 von **4** erfolgt hochstereoselektiv mit Retention an C-7. Derselbe stereochemische Verlauf mit etwas geringerer Selektivität wird bei der thermischen N₂-Abspaltung aus **8a** und **8b** gefunden. Die Beobachtung, daß die Diastereomeren **8a** und **8b** stereospezifisch reagieren, schließt aus, daß der stereochemische Verlauf der N₂-Eliminierung auf einen Effekt der Substituenten an C-7 (z. B. unterschiedlicher Raumbedarf der CH₃- gegenüber der CH₂OCH₃-Gruppe) beruht. Die hier beobachtete Retention beim Ringschluß zwischen C-7 und C-1 überrascht, wenn man sie mit N₂-Eliminierungen aus anderen Dihydropyrazolen¹²⁾ vergleicht, die bei thermischer Anregung in der Regel vorwiegend mit Inversion stattfinden. Eine Erklärung für diesen Unterschied steht noch aus.

Auffallend ist, daß die Stereoselektivität des Ringschlusses zwischen C-7 und C-5 etwas geringer ist als die des Ringschlusses zwischen C-7 und C-1, obwohl für den letzteren ausschließlich ein diradikalischer Prozeß in Frage kommt. Falls die 2–4% Retention der Cyclisierung zwischen C-7 und C-5 eine analytische Signifikanz besitzen und nicht durch die Fehlergrenze der Methode begründet sind, so könnte man hierfür das konformative Gleichgewicht **A** ⇌ **B** verantwortlich machen. Nur in der energetisch etwas ungünstigeren Konformation **B** ist die geometrische Anordnung der C-1–N-Bindung optimal, damit bei ihrer Spaltung schon frühzeitig die Stabilisierung des entstehenden

Radikalzentrums an C-1 durch die Pentadienyl-Resonanz wirksam wird. Bei der thermisch induzierten N₂-Eliminierung könnte dieser die Aktivierungsenergie der C–N-Spaltung verringernde Effekt den Grundzustandseffekt kompensieren, so daß der Bruch der C-1–N-Bindung bevorzugt aus der energetisch ungünstigeren Konformation **B** erfolgt. Aus dieser Konformation könnte der Ringschluß zwischen C-5 und C-7 ähnlich wie bei der N₂-Eliminierung der entsprechenden Diazoalkan-Cyclobutadien-Addukten **18a, b** bevorzugt unter Retention ablaufen. Außerdem ist die Geometrie an C-7 von **B** optimal für eine 1,2-Wasserstoff-Verschiebung, die zu dem als Nebenprodukt beobachteten Methoxycymol **11** führt. Damit wäre auch zu erklären, warum **11** nur bei thermischer Anregung entsteht.



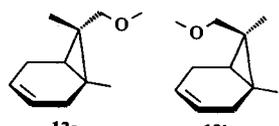
Die direkte Photolyse von **3** führt ebenso wie die thermische N_2 -Eliminierung mit hoher Stereoselektivität zu **1** (unter Retention) und **2** (unter Inversion). In diesem Fall ist eine zur thermischen Reaktion analoge konzertierte Bildung von **2** aus **3** auszuschließen. Die beobachtete Inversion widerspricht der Voraussage der Woodward-Hoffmann-Regeln²⁾, die bei photochemischer Anregung einen Retentionsverlauf verlangen, der aus geometrischen Gründen ungünstig ist. Auch die Beteiligung eines Diazenyldiradikals $4-N_2$ am Cyclisierungsprozeß ist wenig wahrscheinlich, da in diesem Fall der Ringschluß zwischen C-7 und C-1, nicht wie beobachtet mit Retention, sondern unter Rotation der C-6–C-7-Bindung mit Inversion an C-7 stattfinden müßte. Die Stereochemie der Cyclisierung zwischen C-7 und C-1 stimmt vielmehr mit Befunden für „einfache“ Dihydropyrazole¹²⁾ überein, die in allen uns bekannten Fällen Stickstoff vorwiegend unter Retention eliminieren. Überraschend scheint zunächst, daß die Reaktionen in den vinylogenen Systemen $3 \rightarrow 2 + N_2$ und $18 \rightarrow 20 + N_2$ ^{3b)} mit der beobachteten Inversion bzw. Retention gerade einen entgegengesetzten stereochemischen Verlauf nehmen. Eine Erklärung dieses scheinbaren Widerspruchs bietet wiederum das Konformationsgleichgewicht $A \rightleftharpoons B$. Offensichtlich erfolgt bei photochemischer Anregung von **3** die C–N-Spaltung nur aus der energetisch günstigeren Konformation A. In dem daraus gebildeten Diradikal **4** ist die Geometrie an C-7 optimal für den Ringschluß zwischen C-7 und C-5 mit Inversion sowie für den Ringschluß zwischen C-7 und C-1 unter Retention. Sie ist dagegen ungünstig für die in diesem Fall nicht beobachtete 1,2-Wasserstoff-Verschiebung; **18** besitzt ein wesentlich starreres Molekülgerüst als **3**, so daß derartige konformative Effekte nicht auftreten können. Zur Erklärung der beobachteten Stereochemie der N_2 -Eliminierung aus **18** muß das intermediäre Diradikal die Vorzugskonformation **19**^{3b)} besitzen. Die hohe Stereoselektivität der Ringschlußreaktionen der thermisch und photochemisch induzierten mehrstufigen N_2 -Eliminierung aus **3** zeigt, daß die Lebensdauer der möglichen Zwischenstufen (Diazenyl-Diradikal $4-N_2$ ¹³⁾ bzw. das N_2 -freie Diradikal **4**) extrem kurz sein muß. Bindungsrotationen können auf diesen Stufen offensichtlich nicht mit der N_2 -Abspaltung und den Ringschlußreaktionen konkurrieren.

Es stellt sich nun die Frage, welche Rückschlüsse die N_2 -Eliminierung aus **3** und **18** auf den Mechanismus der Cyclopropan-„Walk“-Umlagerung erlaubt. In beiden Systemen wird nach den obigen Ausführungen ein Diradikal **4** bzw. **19** durchlaufen, das als potentielle Zwischenstufe für die entsprechende „Walk“-Umlagerung im Norcaradien- bzw. Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-System in Frage kommt. Die Beteiligung von **19** an der Bicyclopenten-„Walk“-Umlagerung scheidet jedoch zumindest in der gezeigten Vorzugskonformation aus, da **19** den Ring unter Retention an C-5 schließt, während die Bicyclopenten-„Walk“-Umlagerung mit Inversion an C-5 stattfindet. Folglich liegt bei dieser Umlagerung entweder eine nicht äquilibrierende Diradikal-Zwischenstufe in einer anderen Konformation oder aber ein konzertierter Prozeß ($\pi^2s + \sigma^2a$) vor. Die thermische „Walk“-Umlagerung im unsubstituierten Stammsystem Bi-

cyclo[2.1.0]pent-2-en ist in den letzten Jahren auch Gegenstand von theoretischen Untersuchungen. Die neuesten ab-initio-Rechnungen¹⁴⁾ sprechen für einen konzertierten Prozeß. Bei der N_2 -Eliminierung aus **3** stimmt die Stereochemie des Ringschlusses zwischen C-5 und C-7 mit der Stereochemie der Norcaradien-„Walk“-Umlagerung überein. Es besteht daher eine hohe Wahrscheinlichkeit, daß bei der „Walk“-Umlagerung eine ähnliche diradikalische Zwischenstufe wie bei der N_2 -Eliminierung aus **3** auftritt, die keine konformative Äquilibrierung erfährt und daher einen stereospezifischen Ringschluß im Sinne eines „least-motion“-Prozesses vollzieht. Zur Zeit wird auch versucht, die verschiedenen möglichen Wege der „Walk“-Umlagerung im Norcaradien analog zum homologen Bicyclo[2.1.0]pent-2-en mit Hilfe von quantenchemischen ab-initio-Verfahren zu berechnen; veröffentlichte Ergebnisse liegen jedoch bisher nicht vor¹⁵⁾. Nach einer älteren semiempirischen Berechnung (MINDO/2)¹⁶⁾ soll der Inversionsprozeß (si) gegenüber dem Retentionsprozeß (sr) um 1.4 kcal/mol bevorzugt sein.

Überraschend ist das Ergebnis der sensibilisierten Photolyse von optisch aktivem **3**. Die unterschiedliche Produktverteilung bei der sensibilisierten und direkten Photolyse von (\pm)-**3** erlaubt den Rückschluß, daß hier die N_2 -Eliminierung aus dem angeregten Triplettzustand von **3** erfolgt und zum Triplett-Diradikal ³[**4**] führt. Wie das in Tab. 3 aufgeführte Beispiel der stereounspezifisch verlaufenden, photosensibilisierten N_2 -Abspaltung von **8a** und **8b** zeigt, sind derartige 1,3-Diradikale im Triplettzustand in der Regel so langlebig, daß Bindungsrotation hier erfolgreich mit der Ringschlußreaktion konkurrieren kann¹⁷⁾. Die Stereoselektivität bei der photosensibilisierten N_2 -Eliminierung von **3** ist zwar geringer als bei der direkten Photolyse, erreicht aber immer noch eine optische Ausbeute von jeweils 84% für die Bildung von **1** und **2**. Beide Ringschlußreaktionen verlaufen also mit 92proz. Stereoselektivität, die damit signifikant höher ist als die für einen stereounspezifischen Prozeß erwartete, wie sie beispielsweise für die N_2 -Eliminierung von **8a** und **8b** gefunden wird. Aus diesem Ergebnis muß man schließen, daß ³[**4**] eine wesentlich kürzere Lebensdauer besitzt als normalerweise 1,3-Diradikale im Triplettzustand^{18a)}. Die Lebensdauer, die hier kürzer als die Dauer einer Rotation um die Bindung C-6–C-7 sein muß, kann einerseits durch ein ungewöhnlich rasches „intersystem-crossing“ ³[**4**] \rightarrow ¹[**4**] oder andererseits durch einen Ringschluß von ³[**4**]

Tab. 3. Produktverhältnis der thermischen und photochemischen N_2 -Eliminierung von a) **8a** und b) **8b**

Reaktionsbedingungen		
	12a	12b
a) 180°C, 4h	90	10
hv (350 nm), 25°C	99	1
hv (350 nm), Ph ₂ CO, 25°C	69	31
b) 180°C, 4h	11	89
hv (350 nm), 25°C	2	98
hv (350 nm), Ph ₂ CO, 25°C	62	38

unter Erhaltung der Spin-Multiplizität zu den entsprechenden Triplett-Norcaradienen bedingt sein. Daß der zweite Prozeß hier durchaus im Bereich der Möglichkeiten ist, zeigt eine ab-initio-Rechnung von Staemmler^{18b)}, nach der die Energiedifferenz zwischen den Triplettzuständen von unsubstituiertem Norcaradien und dem zugehörigen Diradikal nur 3.3 kcal/mol beträgt. Das Ergebnis, daß das Triplett-Diradikal ³[4] Ringschlußreaktionen mit signifikanter Stereoselektivität eingeht, legt nahe, auch die photosensibilisierte Norcaradien-,Walk“-Umlagerung¹⁹⁾, die ebenfalls eine beachtliche Stereoselektivität zeigt, über eine derartige Diradikal-Zwischenstufe zu formulieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdp. sind unkorrigiert. — ¹H- und ¹³C-NMR: WP-80 oder AM-400 (Bruker). — IR: Infrarot-Gitter-Spektrometer 681 (Perkin-Elmer). — MS: CH-5 (Varian-MAT). — UV: Cary 17 (Varian). — GC-Analysen: F-22 (Perkin-Elmer); HP-5890 (Hewlett-Packard); Glas- bzw. Quarzkapillarsäulen; Trägergas: N₂; Strömungsgeschwindigkeit: ca. 1 ml/min; Teilungsverhältnis: 1:100; quantitative Auswertung mit Integrator M-3 Calculating Integrator (Perkin-Elmer), HP-3390 A (Hewlett-Packard) oder Minigrator (Spectra Physics). — GC-Trennungen: 90 P (Varian), gepackte Säulen, Trägergas: He. — HPLC-Enantiomertrennungen: HPLC-Pumpe Waters 6000 A mit Injektionssystem Waters U6K, UV-Detektor Altex 153 (254 nm) oder Du Pont UV-Spektrophotometer mit variabler Wellenlänge, Polarimeter-Detektor Perkin-Elmer 241 LC; für präparative Trennungen auch Du Pont Liquid Chromatograph 830; HPLC-Säulen (Macherey und Nagel): Länge 25 cm, Innendurchmesser 20, 10 oder 4 mm; stationäre Phase: Triacetylcellulose CEL AL-40 XF (Korngröße 7 µm); mobile Phase: Ethanol/H₂O (96:4). — Mitteldruckchromatographie (MPLC): Fertigsäulen (Kieselgel 60, Korngröße 40–70 µm) mit Duramat-Dosiereinrichtung (Schleife aus PVC-Schlauch, *d* = 1 mm, Aufgabevolumen 5–10 ml). — Drehwertmessungen: Polarimeter Perkin-Elmer 241. — Die Thermolysen wurden in durch Auskochen mit Triethylamin desaktivierten, zugeschmolzenen Pyrex-NMR-Röhrchen oder Schmelzpunktröhrchen aus Natronglas in einem Bad- oder Heißluft-Thermostaten [Temperaturkonstanz: jeweils ±0.1 °C; Temperaturmessung: geeichtes Digitalthermometer S 1223 mit Pt-100-Meßfühler (Burster)] durchgeführt. — Photolysen: Rayonet-Photoreaktor RPR 100 (Southern New England Ultraviolet Company).

7a und 7b: Zu 300 ml einer ca. 0.6 M Lösung von 2-Diazo-1-methoxypropan (**6**) in Ether gibt man 35 g (0.25 mol) 1,4-Cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (**5**). Die Reaktionsmischung wird bei 0 °C bis zur Entfärbung gerührt (ca. 4 d); danach entfernt man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und nicht umgesetztes Edukt sowie Zerfallsprodukte des Diazoalkans (Methoxyacetazin) im Ölpumpenvakuum (10⁻³ Torr/60–65 °C). Der Rückstand, ein braunes Öl, enthält **7a** und **7b** im Verhältnis von ca. 3:1 (¹H-NMR). Die Diastereomeren werden durch MPLC an Kieselgel [Laufmittel Hexan/Essigester (17:3); Strömungsgeschwindigkeit 13 ml/min; 1. Fraktion: **7b**, 2. Fraktion: **7a**] als farblose Kristalle erhalten; Ausb. 8.7 g (15%) **7a**, Schmp. 44 °C, 3.1 g (5%) **7b**, Schmp. 45.5 °C. Das Hauptprodukt **7a** kann auch direkt aus dem Gemisch durch fraktionierende Kristallisation aus Ether (–25 °C) erhalten werden; Ausb. 6.8 g (11%). Das bei der Aufarbeitung erhaltene Kurzwegdestillat besteht hauptsächlich aus **5** und Methoxyacet-

azin und kann erneut mit **6** umgesetzt werden, evtl. nach vorheriger Destillation im Wasserstrahlvakuum (Füllkörperkolonne, Dephlegmator). Die zwischen 90 und 100 °C entnommene Fraktion enthält ca. 90–95% **5**.

7a: ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 1.08 (s, 3H, 7-CH₃), 1.71–1.94 (m, 2H, 2-H), 2.56–2.79 (m, 3H, 5-, 6-H), 2.98 (s, 3H, CH₂OCH₃), 3.16, 3.36 (AB-Spektrum, 2H, CH₂OCH₃, *J*_{A,B} = 9.5 Hz), 3.35 (s, 3H, CO₂CH₃), 5.30–5.73 (m, 2H, 3-, 4-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹, 2990, 2960, 2930, 2890, 2880, 2850 (C–H), 2830, 2810 (O–C–H), 1735 (C=O), 1565 (N=N), 1470–1440, 1380, 1370 (C–H), 1270, 1250, 1220, 1190, 1115, 1050, 1030 (C–O), 710 (C–H). — UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 323 nm (178).

7b: ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 1.32 (s, 3H, 7-CH₃), 1.50 bis 2.87 (m, 5H, 2-, 5-, 6-H), 2.98 (s, 3H, CH₂OCH₃), 3.35 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.40, 3.50 (AB-Spektrum, 2H, CH₂OCH₃), 5.42–5.85 (m, 2H, 3-, 4-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹, 2990, 2960, 2930, 2890 (C–H), 2830, 2810 (O–C–H), 1735 (C=O), 1640 (C=C), 1565 (N=N), 1470–1440, 1390, 1380, 1370 (C–H), 1270, 1250, 1220, 1110, 1050 (C–O), 710 (C–H). — UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 326 nm (169).

8a (R = CH₂OH) und **8b** (R = CH₂OH): Zu einer gerührten Lösung von 80 ml 1 M Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) (0.08 mol) in Hexan tropft man unter Argon bei –78 °C eine Lösung von 8.5 g (35.7 mmol) **7a** in 20 ml wasserfreiem Ether, rührt 4 h bei –78 °C und 2 h bei Raumtemperatur und hydrolysiert die Mischung unter Eiskühlung durch tropfenweise Zugabe von 8 ml wasserfreiem Methanol, sowie 10 ml eines Tetrahydrofuran/Wassergemisches (4:1). Die durch ausfallendes Aluminiumhydroxid erstarrte Reaktionsmischung wird im Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und der Rückstand 3 d mit Ether im Soxhlett-Extraktor extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Extrakt hinterbleibt ein farbloses Öl; Ausb. 7.2 g (96%) **8a** (R = CH₂OH). — Die Darstellung von **8b** (R = CH₂OH) aus **7b** erfolgt analog; Ansatz 3.0 g (12.6 mmol) **7b** in 10 ml Ether, 25 ml DIBAL-H in Hexan; Ausb. 2.3 g (87%) **8b** (R = CH₂OH).

8a (R = CH₂OH): ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.15 (s, 3H, 7-CH₃), 1.73–2.37 (m, 5H, 2-, 5-, 6-H), 2.45–2.89 (br., 1H, OH), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 3.44, 3.76 (dd, 2H, 7-CH₂, *J*_{A,B} = 10.0 Hz), 3.65, 4.10 (ddm, 2H, 1-CH₂, *J*_{A,B} = 12.0 Hz), 5.50–5.95 (m, 2H, 3-, 4-H). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3400 cm⁻¹ (O–H), 3040, 2980, 2940, 2890 (C–H), 2830 (O–C–H), 1660, 1640 (C=C), 1570 (N=N), 1470–1440, 1390, 1370 (C–H), 1110, 1050 (C–O), 720 (C–H).

8b (R = CH₂OH): ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.39 (s, 3H, 7-CH₃), 1.75–3.32 (m, 5H, 2-, 5-, 6-H), 2.93–3.17 (br., 1H, OH), 3.25 (s, 3H, OCH₃), 3.31–3.60 (dd, 2H, 7-CH₂, *J*_{A,B} = 10.0 Hz), 3.45, 4.08 (ddm, 2H, 1-CH₂, *J*_{A,B} = 12 Hz), 5.49–5.93 (m, 2H, 3-, 4-H). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3380 cm⁻¹ (O–H), 3040, 2980, 2940, 2880 (C–H), 2820 (O–C–H), 1650 (C=C), 1570 (N=N), 1470–1440, 1390, 1370 (C–H), 1200, 1110, 1050 (C–O).

8a (R = CH₂OTs) und **8b** (R = CH₂OTs): Zu einer Suspension von 0.87 g (36 mmol) Natriumhydrid, das zuvor durch mehrfaches Waschen einer NaH/Öl-Dispersion mit Pentan vom Öl befreit worden war, in 20 ml wasserfreiem Ether gibt man nacheinander vorsichtig Lösungen von 7 g (33 mmol) Alkohol **8a** (R = CH₂OH) sowie von 7 g (36 mmol) frisch sublimiertem *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in jeweils 20 ml Ether und rührt die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemperatur. Nach Filtration des entstandenen Natriumchlorids und Destillation des Lösungsmittels wird das rohe Tosylat durch Behandlung mit geringen Mengen eines Pentan/Ether-Gemisches (3:1) oder durch Säulenchromatographie an Florisil [Pentan/Ether (3:1)] von nicht umgesetztem Tosylchlorid be-

freit; Ausb. 6.7 g (55%) **8a** ($R = \text{CH}_2\text{OTs}$) (gelber Feststoff). — Die Darstellung von **8b** ($R = \text{CH}_2\text{OTs}$) aus **8b** ($R = \text{CH}_2\text{OH}$) erfolgt analog; Ansatz 2.2 g (10.5 mmol) **8b** ($R = \text{CH}_2\text{OH}$) in 10 ml Ether, 0.28 g (11.5 mmol) NaH, 2.2 g (11.5 mmol) TsCl, jeweils in 5 ml Ether; Ausb. 2.0 g (52%) **8b** ($R = \text{CH}_2\text{OTs}$); Schmp. 78.5°C (Zers.).

8a ($R = \text{CH}_2\text{OTs}$): $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ (s, 3H, 7- CH_3), 1.88–2.42 (m, 5H, 2-, 5-, 6-H), 2.45 (s, 3H, Ar- CH_3), 3.23 (s, 3H, OCH_3), 3.35, 3.65 (dd, 2H, 7- CH_2 , $J_{\text{A,B}} = 10.0$ Hz), 4.12, 4.39 (dd, 2H, 1- CH_2 , $J_{\text{A,B}} = 12.0$ Hz), 5.47, 6.00 (m, 2H, 3-, 4-H), 7.34, 7.81 (ddm, 4H, Ar-H, $J_{\text{A,B}} = 9.0$ Hz). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3040$ cm^{-1} , 2990, 2940, 2895 (C–H), 2830 (O–C–H), 1600 (C=C), 1570 (N=N), 1470–1440 (C–H), 1360, 1190 (S–O), 1180, 1110 (C–O), 850, 820 (Ar-H), 670 (C–H).

8b ($R = \text{CH}_2\text{OTs}$): $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.39$ (s, 3H, 7- CH_3), 1.65–2.38 (m, 5H, 2-, 5-, 6-H), 2.45 (s, 3H, Ar- CH_3), 3.28 (s, 3H, OCH_3), 3.55 (s, 2H, 7- CH_2), 4.12, 4.42 (dd, 2H, 1- CH_2 , $J_{\text{A,B}} = 10.0$ Hz), 5.51–6.02 (m, 2H, 3-, 4-H), 7.29–7.89 (m, 4H, Ar-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3040$ cm^{-1} , 2980, 2960, 2920 (C–H), 2820 (O–C–H), 1600 (C=C), 1570 (N=N), 1480, 1460, 1390 (C–H), 1360, 1180 (S–O), 1105 (C–O), 855, 835 (Ar-H), 670, 660 (C–H).

8a ($R = \text{CH}_3$) und **8b** ($R = \text{CH}_3$): Zu einer Lösung von 6.5 g (18 mmol) Tosylat **8a** ($R = \text{CH}_2\text{OTs}$) in 10 ml wasserfreiem THF gibt man bei 0°C 40 ml einer 1 M Lösung von Lithiumtriethylborhydrid („Superhydrid“) (40 mmol) in THF mit Hilfe einer Glasspritze und erhitzt die Reaktionsmischung unter Argon 4 h unter Rückfluß. Nach Beendigung der Reaktion zerstört man überschüssiges Hydrid durch vorsichtige, tropfenweise Zugabe von Wasser. Anschließend werden die Organoborane bei 0°C durch Zusatz von 35 ml 3 M Natronlauge und danach durch (anfänglich tropfenweise) Zugabe von 35 ml 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung oxidiert. Man entfernt das Eisbad, erwärmt 2 h auf 50°C, trennt die Phasen und extrahiert sowohl die wäßrige als auch die organische Phase (THF/Wasser-Gemisch) mehrmals mit Pentan. Die Pentan-Phasen werden vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wird durch Chromatographie an Florisil [Pentan/Ether (3:1)] gereinigt; Ausb. 2.3 g (66%) **8a** ($R = \text{CH}_3$). — Die Darstellung von **8b** ($R = \text{CH}_3$) aus **8b** ($R = \text{CH}_2\text{OTs}$) verläuft analog; Ansatz 1.95 g (5.4 mmol) **8b** ($R = \text{CH}_2\text{OTs}$) in 5 ml THF, 12 ml 1 M Lösung von LiEt_3BH in THF; Ausb. 0.58 g (55%) **8b** ($R = \text{CH}_3$).

8a ($R = \text{CH}_3$): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.07$ (s, 3H, 7- CH_3), 1.42 (s, 3H, 1- CH_3), 1.67, 1.79 (m, 3H, 5-, 6-H), 1.95 (dm, 1H, 2- H_{exo} , $J_{2,2'} = 17.0$ Hz), 2.40 (ddm, 1H, 2- H_{endo} , $J_{2,3} = 5.0$ Hz), 3.01 (s, 3H, OCH_3), 3.12, 3.42 (dd, 2H, 7- CH_2 , $J_{\text{A,B}} = 9.5$ Hz), 5.53, 5.59 (m, 2H, 3-, 4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , DEPT): $\delta = 17.3$, 26.6 (CH_3 , 1-, 7- CH_3), 23.1, 33.8 (CH_2 , C-2, -5), 40.5 (CH, C-6), 58.9 (CH_3 , OCH_3), 78.1 (CH_2 , 7- CH_2), 92.5, 95.1 (C, C-1, -7), 126.3, 129.3 (CH, C-3, -4). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3040$ cm^{-1} , 2970, 2930, 2890 (C–H), 2830 (O–C–H), 1660, 1640 (C=C), 1570 (N=N), 1470–1440, 1390, 1370 (C–H), 1195, 1115 (C–O), 715 (C–H). — UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 324 nm (185).

8b ($R = \text{CH}_3$): $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.25$ (s, 3H, 7- CH_3), 1.31 (s, 3H, 1- CH_3), 1.37 (m, 1H, 6-H), 1.57–2.71 (m, 4H, 2-, 5-H), 3.02 (s, 3H, OCH_3), 3.29, 3.61 (dd, 2H, 7- CH_2), 5.45–5.88 (m, 2H, 3-, 4-H). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3040$ cm^{-1} , 2970, 2930, 2890, 2880 (C–H), 2830, 2810 (O–C–H), 1640 (C=C), 1570 (N=N), 1470–1440, 1390–1350 (C–H), 1110 (C–O), 670 (C–H). — UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 325 nm (180).

9a: Zu einer Lösung von 2.0 g (10.3 mmol) **8a** ($R = \text{CH}_3$) in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan gibt man unter Lichtausschluß 8.0 g (ca. 12 mmol) Brom auf polymerem Träger (Amberlyst A 26, 1.4–1.8 mmol/g Harz, Fa. Fluka) und rührt ca. 10 h bei Raum-

temperatur. Das Ende der Bromierung wird dünnschichtchromatographisch detektiert [CH_2Cl_2 /Essigester (9:1)]. Man dekantiert, wäscht den Rückstand mehrmals mit Dichlormethan und filtriert die vereinigten Phasen durch Florisil mit Hilfe einer Glasfilterfritte. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. bleibt ein gelbliches Öl zurück, das laut $^1\text{H-NMR}$ aus zwei Isomeren besteht (ca. 2:1); Ausb. 3.3 g (91%) **9a**. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$, 1.63 (4 s, 1-, 1'-, 7-, 7'- CH_3), 1.75, 2.95 (m, 2-, 2'-, 5-, 5'-, 6-, 6'-H), 3.34, 3.35 (2 s, OCH_3), 3.38–3.93 (2 dd, 7- CH_2 , 2'AB-Spektren), 4.00, 4.58 (m, 3-, 3'-, 4-, 4'-H). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980$ cm^{-1} , 2930–2880 (C–H), 2820 (O–C–H), 1560 (N=N), 1470–1440, 1390–1370 (C–H), 1195, 1170, 1115 (C–O), 680, 670 (C–Br).

3: Eine Suspension von 4.0 g (36.0 mmol) frisch sublimiertem KOtBu in 40 ml wasserfreiem THF wird bei -15°C (Kryostat) unter Argon tropfenweise mit einer Lösung von 4.0 g (11.3 mmol) des Dibromids **9a** in 10 ml wasserfreiem THF versetzt und 16 h bei -15°C gerührt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch [Pentan/Ether (3:1)] verfolgt (R_f -Werte s. u.). Das Lösungsmittel wird bei ca. -10°C i. Ölpumpenvak. abdestilliert, der dunkelbraune Rückstand mit Ether aufgenommen und durch eine mit Florisil gefüllte Glasfilterfritte filtriert. Von dem nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltenen gelbbraunen Rückstand wird ein DC angefertigt [Pentan/Ether (3:1)]; $R_f = 0.9$ – 0.95 (unbekanntes, intensiv gelbes Nebenprodukt), 0.8 – 0.9 (durch thermische N_2 -Eliminierung entstandenes Cycloheptatrien; bei Einhaltung der Reaktionstemp. praktisch nicht nachweisbar), 0.5 (Hauptprodukt **3**, sehr UV-aktiv). Die nicht näher charakterisierte unpolare Verunreinigung wird durch Säulenchromatographie an Florisil [Laufmittel Pentan/Ether (3:1)] bei -10°C abgetrennt. Nach Destillation des Laufmittels i. Wasserstrahlvak. bei $<0^\circ\text{C}$ erhält man ein farbloses Öl; **3** wird bei -78°C aus Pentan umkristallisiert und wegen seiner Thermolabilität bei -25°C in Lösung aufbewahrt; Ausb. 0.75 g (35%) **3**; Schmp. ca. 15°C . — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.93$ (s, 3H, 7- CH_3), 1.44 (s, 3H, 1- CH_3), 2.28 (dd, 1H, 6-H, $J_{5,6} = 5.8$ Hz, $J_{4,6} = 1.0$ Hz), 3.04 (s, 3H, OCH_3), 3.25, 3.66 (dd, 2H, 7- CH_2 , $J_{\text{A,B}} = 9.8$ Hz), 5.47 (ddt, 1H, 5-H, $J_{4,5} = 9.5$ Hz), 5.58 (ddd, 1H, 4-H, $J_{3,4} = 5.5$ Hz), 5.74 (ddt, 1H, 3-H), 5.83 (d 1H, 2-H, $J_{2,3} = 9.5$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , DEPT): $\delta = 17.1$, 27.3 (CH_3 , 1-, 7- CH_3), 41.6 (CH, C-6), 59.0 (CH_3 , OCH_3), 76.9 (CH_2 , 7- CH_2), 92.3, 101.0 (C, C-1, -7), 120.8, 122.5, 125.1, 125.2 (CH, C-2, -3, -4, -5). — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3040$, 2980, 2930, 2880 (C–H), 2830 (O–C–H), 1620, 1600 (C=C), 1550 (N=N), 1455, 1385–1365 (C–H), 1120 (C–O), 700 (C–H). — UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 329 nm (238), 244 (4800).

Versuch zur Darstellung von 9b: 2 g (ca. 3 mmol) Brom auf polymerem Träger werden zu einer Lösung von 0.5 g des Dihydropyrazols **8b** ($R = \text{CH}_3$) in 5 ml wasserfreiem Dichlormethan gegeben und unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur 7 h gerührt. Das Ende der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch detektiert. Die Lösung wird dekantiert, der Rückstand mehrfach mit Dichlormethan gewaschen, und die vereinigten organischen Phasen werden durch Filtration durch Florisil gereinigt. Nach Destillation des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. hinterbleibt ein hellgelbes Öl. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ist die gewünschte Substanz **9b** maximal zu ca. 10% und als Hauptprodukt unter Verlust der Methoxymethyl-Gruppe ein tricyclischer Monobromether entstanden, der ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wird; Ausb. 0.8 g (88%). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.37$, 1.39 (2 s, 6H, 4-, 7- CH_3), 1.45–2.80 (m, 5H, 8-, 10-, 11-H), 3.04–4.60 (m, 4H, 1-, 3-, 9-H). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2970$ cm^{-1} , 2930, 2870 (C–H), 1570 (N=N), 1480–1430, 1390, 1370 (C–H), 1110, 1080 (C–O), 660, 640 (C–Br).

10: Zu einer Suspension von 0.5 g (4.5 mmol) frisch sublimiertem KOtBu in 5 ml wasserfreiem THF tropft man die Lösung von 0.7 g (2.7 mmol) Bromether (vorhergehende Stufe), rührt die Mischung 12 h bei 0°C, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographiert den Rückstand an Florisil mit Pentan/Ether (3:1) als Laufmittel. Der weiße Feststoff wird aus Pentan/Ether (4:1) bei 0 bis -20°C umkristallisiert; Ausb. 0.29 g (60%) **10**, Schmp. 56°C. — ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 0.98–1.37, 1.57–1.91 (2 m, 3H, 10-, 11-, 11-H), 1.40, 1.45 (2 s, 6H, 1-, 4-CH₃), 3.42, 3.62 (AB-Spektrum, 2H, 5-, 5-H, J_{A,B} = 12.0 Hz), 3.83 (m, 1H, 7-H), 5.46–5.70 (m, 1H, 8-H, J_{8,9} = 10.0 Hz, J_{7,8} = 6.0 Hz), 5.80–5.98 (dd, 1H, 9-H, J_{7,9} = 1.6 Hz). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹, 2970, 2930, 2880 (C–H), 1640 (C=C), 1535 (N=N), 1470–1440, 1395, 1375 (C–H), 1180, 1160 (C–O), 835, 760 (C–H). — UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 334 nm (360).

Thermolysen und Photolysen von racemischem 3: Die Produktverhältnisse der Thermolyse sowie der direkten und sensibilisierten Photolyse von **3** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Thermolyse von (±)-3: a) In einem thermostatisierten Ölbad werden ca. 40 µl einer etwa 10proz. Lösung von racemischem **3** in [D₆]Benzol in einem zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen 12 h bei 70°C thermolysiert. Das ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) zeigt, daß sich unter vollständigem Umsatz von **3** das bereits bekannte 7-(Methoxymethyl)-2,7-dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien (**2**) als Hauptprodukt gebildet hat. Die GC-Analyse der Thermolyselösung (Siliconöl, OV 17, 25 m, 120°C) ergibt ein Gemisch von drei Produkten: **2**:**1**:**11** = 95.4%:2.5%:2.1%. Retentionszeiten [min]: 5.52 (**2**), 6.50 (**1**), 7.42 (**11**). Durch Retentionszeitenvergleich mit unabhängig synthetisierten Substanzproben (Siliconöl, OV 17, 25 m, 100 und 120°C; Carbowax, 50 m, 120 und 130°C) wurde ermittelt, daß es sich bei den Nebenprodukten um die Verbindungen 7-(Methoxymethyl)-1,7-dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien (**1**) und 1-Methoxy-2-(2-tolyl)propan (**11**) handelt.

2: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.08 (s, 3H, 7-CH₃), 1.80 (d, 3H, 2-CH₃, J_{1,CH₃} = 1.3 Hz), 3.10 (s, 3H, OCH₃), 3.13 (dd, 2H, 7-CH₂, J_{A,B} = 8.5 Hz), 4.98 (m, 1H, 1-H), 5.24 (dm, 1H, 6-H, J_{5,6} = 10.0 Hz, J_{4,6} = 1.0 Hz), 6.01 (ddd, 1H, 5-H, J_{4,5} = 5.2 Hz, J_{3,5} = 2.0 Hz), 6.20–6.28 (m, 2H, 3-, 4-H, J_{3,4} = 11.0 Hz). — ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, DEPT): δ = 19.6, 23.3 (CH₃, 2-, 7-CH₃), 38.4 (C, 7-C), 59.0 (CH₃, OCH₃), 79.2 (CH₂, 7-CH₂), 124.3, 124.4, 128.5, 129.0, 132.4 (CH, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-C), 132.3 (C, 2-C). — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3050–2800 cm⁻¹ (C–H), 1110 (C–O), 1480–1430 (C–H). — MS (70 eV): m/z = 164 [M⁺], 132 [M⁺ – CH₃OH], 119 [M⁺ – CH₂OCH₃], 91 [C₇H₇⁺], 77 [C₆H₅⁺], 39 [C₃H₃⁺].

b) Eine Lösung von 10 mg (0.05 mmol) **3** in 0.5 ml CDCl₃ wird im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 48.9°C bei sechs verschiedenen Zeiten zwischen 15 und 575 min bis zu einem Umsatz von 74.8% thermolysiert. Aus der Zeitabhängigkeit des ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Produktverhältnisses [**3**]:[**2**] wird die spezifische Geschwindigkeitskonstante zu k(**3** → **2** + N₂) = (4.02 ± 0.15) × 10⁻⁵ s⁻¹ (r = 0.997) und damit die Gibbs-Aktivierungsenthalpie ΔG^{*} = 25.4 kcal/mol ermittelt.

Direkte Photolyse von (±)-3: a) Eine Lösung von ca. 10 mg (0.05 mmol) **3** in 0.5 ml wasserfreiem Ether wird im Quarz-NMR-Röhrchen 2 h bei -20°C im Rayonet-Reaktor bei 350 nm bestrahlt. Man erhält ein Gemisch von 69.6% Toluol sowie einer Vielzahl von Sekundärprodukten in geringen Konzentrationen, die wahrscheinlich durch den Zerfall der beiden offenbar photochemisch nicht stabilen Cycloheptatriene **1** und **2** entstanden sind. Das Edukt **3** kann dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachgewiesen werden.

b) Man photolysiert ca. 10 mg (0.05 mmol) **3** in 0.5 ml Ether 10 min unter den ansonsten gleichen Bedingungen wie bei a). Die Produkte werden mittels PSC [Laufmittel Pentan/Ether (10:1)] vom Edukt **3** abgetrennt, und ihr Verhältnis wird gaschromatographisch analysiert. Unter Berücksichtigung des Ergebnisses von a) erhält man folgendes Produktverhältnis: 69.6% Toluol:17.8% **2**:12.6% **1**; **11** entsteht in Spuren.

Sensibilisierte Photolyse von (±)-3: Eine Lösung von 10 mg (0.05 mmol) **3** und 100 mg (0.55 mmol) Benzophenon in 1 ml wasserfreiem Ether wird 15 min im Rayonet-Reaktor bei 350 nm und -10°C in einer Quarz-Apparatur bestrahlt. Der Umsatz des Edukts **3** wird dünnschichtchromatographisch überprüft. Die Produkte werden mittels präparativer DC vom Edukt und vom Sensibilisator abgetrennt und gaschromatographisch analysiert. Man erhält folgendes Verhältnis der isomeren Cycloheptatriene: 91.9% **2**:8.1% **1**. Es liegen wiederum zahlreiche Sekundärprodukte in größtenteils sehr geringer Konzentration vor. Im Gegensatz zur direkten Photolyse entsteht hier kein Toluol.

Synthese von 1. — a) **12a:** Eine Lösung von 0.6 g (3.6 mmol) **8a** (R = CH₃) in 20 ml wasserfreiem, mit Argon gesättigtem Ether wird 20 h bei Raumtemp. in einer Quarzapparatur im Rayonet-Photoreaktor bei 350 nm bestrahlt. Das Photolysat wird gaschromatographisch analysiert (Siliconöl, OV 17, 25 m, 120°C) und der Ether i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Es bleibt ein schwach gelbes Öl zurück; Ausb. 0.5 g (84%) **12a** und **12b** im Verhältnis 99:1 (GC-Analyse). — ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 0.48 (br. d, 1H, 6-H, J_{5,6} = 7.0 Hz), 1.10, 1.16 [2 s, 6H, 1-, 7-(CH₃)₂], 1.91–2.34 (m, 4H, 2-, 5-H₂), 3.13 (s, 3H, CH₂OCH₃), 3.07, 3.28 (AB-Spektrum, 2H, CH₂OCH₃, J_{A,B} = 10.0 Hz), 5.42–5.60 (m, 2H, 3-, 4-H). — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹, 2980, 2960, 2930, 2880 (C–H), 2830, 2810 (O–C–H), 1670 (C=C), 1470–1430, 1380, 1375 (C–H), 1240, 1105 (C–O), 670 (C–H). — MS (70 eV): m/z = 166 [M⁺], 151 [M⁺ – CH₃], 134 [M⁺ – CH₃OH], 91 [C₇H₇⁺].

b) **12b:** Eine Lösung von ca. 10 mg (0.05 mmol) **8b** (R = CH₃) in 0.5 ml [D₆]Benzol wird im Quarz-NMR-Röhrchen im Rayonet-Reaktor bei 350 nm bis zum vollständigen Umsatz (ca. 10 h) bestrahlt. Laut GC-Analyse besteht das Reaktionsgemisch nur aus **12b** und **12a** im Verhältnis 98:2. — ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 0.46 (br. d, 1H, 6-H, J_{5,6} = 6.0 Hz), 1.13, 1.29 [2 s, 6H, 1-, 7-(CH₃)₂], 1.91–2.51 (m, 4H, 2-, 5-H₂), 3.13, (s, 3H, CH₂OCH₃), 3.30 (s, 2H, CH₂OCH₃), 5.60 (m, 2H, 3-, 4-H). — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹, 2980, 2930, 2900, 2870 (C–H), 2830, 2805 (O–C–H), 1660 (C=C), 1195, 1105 (C–O). — MS (70 eV): m/z = 166 [M⁺], 151 [M⁺ – CH₃], 143 [M⁺ – CH₂OH], 91 [C₇H₇⁺].

Die stereochemische Zuordnung der Substituenten an C-7 von **12a** und **12b** wird ¹H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart des paramagnetischen Verschiebungsreagenzes [D₂₇]Eu(fod)₃ getroffen. Im Spektrum von **12a** ist die induzierte paramagnetische Verschiebung Δi von zur 7-CH₂OCH₃-Gruppe cis-ständigem 1-CH₃ und 6-H größer als im Spektrum von **12b**, in dem die 7-CH₂OCH₃-Gruppe trans-ständig zu 1-CH₃ und 6-H ist (Tab. 4).

c) **1:** Eine Lösung von 0.5 g (3.0 mmol) **12a** in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan wird mit 4 g (ca. 6 mmol) Brom auf polymerem

Tab. 4. Durch [D₂₇]Eu(fod)₃ induzierte paramagnetische Verschiebung Δi im ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, C₆D₆) von **12a** und **12b**

	1-CH ₃	3-, 4-H	6-H	7-CH ₃	7-CH ₂ OCH ₃	7-CH ₂ OCH ₃
Δi(12a) (%)	34	10	43	40	109, 113	≡ 100
Δi(12b) (%)	17	11	25	47	113	≡ 100

Träger (Amberlyst A 26) versetzt und 14 h unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Danach dekantiert man, wäscht den Rückstand mehrmals mit Dichlormethan und filtriert die vereinigten organischen Phasen durch eine mit Florisil gefüllte Glasfilterfritte. Das nach Einengen im Rotationsverdampfer erhaltene Gemisch von isomeren Dibrom-Addukten, ein hellbraunes Öl, wird nicht weiter charakterisiert; Ausb. 0.8 g (82%). Einer gerührten Lösung von 0.2 g (0.6 mmol) Dibrom-Addukt an **12a** in 10 ml wasserfreiem THF setzt man unter Argon 1.0 g (6.6 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in 5 ml wasserfreiem THF tropfenweise hinzu und rührt die Mischung 16 h bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird i. Wasserstrahlvak. über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und der braune Rückstand mit Ether durch Florisil filtriert. Abdestillieren des Ethers und Kurzwegdestillation i. Ölpumpenvak. (10^{-3} Torr/Raumtemp.) ergeben ca. 50 mg (50%) **1**, GC-Reinheit 92%. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.20$ (s, 3 H, 7- CH_3), 1.91 (d, 3 H, 1- CH_3 , $J_{2,\text{CH}_3} = 1.2$ Hz), 3.04 (s, 3 H, OCH_3), 3.05, 3.17 (dd, 2 H, 7- CH_2 , $J_{\text{A,B}} = 8.7$ Hz), 5.08 (d, 1 H, 6-H, $J_{5,6} = 10.3$ Hz), 6.05 (m, 1 H, 2-H), 6.12 (ddd, 1 H, 5-H, $J_{4,5} = 3.2$ Hz, $J_{4,6} = 0.3$ Hz), 6.29 (m, 2 H, 3-, 4-H, $J_{3,4} = 9.5$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , DEPT): $\delta = 20.8$, 22.5 (CH_3 , 1-, 7- CH_3), 58.7 (CH_3 , OCH_3), 75.7 (CH_2 , 7- CH_2), 123.3, 125.5, 128.2, 128.8, 129.8 (CH, C-2, -3, -4, -5, -6). Die quarternären Atome C-1 und -7 sind nicht eindeutig zuzuordnen. — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3050 - 2800$ (C-H), 1115 (C-O), 1480 - 1430 (C-H). — MS (70 eV): $m/z = 164$ [M^+], 132 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$], 119 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$], 91 [C_7H_7^+], 77 [C_6H_5^+], 45 [$\text{CH}_2\text{OCH}_3^+$].

Synthese von 11. — a) **14a**: 30 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (48 mmol) werden bei -20°C unter Argon zu einer Lösung von 4.9 g (49 mmol) Diisopropylamin in 35 ml wasserfreiem THF hinzugefügt. Danach tropft man 3.4 g (23 mmol) *o*-Tolylessigsäure (**13**) in 9 ml über Natriumhydrid destilliertem Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) nur so schnell zu, daß die Temperatur nicht über 0°C steigt. Man rührt 30 min bei Raumtemperatur, gibt dann bei 0°C 3.4 g (24 mmol) Methyljodid hinzu und rührt nochmals 90 min. Nach Ansäuern der Reaktionsmischung mit 10proz. Salzsäure bei 0°C wird die wäßrige Phase abgetrennt und mit Petrolether (Siedebereich $30 - 60^\circ\text{C}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit jeweils 100 ml verdünnter HCl, Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, wobei beim Waschen mit Wasser evtl. ausfallendes Produkt mit Ether wieder in Lösung gebracht wird. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer bleibt ein farbloser, kristalliner Feststoff zurück; Ausb. 2.2 (59%) **14a**. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.50$ (d, 3 H, 3-H, $J_{2,3} = 6.0$ Hz), 2.39 (s, 3 H, Ar- CH_3), 4.00 (q, 1 H, 2-H), 7.10 - 7.43 (m, 4 H, Ar-H), 9.88 (br. s, 1 H, CO_2H).

b) **14b**: Eine Lösung von 2.0 g (12 mmol) **14a** in 10 ml wasserfreiem Ether wird unter Rühren und Rückflußkühlung zu einer Suspension von 0.5 g Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml wasserfreiem Ether getropft. Danach erhitzt man 1 h unter Rückfluß, kühlt die Reaktionsmischung auf 0°C ab und zersetzt bei dieser Temperatur das überschüssige LiAlH_4 durch vorsichtigen Zusatz von Wasser. Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird die abgetrennte wäßrige Phase noch dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten Ether-Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen sowie mit MgSO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert. Es hinterbleibt ein farbloses Öl; Ausb. 1.5 g (82%) **14b**. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 1.24 (d, 3 H, 3-H, $J_{2,3} = 7.0$ Hz), 1.50 (br. s, 1 H, OH), 2.37 (s, 3 H, Ar- CH_3), 3.25 (m, 1 H, 2-H, $J_{1,2} \approx J_{2,3}$), 3.72 (m, 2 H, 1-H), 7.06 - 7.29 (m, 4 H, Ar-H).

c) **11**: Zu einer Suspension von 0.4 g (17 mmol) Natriumhydrid (gewonnen aus einer ca. 50proz. $\text{NaH}/\text{Öl}$ -Dispersion durch Waschen mit Pentan) in 10 ml wasserfreiem Ether wird bei 0°C unter Argon eine Lösung von 1.5 g (10 mmol) 2-(2-Tolylyl)-1-propanol (**14b**) in 5 ml Ether getropft. Nach Beendigung der Wasserstoff-Entwicklung gibt man 5.0 g (35 mmol) Methyljodid hinzu und rührt 12 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß. Danach wird der feinkristalline Niederschlag von Natriumiodid mit wenig Wasser in Lösung gebracht, die wäßrige Phase abgetrennt und 3mal mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten etherischen Phasen mit MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer bleiben 1.3 g eines gelblichen Öls zurück; Kurzwegdestillation i. Ölpumpenvak. (Badtemp. ca. 40°C) ergibt 1.0 g (61%) **11**. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.24$ (d, 3 H, 3-H, $J_{2,3} = 6.8$ Hz), 2.17 (s, 3 H, Ar- CH_3), 3.06 (s, 3 H, OCH_3), 3.19 - 3.33 (m, 3 H, 1-, 2-H), 7.02 - 7.18 (m, 4 H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , DEPT): $\delta = 18.2$, 19.5 (CH_3 , C-3, Ar- CH_3), 35.3 (CH, C-2), 58.5 (CH_3 , OCH_3), 78.5 (CH_2 , C-1), 126.0, 126.3, 126.5, 130.5 (CH, Ar-C), 135.8, 143.0 (C, Ar-C). — MS (70 eV): $m/z = 164$ [M^+], 132 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$], 119 [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$], 91 [C_7H_7^+], 77 [C_6H_5^+], 45 [$\text{CH}_2\text{OCH}_3^+$], 39 [C_3H_3^+].

Präparative Enantiomerentrennung von (\pm)-3: Eine Lösung von 200 mg (\pm)-**3** in 4 ml Ethanol wird flüssigkeitschromatographisch an einer präparativen HPLC-Säule (25 cm, Innendurchmesser 20 mm) mit optisch aktiver Triacetylcellulose als Trägermaterial und Ethanol (96%) als Laufmittel unter Eiskühlung des Auffanggefäßes aufgetrennt. Die Einspritzmenge beträgt ca. 200 - 300 μl , die Flußgeschwindigkeit 2.5 ml/min. Da, wie Abb. 1 zeigt, eine annähernde Grundlinientrennung der Enantiomere vorliegt, wird der Trennvorgang lediglich im UV detektiert [1. Fraktion (+)-**3**, 2. Fraktion (-)-**3**]. Wegen seiner Thermolabilität läßt sich (+)- oder (-)-**3** nicht direkt aus den ethanolischen Fraktionen durch Destillation im Rotationsverdampfer gewinnen. Man verdünnt mit der zweifachen Menge eiskaltem dest. Wasser, extrahiert mindestens dreimal mit auf 0°C vorgekühltem Pentan, trocknet mit Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. im Rotationsverdampfer bei 0°C möglichst langsam ab. Die zurückbleibenden, schwach gelblichen Dihydropyrazole (+)- und (-)-**3** werden NMR-spektroskopisch und dünnschichtchromatographisch untersucht. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (80 MHz) der optisch angereicherten Fraktionen zeigen, daß während der Chromatographie keine wesentliche Zersetzung von **3** auftritt. Allerdings wird laut DC und NMR durch thermische Zersetzung von **3** während der Trennung oder der Aufarbeitung eine geringe Menge des Cycloheptatriens **2** gebildet, die evtl. schon ausreichen kann, die Ergebnisse der geplanten Thermolysen und Photolysen zu verfälschen. Vor den N_2 -Eliminierungsexperimenten wird (+)- bzw. (-)-**3** daher zur Entfernung der in den Edukten unerwünschten N_2 -Eliminierungsprodukte durch Säulenchromatographie an Florisil [Pentan/Ether (3:1)] bei -10°C gereinigt (vgl. Darstellung von **3**); Ausb. jeweils ca. 40 mg von (+)-**3** und (-)-**3**. Die Enantiomerenüberschüsse der optisch angereicherten Fraktionen (+)- und (-)-**3** werden durch HPLC-Analysen an Triacetylcellulose ermittelt. 1. Fraktion: (+)-**3** (e. e. = 98%); 2. Fraktion: (-)-**3** (e. e. = 92%). Bei einer zweiten Enantiomerentrennung von **3** unter Verwendung einer semipräparativen HPLC-Säule (25 cm, Innendurchmesser 10 mm) wird der Enantiomerenüberschuß der 1. Fraktion (+)-**3** zu e. e. $\geq 98\%$ und der 2. Fraktion (-)-**3** zu e. e. = 85% ermittelt.

Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von 1 und 2: a) Die NMR-spektroskopische Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse von **1** und **2** mit Hilfe des chiralen Lanthaniden-Verschiebungsreagenzes $\text{Tris}[3\text{-(heptafluorpropyl)hydroxymethyl}]\text{-D-campherato}[\text{europium(III)}]$ [$\text{Eu}(\text{hfc})_3$] ist bereits beschrieben worden⁸⁾.

Zum Mechanismus der Cyclopropan-, „Walk“-Umlagerung

Um die Bedingungen für die nachfolgenden Experimente mit optisch aktiver Substanz zu ermitteln, wurde zunächst das unabhängig synthetisierte racemische Cycloheptatrien-Derivat **2** in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ vermessen. Dazu versetzt man eine NMR-Probe von ca. 20 mg (0.12 mmol) **2** in über LiAlH_4 getrocknetem $[\text{D}_6]$ Benzol sukzessiv mit kleinen Portionen (5–10 mg) von 14 h i. Ölpumpenvak. bei 100°C getrocknetem $\text{Eu}(\text{hfc})_3$. Nach jeder Zugabe wird ein ^1H -NMR-Spektrum (80 MHz) aufgenommen und die zunehmende paramagnetische Tieffeldverschiebung der OCH_3 - und der 7-CH_2 -Gruppe verfolgt. Die Komplexbildung erfolgt offenbar am Sauerstoff-Atom, so daß die OCH_3 -Gruppe eine starke und die benachbarte 7-CH_2 -Gruppe eine weniger starke Verschiebung erfährt. Die maximale Aufspaltung der Enantiomerensignale wird nach mehrfacher Zugabe von insgesamt ca. 70–80 mg $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ erreicht und beträgt für die OCH_3 -Gruppe ($\delta = 8.1$) $\Delta\nu \approx 5$ Hz, für die 7-CH_2 -Gruppe ($\delta \approx 3.1$) $\Delta\nu \approx 2.5$ Hz.

b) Wie Abb. 2 zeigt, läßt sich das Gemisch der drei Isomeren **1**, **2** und **11** mit Hilfe der GC an optisch aktivem Heptakis(2,3,6-tri-*O*-*n*-pentyl)- β -cyclodextrin (40-m-Kapillarsäule, 90°C : „ β -Cyclodextrin“-Säule) separieren und im Fall von **1** und **2** auch in die Enantiomeren trennen.

Thermolyse von optisch aktivem 3: a) Eine Lösung von 40 mg (0.21 mmol) $(-)$ -**3** (e.e. = 92%) in 0.5 ml über LiAlH_4 getrocknetem $[\text{D}_6]$ Benzol wird in einem evakuierten zugeschmolzenen NMR-Röhrchen 16 h bei 70°C im Ölbad bis zum vollständigen Umsatz von $(-)$ -**3** thermolysiert. Das Produktverhältnis von **1**, **2** und **11** entspricht den mit *rac*-**3** erhaltenen Werten. Der Enantiomerenüberschuß des Hauptprodukts **2** wird unter Vernachlässigung der Nebenprodukte **1** und **11** direkt aus der Thermolyselösung ^1H -NMR-spektroskopisch mit Hilfe von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ zu $\geq 90\%$ ermittelt.

b) 40 mg (0.21 mmol) $(+)$ -**3** (e.e. = 70%) werden unter den angegebenen Bedingungen thermolysiert, und die Thermolysemischung wird gaschromatographisch an der optisch aktiven „ β -Cyclodextrin“-Säule analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 aufgeführt.

Direkte Photolyse von (+)-3: Eine Lösung von 200 mg $(+)$ -**3** (e.e. = 70%) in 15 ml wasserfreiem, mit Argon gesättigtem Ether wird bei -10°C 30 min im Rayonet-Photoreaktor bei 350 nm bestrahlt. Das Photolysat wird zunächst i. Wasserstrahlvak. vom Lösungsmittel und der Hauptmenge des als Hauptprodukt gebildeten Toluols befreit (Toluol stört wegen seiner starken UV-Aktivität die nachfolgende LC-Trennung). Man trennt die N_2 -Eliminierungsprodukte **1** und **2** bei -10°C säulenchromatographisch [Florisil; Laufmittel Pentan/Ether (3:1)] vom Edukt ab und setzt dieses nach Abdestillieren des Laufmittels wiederum in die Photolyse ein. Es wird insgesamt dreimal photolysiert, danach ist praktisch die gesamte Menge an **3** verbraucht. Laut GC-Analyse (Siliconöl, OV 17, 25 m, 120°C) besteht das säulenchromatographisch abgetrennte Photolysat aus **1** und **2** im Verhältnis von 37.3:62.7. Da das bei analytischen Vorversuchen nach präparativer DC-Trennung bestimmte Isomerenverhältnis **1**:**2** = 41:59 beträgt, können bei der Aufarbeitung maximal 10% des nicht umgesetzten Dihydropyrazols **3** zu **2** und **1** im Verhältnis 96:2 thermisch abreagiert sein. Wie bei den Versuchen mit *rac*-**3** beobachtet man auch hier laut GC-Analyse mindestens 11 Sekundärprodukte ($\leq 10\%$) von **1** und **2** im Verhältnis (**1** + **2**): Σ Nebenprodukte ≈ 60 :40. Nach Destillation des Laufmittels und Entfernung von Lösungsmittelresten i. Wasserstrahlvak. werden **1** und **2** aus dem Photolysegemisch gaschromatographisch abgetrennt: Säule UCON 5% auf Chromosorb P, 3 m; Säulentemperatur 110°C ; Trägergas Helium (70 ml/min); Retentionszeiten: 23 min (**2**) und 28 min (**1**); Reinheit (OV 17): 91.5% (**2**) (enthält noch 4 Nebenprodukte $\leq 2.4\%$ und $\geq 1\%$) und 78.7%

(**1**) (enthält noch 6.4% **2** und 4 Nebenprodukte $\leq 8.8\%$); Ausb. ca. 10–20 mg (9%) **2** und 5–10 mg (5%) **1**.

Sensibilisierte Photolyse von (+)-3: Eine Lösung von 100 mg (0.5 mmol) des optisch aktiven Dihydropyrazols $(+)$ -**3** (e.e. = 70%) und 1.0 g (5 mmol) Benzophenon in 10 ml wasserfreiem, mit Argon gesättigtem Ether wird im Rayonet-Reaktor bei -10°C und 350 nm bestrahlt, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr nachweisbar ist (ca. 90 min). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. werden im Rückstand die Photolyseprodukte destillativ i. Ölpumpenvak. (10^{-3} Torr/ 25°C) vom Sensibilisator abgetrennt. Das Destillat wird gaschromatographisch analysiert (Siliconöl, OV 17, 120°C). Es enthält hauptsächlich die isomeren Cycloheptatriene **1** und **2** im Verhältnis 8.2%:91.8%. Die Mischung von **1** und **2** wird mittels präparativer GC (Trennbedingungen siehe direkte Photolyse) von den Nebenprodukten abgetrennt (GC-Reinheit des Isomergemisches: 97.6%). Die Enantiomerenüberschüsse von **1** und **2** werden wiederum gaschromatographisch an der „ β -Cyclodextrin“-Säule ermittelt und sind in Tab. 2 aufgeführt.

Zuordnung der relativen Konfigurationen von 3 und 1 bzw. 2. – Präparative Enantiomertrennung von rac-7a: Eine Lösung von 10 g *rac*-**7a** in 50 ml Ethanol wird mit Hilfe der HPLC an der präparativen Triacetylcellulosesäule (Innendurchmesser 20 mm) in die Enantiomeren aufgetrennt (Laufmittel 96proz. Ethanol). Da bei größeren Einspritzmengen im UV-Chromatogramm keine vollständige Peak-Separierung zu erkennen ist, wird die Trennung lediglich polarimetrisch detektiert. Man nimmt nur zwei Fraktionen, da es bei dieser Trennung weniger auf einen hohen Enantiomerenüberschuß als auf eine möglichst hohe Ausbeute ankommt. Trennbedingungen: Strömungsgeschwindigkeit 1.5 ml/min [Ethanol/ H_2O (96:4)]; Polarimeterbereich 0.5; Einspritzmenge ca. 500 μl ; Retentionszeiten 45 min [$(+)$ -**7a**], 53 min [$(-)$ -**7a**]. Die ethanolischen Fraktionen werden im Rotationsverdampfer eingengt; Ausb. 5.1 g $(+)$ -**7a**, $[\alpha]_{365} = 292.2$ ($c = 3.1$, Ethanol, 25°C), e.e. = $(49 \pm 1)\%$; 4.0 g (40%) $(-)$ -**7a**, $[\alpha]_{365} = -407.4$ ($c = 2.9$, Ethanol, 25°C), e.e. = $(69 \pm 2)\%$. Zur Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse der $(+)$ - und $(-)$ -Fraktion werden 50 mg *rac*-**7a** mittels kleinerer Einspritzmengen und Abnahme einer Zwischenfraktion aufgetrennt. Die Enantiomerenfraktionen werden erneut chromatographisch analysiert und die spezifischen Rotationen bestimmt: $(+)$ -**7a**: $[\alpha]_{365} = +565$ ($c = 0.28$, Ethanol, 25°C), e.e. = 93%; $(-)$ -**7a**: $[\alpha]_{365} = -399$ ($c = 0.37$, Ethanol, 25°C), e.e. = 69%; e.e. = 100%: $[\alpha] = +/-(593 \pm 15)$.

Synthese von (+)- und (-)-8a (R = CH₃) aus (+)- bzw. (-)-7a: Die aus der HPLC-Trennung erhaltenen optisch aktiven Ester $(+)$ - und $(-)$ -**7a** werden wie beschrieben in die entsprechenden optisch aktiven Methyl-Derivate $(+)$ - bzw. $(-)$ -**8a** ($\text{R} = \text{CH}_3$) übergeführt.

a) 1. Ansatz: 5.3 g (22.3 mmol) $(+)$ -**7a**, 50 mmol DIBAL-H (1 M Lösung in Hexan); Ausb. 4.6 g (98.4%) optisch aktives **8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$). 2. Ansatz: 4.2 g (17.6 mmol) $(-)$ -**7a**, 40 mmol DIBAL-H; Ausb. 3.6 g (97.1%) optisch aktives **8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$).

b) 1. Ansatz: 4.6 g (21.9 mmol) **8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$) (Produkt aus dem 1. Ansatz von a)), 0.55 g (22.9 mmol) NaH, 4.3 g (22.6 mmol) TsCl; Ausb. 4.3 g (53.9%) optisch aktives **8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OTs}$). 2. Ansatz: 3.5 g (16.7 mmol) **8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$) (Produkt aus dem 2. Ansatz von a)), 0.4 g (16.7 mmol) NaH, 3.2 g (16.8 mmol) TsCl; Ausb. 3.3 g (54.4%) optisch aktives **8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OTs}$).

c) 1. Ansatz: 4.3 g (11.8 mmol) **8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OTs}$) (Produkt aus dem 1. Ansatz von b)), 25 mmol LiEt_3BH (1 M Lösung in THF); Ausb. 1.5 g (65.5%) $(+)$ -**8a** ($\text{R} = \text{CH}_3$). 2. Ansatz: 3.25 g (8.9 mmol) **8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OTs}$) (Produkt aus dem 2. Ansatz von b)), 20 mmol

LiEt_3BH ; Ausb. 1.1 g (63.5%) (–)-**8a** ($\text{R} = \text{CH}_3$). Der Drehsinn des jeweils im Überschuß vorhandenen Enantiomeren von **8a** ($\text{R} = \text{CH}_3$) wurde polarimetrisch bestimmt.

Synthese von (+)-1 aus (+)-8a ($\text{R} = \text{CH}_3$): a) Photolyse (350 nm, 24 h, Rayonet-Reaktor) einer Lösung von 1.4 g (7.2 mmol) (+)-**8a** ($\text{R} = \text{CH}_3$) in 20 ml wasserfreiem Ether; Ausb. 1.15 g (96.0%) optisch aktives **12a**.

b) Umsetzung der Lösung von 1.1 g (6.6 mmol) optisch aktives **12a** in 10 ml Dichlormethan mit 6 g (ca. 9 mmol) Brom auf polymerem Träger, 16 h; Ausb. 1.5 g (69.4%) Dibrom-Addukt.

c) HBr-Eliminierung von 0.2 g (0.6 mmol) Dibrom-Addukt in 10 ml wasserfreiem THF mit 1.0 g (7 mmol) DBU, 16 h. Das Rohprodukt wird durch präparative GC (Säule UCON 5% auf Chromosorb P, 3 m; 110°C) gereinigt; Ausb. ca. 50 mg (50%) (+)-**1**, GC-Reinheit 98.3%. Der Drehsinn und der Enantiomerenüberschuß von (+)-**1** wird mit Hilfe der GC an der „ β -Cyclodextrin“-Säule zu e.e. = 50% (Enantiomerenverhältnis 75.1%:24.9%) ermittelt. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Fehlergrenze gut mit dem e.e.-Wert des Ausgangsesters (+)-**7a** (e.e. = $49 \pm 1\%$) überein und zeigt, daß die Synthese, wie erwartet, ohne Verlust der optischen Reinheit abläuft.

Synthese von (+)-3 aus (–)-8a ($\text{R} = \text{CH}_3$): a) Reaktion von 1.1 g (5.7 mmol) (–)-**8a** ($\text{R} = \text{CH}_3$) in 10 ml Dichlormethan mit 5 g (ca. 8 mmol) Brom auf polymerem Träger, 10 h; Ausb. 1.6 g (79.7%) optisch aktives **9**.

b) Reaktion von 1.5 g (4.2 mmol) optisch aktives **9** in 5 ml THF mit 1.5 g (13.5 mmol) KOtBu in 25 ml THF, 14 h. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Florisil bei -10°C [Pentan/Ether (3:1)] gereinigt; Ausb. 200 mg (24.6%) (+)-**3**. Der Drehsinn und der Enantiomerenüberschuß des Dihydropyrazols (+)-**3** werden durch erneute Chromatographie an der semipräparativen Triacetylcellulose-Säule (Innendurchmesser 10 mm) ermittelt. Die graphische Auswertung des UV-Chromatogramms ergibt einen e.e.-Wert von 70%, der im Rahmen der Fehlergrenze mit dem Wert des Ausgangsesters (–)-**7a** (e.e. = $69 \pm 2\%$) gut übereinstimmt.

CAS-Registry-Nummern

(±)-**1**: 137144-03-7 / (+)-**1**: 73992-49-1 / (±)-**2**: 137144-04-8 / (±)-**3**: 137144-05-9 / (+)-**3**: 137252-41-6 / (–)-**3**: 137252-42-7 / **4**: 137144-06-0 / **5**: 50983-21-6 / **6**: 104329-34-2 / (±)-**7a**: 137144-07-1 / (+)-**7a**: 137252-43-8 / (–)-**7a**: 137252-44-9 / (±)-**7b**: 137252-36-9 / (±)-**8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$): 137144-08-2 / (±)-**8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OTs}$): 137144-09-3 / (±)-**8a** ($\text{R} = \text{CH}_3$): 137144-10-6 / (+)-**8a** ($\text{R} = \text{CH}_3$): 137252-45-0 / (–)-**8a** ($\text{R} = \text{CH}_3$): 137252-46-1 / (+)-**8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$): 137252-47-2 / (–)-**8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$): 137252-49-4 / (+)-**8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OTs}$): 137252-48-3 / (–)-**8a** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OTs}$): 137252-50-7 / (±)-**8b** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$): 137252-37-0 / (±)-**8b** ($\text{R} = \text{CH}_2\text{OTs}$): 137252-38-1 / (±)-**8b** ($\text{R} = \text{CH}_3$): 137252-39-2 / **9a**: 137144-11-7 / (±)-**10**: 137144-12-8 / (±)-**11**: 137144-17-3 /

(±)-**12a**: 137144-13-9 / Dibrom-**12a**: 137144-14-0 / **12b**: 137252-40-5 / **13**: 644-36-0 / (±)-**14a**: 137144-15-1 / (±)-**14b**: 137144-16-2

- * Herrn Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet.
¹ Übersicht: F.-G. Klärner, *Top. Stereochem.* **15** (1984) 1.
² R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81** (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 781.
³ ^{3a} F.-G. Klärner, V. Glock, *Angew. Chem.* **96** (1984) 78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 73; V. Glock, M. Wette, F.-G. Klärner, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1441. – ^{3b} F.-G. Klärner, V. Glock, H. Figge, *Chem. Ber.* **119** (1986) 794. – ^{3c} F.-G. Klärner, V. Glock, J.-L. Hemmes, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1869.
⁴ R. Grewe, J. Hinrichs, *Chem. Ber.* **97** (1964) 443.
⁵ W. Kirmse, M. Buschoff, *Chem. Ber.* **100** (1967) 1401; die Synthese von **6** wird in Lit.^{3b} beschrieben.
⁶ S. Cacchi, L. Cagliotti, *Synthesis* **1979**, 64; A. Bongini, G. Cainelli, M. Contento, F. Manescalchi, *Synthesis* **1980**, 143.
⁷ Übersicht: G. Hesse, R. Hagel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 996.
⁸ ^{8a} F.-G. Klärner, B. Brassel, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2469. – ^{8b} J. E. Baldwin, B. M. Broline, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2857; *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1385.
⁹ **13** ist kommerziell erhältlich bei Aldrich (T3, 808-3).
¹⁰ ^{10a} F. Cramer, *Angew. Chem.* **64** (1952) 136. – ^{10b} T. Koscielski, D. Sybilska, J. Jurczak, *J. Chromatogr.* **280** (1983) 131. – ^{10c} Übersicht: W. A. König, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **37** (1989) 471; V. Schurig, H.-P. Nowotny, *Angew. Chem.* **102** (1990); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 939.
¹¹ W. A. König, R. Krebber, P. Mischnik, *J. High Resolut. Chromatogr.* **12** (1989) 732.
¹² ^{12a} Übersicht über N_2 -Eliminierungen aus cyclischen Azo-Verbindungen: P. S. Engel, *Chem. Rev.* **80** (1980) 99; W. Adam, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* **92** (1980) 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 762; R. J. Crawford, M. H. Chang, *Tetrahedron* **38** (1982) 837. – ^{12b} P. B. Condit, R. G. Bergmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 4.
¹³ Die Lebensdauer von Diazenyl-Diradikalen scheint vom Substitutionsgrad des Kohlenstoff-Atoms der C–N-Bindung abzuhängen: E. Reedich, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1988) 3697. Diazenyl-Diradikale als Zwischenstufen bei Photolyse von Azo-Verbindungen werden diskutiert; W. Adam, O. De Lucchi, M. Dörr, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5209 und dort zitierte Literatur.
¹⁴ P. N. Skancke, K. Yamashita, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4157; F. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4643.
¹⁵ K. N. Houk, Vortrag, Universität Bochum 2.9.1988.
¹⁶ W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1978.
¹⁷ Weitere Beispiele von Triplett-Diradikalen findet man bei der photosensibilisierten Carben-Addition an Alkene; Übersicht: W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., S. 267ff., Academic Press, New York 1971; W. J. Baron, M. R. DeCamp, M. E. Hendrick, M. Jones, Jr., R. H. Levin, M. B. Sohn in *Carbenes* (M. Jones, Jr., R. A. Moss, Hrsg.), Bd. I, S. 1ff., J. Wiley & Sons, New York 1973.
¹⁸ ^{18a} Übersicht über Lebensdauern von Triplett-diradikalen: W. Adam, S. Grabowski, R. M. Wilson, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 165. – ^{18b} V. Staemmler, unveröffentlichte Ergebnisse. Wir danken Herrn Prof. Staemmler, Universität Bochum, für die Überlassung des Resultate.
¹⁹ F.-G. Klärner, S. Yaslak, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2286.

[293/91]