

Lichtinduzierte Reaktionen, X¹⁾

Die vier stereoisomeren 3,8-Diphenyl-1,2-diaza-1-cyclooctene

Günter Vitt^{2)*)}, Erich Hädicke^{**)} und Gerhard Quinkert^{*)*}

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main, Laboratorium Niederrad, D-6000 Frankfurt/M. 70, Theodor-Stern-Kai 7^{*)}, und Ammoniaklaboratorium der BASF Aktiengesellschaft, D-6700 Ludwigshafen/Rhein^{**)}

Eingegangen am 13. Juni 1975

Der vollständige Satz der konfigurationsisomeren 3,8-Diphenyl-1,2-diaza-1-cyclooctene umfaßt die Individuen 1, 2, 3 und 4. Die bislang unbekanntenen Verbindungen (2 und 3) wurden dargestellt und, zusammen mit der bisher als 3 angesehenen Verbindung 4, identifiziert. Die eindeutige stereochemische Zuordnung geschah bei 2 durch nichtempirische NMR-Analyse, bei 4 durch Röntgenstrukturanalyse; 1 oder 3 sind als Photo-Isomere (in bezug auf die Liganden an der Azo-gruppierung) von 2 oder 4 sicher charakterisiert. Die stereoisomeren 1,2-Diaza-1-cyclooctene 5 und 6 sind auf verschiedene Weise dargestellt und NMR-spektroskopisch bestimmt worden.

Light-Induced Reactions, X¹⁾

The Four Stereo Isomeric 3,8-Diphenyl-1,2-diaza-1-cyclooctenes

The complete set of configurationally isomeric 3,8-diphenyl-1-cyclooctenes covers species 1, 2, 3, and 4. The up to now unknown compounds (2 and 3) were prepared and identified, together with compound 4 hitherto thought to be 3. The configuration of 2 and 4 was unambiguously determined by nonempirical n. m. r. analysis and X-ray diffraction, respectively; 1 and 3 are sufficiently characterized as photo isomers (with regard to orientation of ligands at the azo group) of 2 or 4. — The stereoisomeric 1,2-diaza-1-cyclooctenes 5 and 6 have been obtained in different ways and determined n. m. r. spectroscopically.

1. Einleitung

Aliphatische Azoverbindungen lassen sich durch Einwirkung von 365-nm-Licht in kondensierter Phase photoisomerisieren; man findet im allgemeinen mühelos Bedingungen, unter denen die prinzipiell konkurrierende Photo-Denitrogenierung zurücktritt³⁾. Cycloaliphatische Azoverbindungen sind natürlich nur von einer gewissen Ringgröße ab Kandidaten für eine Stereoisomerisierung. Der achtgliedrige Ring, der bei den Carbocyclen insofern eine hervorragende Rolle spielt, als dort beim Aufstieg in der homologen Reihe der Cycloolefine zum ersten Mal ein Glied angetroffen wird, bei dem bei Raumtempe-

¹⁾ IX. Mitteil.: G. Quinkert und P. Jacobs, Chem. Ber. 107, 2473 (1974).

²⁾ Aus der Diplomarbeit (1968) sowie der Dissertation (1972) der Technischen Hochschule Braunschweig; jetzige Anschrift: Hauptlaboratorium der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein.

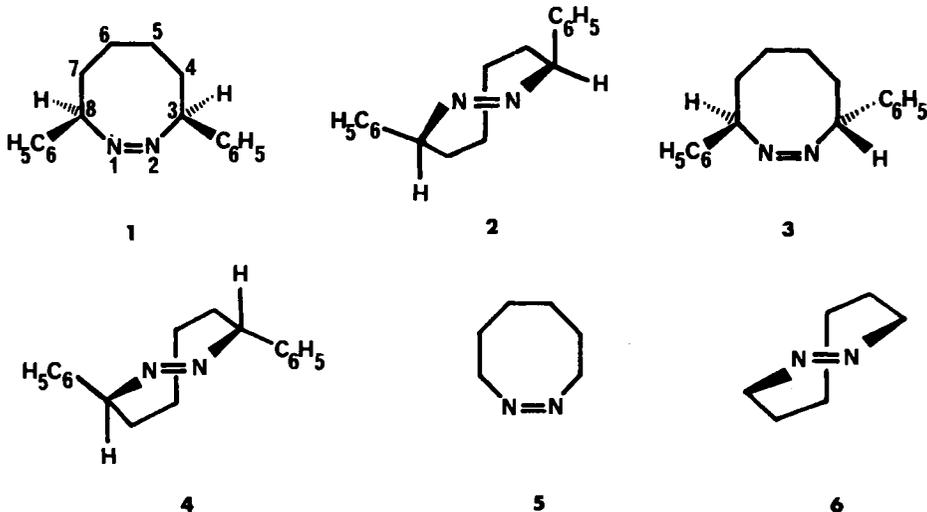
³⁾ P. S. Engel und C. Steel, Acc. Chem. Res. 6, 275 (1973), dort weitere Literaturangaben.

ratur kinetisch stabile *Z*/*E*-Isomere existieren, ist möglicherweise auch bei den cyclischen Azoverbindungen ein Grenzfall.

Als erste cyclische achtgliedrige Azoverbindung ist 3,8-Diphenyl-1,2-diaza-1-cycloocten bekannt geworden⁴⁾. Das zunächst aufgefundene einzige Stereoisomere überraschte durch seine Thermostabilität⁵⁾; eine *E*-Orientierung des Ringes an der NN-Doppelbindung wurde anfänglich nicht ernsthaft erwogen⁴⁾ und später⁶⁾, als über die Isolierung eines weiteren, thermolabileren Stereoisomeren berichtet werden konnte, praktisch ausgeschlossen. Auch der neuen Verbindung wurde die *Z*-Azogruppierung zugeschrieben⁶⁾. Diese Zuordnungen anzuzweifeln hieße annehmen, daß bei der Überführung achtgliedriger Hydrazinderivate durch Dehydrierung in die zugehörigen Azoverbindungen solche mit *E*-Orientierung an der NN-Doppelbindung entstünden; doch warum eigentlich nicht?

2. Darstellung der vier 3,8-Diphenyl-1,2-diaza-1-cyclooctene 1,2,3 und 4 sowie ihre stereochemische Zuordnung

Für die im Titel genannte Konstitution sind bei Raumtemperatur vier kinetisch stabile Stereoisomere zu erwarten, die sich durch unterschiedliche Anordnung ihrer Liganden an den Zentren 1,2 (*Z*/*E*-Isomere⁷⁾) und/oder an den Zentren 3,8 (*cis*/*trans*-Isomere⁷⁾) voneinander unterscheiden: *cis*-3,8-Diphenyl-1,2-diaza-(*Z*)-1-cycloocten (1), *cis*-3,8-Diphenyl-1,2-diaza-(*E*)-1-cycloocten (2), *trans*-3,8-Diphenyl-1,2-diaza-(*Z*)-1-cycloocten (3) und *trans*-3,8-Diphenyl-1,2-diaza-(*E*)-1-cycloocten (4).



Overberger und Mitarbb. haben zwei dieser vier Stereoisomeren dargestellt^{4, 6)}, die wir einstweilen mit A (Schmp. 115–121 °C, s. 4.1.1.) und B (Schmp. 89–91 °C, s. 4.1.1.) bezeichnen wollen. Sie erhielten die beiden Verbindungen nach Umsetzen von 1,6-Diphenyl-

⁴⁾ C. G. Overberger und I. Tashlick, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 217 (1959).

⁵⁾ C. G. Overberger, Rec. Chem. Prog. **21**, 21 (1960).

⁶⁾ C. G. Overberger, J. W. Stoddard, C. Yaroslavsky, H. Katz und J.-P. Anselme, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3226 (1969).

⁷⁾ Zur stereochemischen Nomenklatur s. IUPAC Tentative Rules, Section E, Fundamental Stereochemistry, J. Org. Chem. **35**, 2849 (1970).

1,6-hexandion mit Hydrazin, katalytische Hydrierung des resultierenden 3,8-Diphenyl-1,2-diaza-2,8-cyclooctadiens (mit Hilfe von Palladium-Kohle) und Dehydrierung des Tetrahydroprodukts (mit Quecksilber(II)-oxid) und ordneten A die *cis-Z*-Stereochemie von 1 und B die *trans-Z*-Stereochemie von 3 zu⁸⁾. Da wir diese Zuordnung nicht für schlüssig und die Stereoisomerisierung elektronen-angeregter Azoverbindungen in ihrer Ausführung für problemlos hielten, komplettierten wir den Satz der stereoisomeren 3,8-Diphenyl-1,2-diaza-1-cyclooctene um die beiden bislang fehlenden Stereoisomeren, die wir zunächst C (Schmp. 51 – 53 °C) und D (Schmp. 62 – 64 °C) nennen wollen.

C ist durch direkte Lichteinwirkung (s. 4.1.2.1.) oder besser durch Photosensibilisierung (s. 4.1.2.2.) aus A zugänglich; das bei Raumtemperatur spontan zersetzliche Isomere D entsteht durch Photoisomerisierung aus B (s. 4.1.3). Mit der Verfügbarkeit sämtlicher vier Stereoisomeren der im Titel genannten Konstitution ist vorderhand nur festgelegt, daß die Isomerenpaare A/C sowie B/D jeweils in der räumlichen Relativanordnung der Phenylsubstituenten übereinstimmen, sich dagegen in der räumlichen Orientierung an der NN-Doppelbindung voneinander unterscheiden. Die eindeutige Zuweisung einer der Strukturen 1, 2, 3 oder 4 zu A (oder zu C) würde somit auch C (oder A) sicherstellen; entsprechend wäre mit einer Strukturbestimmung von B (oder von D) auch D (oder B) festgelegt.

2.1. Röntgenstrukturanalytische Zuordnung von 4 zu B und damit von 3 zu D

Da sich das Stereoisomerenpaar A/C strukturell eindeutig durch NMR-spektroskopische Bestimmung des Symmetriecharakters von C festlegen läßt (s. 2.2.), unterzogen wir B vom Stereoisomerenpaar B/D, das erste überhaupt beschriebene Stereoisomere mit der im Titel genannten Konstitution (s. 1.), der Röntgenstrukturanalyse.

Buerger- und Weissenburg-Aufnahmen zeigen für B monokline Symmetrie. Durch die systematisch ausgelöschten Reflexe ($h0l$ nur mit $l = 2n$ und $0k0$ nur mit $k = 2n$ vorhanden) wird die Raumgruppe $P2_1/c$ festgelegt. Die mit Hilfe des Diffraktometers verfeinerten Gitterkonstanten betragen: $a = 6.02_7$, $b = 17.99_1$, $c = 13.86_4$ Å; $\beta = 90.5_1^\circ$, $V = 1503.2$ Å³.

Aus der Gegenüberstellung der für $Z = 4$ berechneten Dichte $D_x = 1.168$ g cm⁻³ und der experimentell bestimmten Dichte $D_o = 1.076$ g cm⁻³ folgt, daß die Elementarzelle von B vier Moleküle enthält.

Durch direkte Methoden⁹⁾ (Programm MULTAN, Version Sept. 1972) wurden von den 250 stärksten Reflexen ($E \geq 1.48$) Phasen bestimmt. Eine damit berechnete E -Fouriersynthese lieferte die Lage aller Kohlenstoff- und Stickstoffatome ($R = 24.4\%$). Die isotrope Verfeinerung mit dem Verfahren der kleinsten Quadrate (volle Matrix) ergab einen R -Faktor von 18.3%, der durch eine Mitverfeinerung der anisotropen Temperaturfaktoren (Verfeinerung in Blöcken mit je allen Koordinaten eines Atoms) auf 12.4% gesenkt werden konnte. Eine anschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte alle Wasserstoffatome. Ihre Lagen und ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden mitverfeinert (Blockverfeinerung). Der Endwert des R -Faktors ($R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| \cdot 100\%$) erreichte 7.7% (Einheitsgewichte).

Eine Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren wird auf Wunsch zur Verfügung gestellt. Die Berechnungen erfolgten im wesentlichen mit dem Programm-

⁸⁾ C. G. Overberger und J. W. Stoddard, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4922 (1970).

⁹⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A 27, 268 (1971).

Tab. 1. Atomkoordinaten¹⁾ und isotrope Temperaturfaktoren²⁾ von B

	x	y	z	U ₁₁ +100
H(1)	0.6353 (6)	0.5101 (2)	0.2599 (2)	5.6 (2)
H(2)	0.6474 (6)	0.5573 (2)	0.3058 (2)	5.7 (2)
C(1)	0.9042 (7)	0.4313 (2)	0.1537 (3)	5.9 (2)
C(2)	0.7859 (7)	0.3862 (2)	0.1061 (3)	6.6 (2)
C(3)	0.8019 (9)	0.3131 (3)	0.0836 (3)	7.4 (2)
C(4)	1.0062 (9)	0.2548 (3)	0.1061 (3)	7.6 (2)
C(5)	1.1536 (9)	0.3290 (3)	0.1522 (3)	8.1 (2)
C(6)	1.1086 (8)	0.4026 (3)	0.1762 (3)	6.9 (2)
C(7)	0.8457 (8)	0.5092 (2)	0.1839 (3)	6.2 (2)
C(8)	0.7324 (9)	0.5607 (3)	0.0973 (3)	7.1 (2)
C(9)	0.6753 (10)	0.6355 (3)	0.1262 (3)	7.5 (2)
C(10)	0.4285 (9)	0.6583 (3)	0.1565 (3)	7.9 (2)
C(11)	0.3810 (9)	0.6478 (3)	0.2542 (3)	7.5 (2)
C(12)	0.4198 (9)	0.5794 (2)	0.3310 (3)	6.2 (2)
C(13)	0.3942 (7)	0.6003 (2)	0.4352 (3)	5.7 (2)
C(14)	0.5676 (7)	0.6349 (3)	0.4866 (3)	7.2 (2)
C(15)	0.5320 (10)	0.6583 (3)	0.5825 (3)	7.3 (2)
C(16)	0.3507 (10)	0.6470 (3)	0.6248 (3)	7.8 (2)
C(17)	0.1580 (9)	0.6118 (3)	0.5742 (3)	8.5 (2)
C(18)	0.1916 (9)	0.5881 (2)	0.4800 (3)	7.4 (2)

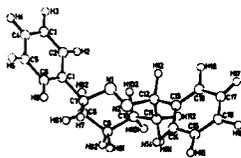


Abb. zur Tab. 1. Atomnummerierung zur Diskussion von Strukturdetails durch Röntgenstrukturanalyse

Tab. 2. Anisotrope Temperaturkoeffizienten³⁾ von B

	U ₁₁ +100	U ₂₂ +100	U ₃₃ +100	U ₁₂ +100	U ₁₃ +100	U ₂₃ +100
H(1)	9.6 (3)	4.4 (2)	4.3 (2)	0.2 (2)	-0.1 (2)	0.3 (2)
H(2)	9.1 (3)	4.6 (2)	3.3 (2)	0.1 (2)	0.0 (2)	-0.2 (2)
C(1)	7.9 (3)	5.0 (3)	4.6 (2)	-0.2 (2)	1.3 (2)	-0.4 (2)
C(2)	5.2 (3)	6.1 (3)	5.2 (2)	-0.4 (2)	0.3 (2)	-0.4 (2)
C(3)	11.6 (4)	6.1 (3)	5.4 (3)	-1.6 (3)	1.1 (3)	-1.0 (2)
C(4)	10.5 (4)	6.0 (3)	7.4 (3)	-0.2 (2)	2.6 (3)	-0.7 (2)
C(5)	9.7 (4)	6.8 (3)	8.6 (4)	1.1 (3)	1.3 (3)	-0.1 (3)
C(6)	8.5 (3)	5.3 (3)	6.1 (3)	0.1 (3)	1.0 (2)	-0.6 (2)
C(7)	2.2 (3)	5.5 (3)	-4.9 (2)	0.2 (2)	0.7 (2)	-0.6 (2)
C(8)	11.5 (4)	6.1 (3)	5.5 (3)	0.4 (3)	2.7 (3)	0.8 (2)
C(9)	12.8 (5)	5.8 (3)	6.3 (3)	0.5 (3)	1.7 (3)	1.4 (2)
C(10)	12.2 (4)	7.7 (3)	4.8 (3)	-1.4 (3)	0.2 (3)	0.8 (2)
C(11)	12.2 (4)	6.5 (3)	-4.7 (2)	1.9 (3)	0.0 (3)	0.5 (2)
C(12)	5.6 (3)	5.5 (3)	-4.7 (2)	0.4 (2)	0.1 (2)	-0.4 (2)
C(13)	9.4 (3)	4.8 (2)	4.6 (2)	0.4 (2)	0.3 (2)	0.1 (2)
C(14)	10.3 (4)	6.4 (3)	5.4 (3)	-1.0 (3)	0.5 (3)	-0.6 (2)
C(15)	12.2 (4)	6.7 (3)	5.6 (3)	-0.4 (3)	-0.9 (3)	-0.5 (2)
C(16)	15.9 (5)	7.2 (3)	4.9 (3)	1.7 (3)	0.7 (3)	0.2 (2)
C(17)	10.9 (4)	7.5 (4)	6.2 (3)	0.7 (3)	2.2 (3)	0.8 (3)
C(18)	9.5 (4)	7.5 (3)	5.4 (3)	0.1 (3)	0.9 (2)	0.0 (2)

a) Die Koordinaten sind in Einheiten der Zellenkonstanten angegeben. Die Standardabweichungen sind in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern aufgeführt.

b) Die isotropen Temperaturfaktoren der C- und O-Atome sind die Werte vor Beginn der Verfeinerung von anisotropen Temperaturkoeffizienten.

C 269/76 Tab. 1 und 2

Tab. 3. Interatomare Abstände, Bindungs- und Torsionswinkel von B

Tab. 3.1. Interatomare Abstände in Å^{a)}

H(1) - H(2)	1.209 (4)	O(2) - H(2)	1.08 (4)
H(1) - C(1)	1.473 (6)	C(3) - H(3)	1.15 (5)
H(2) - C(1)	1.473 (6)	C(4) - H(4)	1.08 (6)
O(1) - C(2)	1.415 (6)	C(5) - H(5)	1.15 (5)
C(1) - C(6)	1.566 (7)	C(6) - H(6)	0.99 (5)
O(1) - C(7)	1.556 (6)	C(7) - H(7)	1.15 (4)
C(3) - C(2)	1.394 (6)	C(8) - H(8)	0.92 (5)
C(3) - C(4)	1.362 (8)	C(8) - H(8)	1.22 (4)
C(4) - C(5)	1.382 (7)	C(9) - H(9)	1.26 (5)
C(5) - C(6)	1.404 (7)	C(9) - H(9)	1.04 (5)
H(7) - C(8)	1.553 (5)	C(10) - H(10)	1.22 (6)
C(8) - C(9)	1.547 (7)	C(10) - H(10)	1.21 (5)
C(9) - C(10)	1.549 (8)	C(11) - H(11)	1.16 (5)
C(10) - C(11)	1.543 (6)	C(11) - H(11)	1.22 (6)
C(11) - C(12)	1.556 (6)	C(12) - H(12)	1.25 (4)
C(12) - C(13)	1.509 (6)	C(14) - H(14)	1.10 (6)
C(13) - C(14)	1.402 (7)	C(15) - H(15)	1.07 (6)
C(13) - C(18)	1.398 (7)	C(16) - H(16)	1.12 (6)
C(14) - C(15)	1.414 (6)	C(17) - H(17)	1.06 (6)
C(15) - C(16)	1.367 (5)	C(18) - H(18)	1.22 (5)
C(16) - C(17)	1.397 (8)		
C(17) - C(18)	1.399 (7)		

a) Die Standardabweichungen sind in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern aufgeführt.

C 269/76 Tab. 1 und 3

Tab. 3.3. Torsionswinkel in Grad^{a)}

C(7) - H(7) - H(8) - C(8)	155.7
C(1) - H(1) - H(2) - C(1)	-91.5
C(1) - C(12) - C(11) - C(10)	52.4
C(2) - C(11) - C(10) - C(9)	-78.5
C(11) - C(10) - C(9) - C(8)	109.4
C(10) - C(9) - C(8) - C(7)	-77.1
C(9) - C(8) - C(7) - H(7)	65.0
C(8) - C(7) - H(7) - H(8)	-95.0
C(1) - C(7) - H(7) - H(8)	143.4
H(1) - H(2) - C(12) - C(11)	145.0
C(8) - C(7) - H(7) - C(1)	120.7
H(1) - C(1) - C(7) - C(1)	119.1
C(11) - C(12) - H(2) - C(1)	119.6
H(2) - C(11) - C(12) - C(1)	121.3

a) Der Torsionswinkel $\angle JKL$ ist definiert als der Winkel zwischen dem Vektor \vec{JL} und dem Vektor \vec{KL} , wenn entlang \vec{JK} geschaut wird. Positives Vorzeichen bedeutet Rotation vor \vec{JL} und \vec{KL} im Uhrzeigersinn, negatives im Gegenzug.

Tab. 3.2. Bindungswinkel in Grad²⁾

N(2) - N(1) - C(7)	111.5 (3)	C(2) - C(2) - C(1)	125 (3)	H(111) - C(11) - H(112)	90 (3)
N(2) - N(2) - C(12)	109.1 (3)	H(2) - C(2) - C(1)	122 (3)	H(113) - C(11) - C(10)	116 (3)
C(2) - C(1) - C(5)	119.5 (3)	H(3) - C(3) - C(2)	116 (3)	H(114) - C(11) - C(10)	108 (3)
C(2) - C(1) - C(7)	120.1 (3)	H(3) - C(3) - C(4)	123 (3)	H(115) - C(11) - C(10)	106 (3)
C(6) - C(1) - C(7)	120.2 (3)	H(4) - C(4) - C(3)	118 (3)	H(116) - C(11) - C(10)	117 (3)
C(1) - C(2) - C(3)	118.8 (3)	C(4) - C(4) - C(3)	127 (3)	H(117) - C(11) - C(10)	118 (3)
C(2) - C(3) - C(4)	121.5 (3)	H(5) - C(5) - C(4)	125 (3)	H(118) - C(11) - C(10)	115 (3)
C(3) - C(4) - C(5)	120.3 (3)	H(6) - C(6) - C(5)	125 (3)	H(119) - C(11) - C(10)	109 (3)
C(4) - C(5) - C(6)	128.9 (3)	H(6) - C(6) - C(7)	121 (3)	H(120) - C(11) - C(10)	109 (3)
C(5) - C(6) - C(7)	121.1 (3)	H(7) - C(7) - C(6)	118 (3)	H(121) - C(11) - C(10)	115 (3)
H(1) - C(7) - C(1)	117.1 (3)	H(7) - C(7) - C(8)	117 (3)	H(122) - C(11) - C(10)	111 (3)
H(1) - C(7) - C(8)	102.5 (3)	H(8) - C(8) - C(7)	106 (3)	H(123) - C(11) - C(10)	107 (3)
C(1) - C(7) - C(8)	125.5 (3)	H(9) - C(9) - C(8)	114 (3)	H(124) - C(11) - C(10)	117 (3)
C(7) - C(8) - C(9)	124.6 (3)	H(9) - C(9) - H(8)	108 (3)	H(125) - C(11) - C(10)	113 (3)
C(8) - C(9) - C(10)	117.5 (3)	H(10) - C(10) - C(9)	101 (3)	H(126) - C(11) - C(10)	120 (3)
C(9) - C(10) - C(11)	116.5 (3)	H(11) - C(11) - C(10)	124 (3)	H(127) - C(11) - C(10)	111 (3)
C(10) - C(11) - C(12)	115.1 (3)	H(12) - C(12) - C(11)	105 (3)	H(128) - C(11) - C(10)	107 (3)
H(2) - C(12) - C(11)	102.9 (3)	H(13) - C(13) - C(12)	116 (3)	H(129) - C(11) - C(10)	117 (3)
H(2) - C(12) - C(13)	113.5 (3)	H(14) - C(14) - C(13)	102 (3)		
C(11) - C(12) - C(13)	111.1 (3)	H(15) - C(15) - C(14)	105 (3)		
C(12) - C(13) - C(14)	120.8 (3)	H(16) - C(16) - C(15)	115 (3)		
C(12) - C(13) - C(18)	119.0 (3)	H(17) - C(17) - C(16)	110 (3)		
C(14) - C(13) - C(18)	120.1 (3)	H(18) - C(18) - C(17)	109 (3)		
C(13) - C(14) - C(15)	119.7 (3)	H(19) - C(19) - C(18)	101 (3)		
C(14) - C(15) - C(16)	120.1 (3)	H(20) - C(20) - C(19)	108 (3)		
C(15) - C(16) - C(17)	121.9 (3)	H(21) - C(21) - C(20)	101 (3)		
C(16) - C(17) - C(18)	119.4 (3)	H(22) - C(22) - C(21)	111 (3)		
C(17) - C(18) - C(19)	120.2 (3)	H(23) - C(23) - C(22)	105 (3)		

2) Die Standardabweichungen sind in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern aufgeführt.

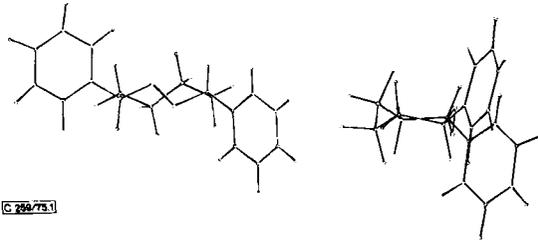


Abb. 1. Die verschiedenen Projektionen von 4 lt. Röntgenstrukturanalyse

system X-RAY 72 von Stewart¹⁰⁾. Die Atomformfaktoren wurden den internationalen Tabellen¹¹⁾ entnommen. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 zusammengefaßt. Da die kristallographische Bezifferung der Atome von der chemischen Nomenklatur abweicht, wird darauf hingewiesen, daß sich in der folgenden Diskussion sämtliche Atombezeichnungen auf die Bezifferung von Tab. 1 beziehen.

Tab. 4. Beste Ebenen durch die Azogruppierung, den 1,2-Diazacyclooctenring und die Phenylringe
4.1. Gleichungen der Ebenen (X, Y und Z in Å)

$$\text{Azogruppierung} \\ 0.1606 X - 0.7391 Y + 0.6542 Z = -4.1676$$

$$\text{1,2-Diazacyclooctenring} \\ 0.6839 X + 0.6083 Y + 0.4027 Z = 9.9997$$

$$\text{1. Phenylring} \\ -0.3436 X - 0.3038 Y + 0.8886 Z = -2.3812$$

$$\text{2. Phenylring} \\ -0.3182 X + 0.8880 Y - 0.3319 Z = 6.8292$$

¹⁰⁾ J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, O. Dickinson und S. R. Hale, Technical Report PR-192, University of Maryland, Computer Science Center, College Park, Maryland 1972.

¹¹⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, S. 202, Kynoch Press, Birmingham 1962.

4.2. Winkel zwischen den Ebenen

	1,2-Diazacyclooctenring	1. Phenylring	2. Phenylring
Azogruppierung	94.4	41.4	157.6
1,2-Diazacyclooctenring		93.6	79.1
1. Phenylring			117.1

4.3. Spitze Winkel zwischen der Normalen der besten Ebene des 1,2-Diazacyclooctenrings und den Bindungen C(7)/H(7), C(7)/C(1), C(12)/H(12) und C(12)/C(13)

	C(7)–H(7)	C(7)–C(1)	C(12)–H(12)	C(12)–C(13)
1,2-Diazacyclooctenring	18.5	58.9	18.0	62.0

4.4. Abstand der Atome in Å von den entsprechenden besten Ebenen

Azogruppierung	1,2-Diazacyclooctenring ^{a)}	1. Phenylring	2. Phenylring
N(1) 0.156	N(1) -0.456	C(1) 0.001	C(13) 0.007
N(2) 0.134	N(2) 0.462	C(2) -0.003	C(14) -0.003
C(7) -0.147	C(7) 0.067	C(3) -0.001	C(15) -0.003
C(12) -0.143	C(8) -0.112	C(4) 0.005	C(16) 0.004
	C(9) 0.430	C(5) -0.007	C(17) 0.000
	C(10) -0.428	C(6) 0.003	C(18) -0.006
	C(11) 0.127		
	C(12) 0.089		
	$\left[\begin{array}{l} \text{C(1)} -0.711 \\ \text{C(13)} 0.619 \\ \text{H(7)} 1.154 \\ \text{H(12)} -1.279 \end{array} \right]$		

^{a)} Die in Klammern stehenden Atome C(1), C(13), H(7) und H(12) wurden nicht zur Ermittlung der besten Ebene des 1,2-Diazacyclooctenrings verwendet.

Die Konsequenzen der Röntgenstrukturanalyse, die anschaulich in den verschiedenen Projektionen der Abb. 1 wiedergegeben worden sind, bedeuten, daß bei **B**

– der 1,2-Diazacyclooctenring in einer [bei C(7), N(1), N(2) und C(12)] mehr oder [bei C(11), C(10), C(9) und C(8)] (s. Abb. zur Tab. 1) weniger verzerrten Kronenkonformation vorliegt: Die benachbarten Ringatome befinden sich jeweils auf den entgegengesetzten Seiten der als Bezugsebene fungierenden besten Ringebene (s. Tab. 4.4.). Die Bindungs- (s. Tab. 3.2.) und Torsionswinkel (s. Tab. 3.3.) weichen von den entsprechenden Beträgen der beim Cyclooctan realisierten idealen Kronenkonformation¹²⁾ verschieden stark ab; ferner unterscheiden sich die Abstandswerte der Ringatome von der besten Ebene des 1,2-Diazacyclooctenrings (s. Tab. 4.4.) deutlich voneinander;

– die Bezugsliganden an der Azogruppierung *E*-orientiert sind: Der Torsionswinkel C(7)–N(1)–N(2)–C(12) (s. Abb. zu Tab. 1) beträgt 155.7° (s. Tab. 3.3.) und weicht somit um 24.3° vom Erwartungswert des ungespannten Idealfalls ab;

– die Phenylsubstituenten in bezug auf das Ringsystem *trans*-orientiert sind: Die Abstände der für die Konfigurationsbestimmung relevanten Atome, C(1) und C(13)

¹²⁾ M. Dobler, J. D. Dunitz und A. Mugnoli, *Helv. Chim. Acta* **49**, 2492 (1966).

oder H(7) und H(12) (s. Abb. zu Tab. 1), von der besten Ebene des 1,2-Diazacyclooctenrings (s. Tab. 4.4.) weisen entgegengerichtetes Vorzeichen auf;

– beide Phenylsubstituenten pseudoäquatorial orientiert sind: Die spitzen Winkel der Bindungen von C(7)–C(1) und C(12)–C(13) (s. Abb. zu Tab. 1) mit der Normalen der besten Ebene des 1,2-Diazacyclooctenrings sind groß gegenüber den entsprechenden Winkeln der Bindungen von C(7)–H(7) und C(12)–H(12) mit der Normalen.

Damit kommt B eindeutig Struktur 4 und dem Photoisomeren D Struktur 3 zu.

2.2. NMR-Spektroskopische Zuordnung von 2 zu C und damit von 1 zu A

Falls ein Satz von Stereoisomeren, ständig oder auch nur im NMR-zeitlichen Mittel, symmetrische und unsymmetrische Individuen enthält, sind sie an Hand von NMR-Spektren, die ihnen selbst oder geeigneten Umwandlungsprodukten zukommen, nicht-empirisch voneinander zu unterscheiden¹³⁾. Von den hier interessierenden Stereoisomeren 1, 2, 3 und 4 ist lediglich 2 auch bei Raumtemperatur noch unsymmetrisch und daher grundsätzlich an der Anisochronie seiner diastereotopen Methinprotonen zu erkennen¹⁴⁾. Da im NMR-Spektrum von C, anders als bei A, B und D (s. Abb. 2), zwei Signale für Methinprotonen auftreten, kommt diesem Isomeren eindeutig die durch 2 ausgedrückte Stereochemie zu; A besitzt dann, als Partner von C im photostationären System, zweifelsfrei die durch 1 wiedergegebene Stereochemie.

Analog zum (*Z*)-Cycloocten, das bei tiefen Temperaturen in einer unsymmetrischen Konformation vorliegt¹⁵⁾, sollte bei 1 die NMR-zeitliche Mittelung entsprechender Ringprotonen unterbunden werden können. Tatsächlich beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum von A, daß sich die Signale der Methin- und besonders der Methylen-Protonen bei tiefer Temperatur aufzutrennen beginnen, ohne daß es – wegen des komplexen Spinsystems – zu einer klaren Linienaufspaltung käme. Das ¹³C-NMR-Spektrum leistet hier bessere Dienste (s. 4.5.). Aus der Koaleszenztemperatur ($-105 \pm 5^\circ\text{C}$) läßt sich für den dynamischen Prozeß, der bei höherer Temperatur zur Isochronie entsprechender Kohlenstoffatome führt, eine freie Aktivierungsenthalpie von 8.1 ± 0.3 kcal/mol abschätzen.

Die beiden Methinprotonensignale von C (2) erfahren im sekundären Magnetfeld eines Lanthanoiden-Verschiebungsreagenzes [Tris(dipivaloylmethanato)europium(III)] eine jeweils unterschiedliche paramagnetische Verschiebung. Da diese Verschiebungsdifferenz (relativ zum „ungestörten“ Fall ohne Verschiebungsreagenz) eine Funktion des Abstandes der interessierenden Protonen vom Metallatom des Verschiebungsreagenzes ist, gelingt es, dem pseudoäquatorialen Methinproton das Signal bei niederem und dem pseudoaxialen Methinproton das Signal bei höherem Feld zuzuordnen (s. 4.4.). Diese Verknüpfung entspringt weniger dem Bedürfnis nach weitestgehender NMR-spektroskopischer Charaktere-

¹³⁾ Zur nichtempirischen Unterscheidung zwischen Stereoisomeren siehe i. c.¹⁾, dort weitere Literatur.

¹⁴⁾ Zur Nomenklatur stereoisomerer Beziehungen zwischen konstitutionell gleichartigen Gruppen in einem und demselben Molekül siehe K. Mislow und M. Raban, *Topics in Stereochemistry*, Vol. 1, Ed. N. L. Allinger und E. L. Eliel, Interscience Publ., New York 1967.

¹⁵⁾ M. St. Jacques, *Diss. Abstr. B* 28, 4076 (1968); zur Diskussion des dynamischen Prozesses mit der geringeren freien Aktivierungsenergie siehe N. L. Allinger und J. T. Sprague, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5742 (1972).

risierung von C, sondern wird sich bei der späteren stereochemischen Zuordnung der un-substituierten 1,2-Diaza-1-cyclooctene als nützlich erweisen (s. 3.).

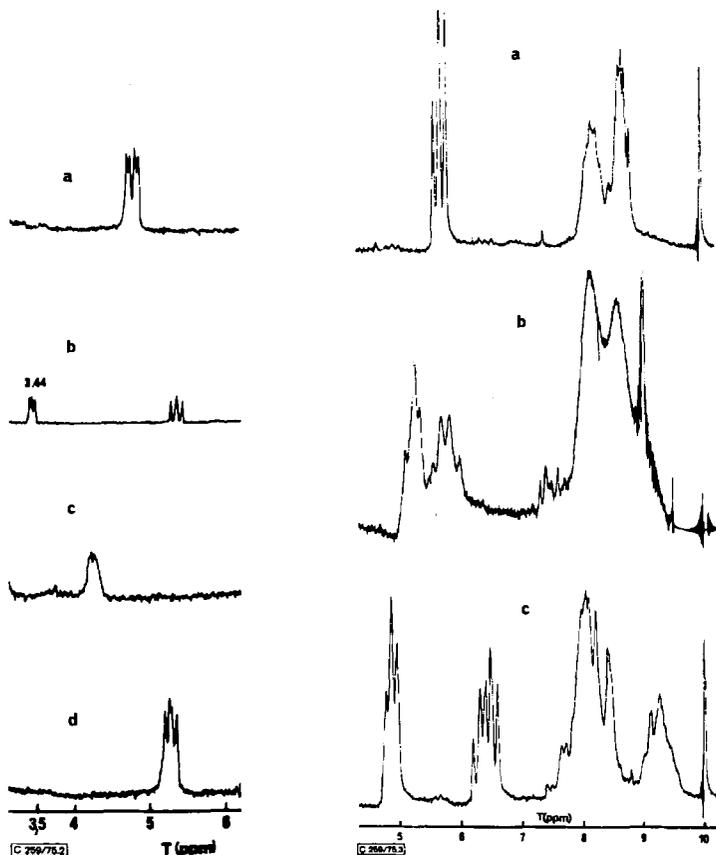


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenausschnitte der Methin-Protonensignale für 1 (a), 2 (b), 3 (c) und 4 (d)

Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 5 (a bei 35°C ; b bei -110°C) und 6 (c bei 35°C)

3. Die stereoisomeren 1,2-Diaza-1-cyclooctene 5 und 6

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß im Gegensatz zur bisherigen Meinung⁸⁾

– eine achtgliedrige Azoverbindung mit *E*-Anordnung der Ringbindungen an der NN-Doppelbindung unmittelbar bei der Dehydrierung des entsprechenden Hydrazinderivats entstanden war (s. 4.1.1.),

– *Z/E*-Isomerisierungen über elektronen-angeregte Azoverbindungen stattfinden (s. 4.1.2. und 4.1.3.),

wandten wir uns der Darstellung der beiden stereoisomeren 1,2-Diaza-1-cyclooctene selbst zu. Während bei der Dehydrierung von 1,2-Diazacyclooctan mit gelbem Quecksilberoxid nur das *Z*-Isomere isoliert werden konnte (s. 4.2.1. und 1. c.⁸⁾), lieferte die Dehydrierung mit molekularem Sauerstoff beide Stereoisomeren (s. 4.2.2.). Ferner ließ

sich **5** durch direkte Lichteinstrahlung (s. 4.2.3.1.) oder durch Photosensibilisierung (s. 4.2.3.2.) in **6** (und vice versa) umwandeln.

Für die Identität von **5** und **6** sprechen

– ihre NMR-Spektren (s. Abb. 3): wegen der konformativen Mobilität des Stereoisomeren mit *Z*-Azogruppierung weist das zugehörige NMR-Spektrum bei 35°C nur eine Liniengruppe für die vier gemittelten α -Methylenprotonen auf, die sich unterhalb der Koaleszenztemperatur ($-88 \pm 2^\circ\text{C}$) in zwei separate Liniengruppen aufspalten. Das Stereoisomere mit *E*-Azogruppierung ist konformativ weniger mobil; das entsprechende NMR-Spektrum zeigt eine temperaturunabhängige Auftrennung in zwei α -Methylenprotonen-Paare unterschiedlicher chemischer Verschiebung;

– der Einfluß paramagnetischer Verschiebungsreagenzien: Im vergleichsweise starren Stereoisomeren mit *E*-Azogruppierung sind analog zu **2** (s. 4.4.) pseudoäquatoriale und pseudoaxiale Protonen an C-3 und C-8 glatt zuzuordnen.

Nach Abschluß dieser Arbeit korrigierten *Overberger* und Mitarbb.¹⁶⁾ ihre früher geäußerte Ansicht, daß achtgliedrige cyclische Azoverbindungen weder durch direkte Lichteinstrahlung noch photosensibilisiert isomerisieren; sie fanden – unabhängig von uns – die gegenseitige Photo-Isomerisierung von **5** und **6** und stießen bei der Dehydrierung der stereoisomeren 3,8-Dimethyl-1,2-diazacyclooctane auf einen Fall, bei dem die zugehörigen *cis-Z*- und *trans-E*-Azoverbindungen angefallen sein sollen*¹⁾.

Die Arbeit wurde von der *Hoechst AG*, der *BASF Aktiengesellschaft*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig unterstützt; den genannten Institutionen gebührt unser Dank. Die Messung der Massenspektren verdanken wir Herrn Prof. Dr. H. Budzikiewicz, Köln, die Messung und Interpretation der ¹³C-NMR-Spektren Herrn Prof. Dr. H. Kessler und Herrn Dipl.-Chem. M. Feigel, Frankfurt.

Experimenteller Teil

Schmp. wurden unter dem Heitzschmikroskop nach Kofler bestimmt und nicht korrigiert. UV: Leitz/Unicam SP 800 A oder Cary 15; IR: Perkin Elmer 257; NMR: Varian T 60, in CDCl₃, TMS als Standard; MS: AEI MS-9. Dünnschichtchromatographie (DSC): Kieselgel G, Merck; 1 h bei 140°C aktiviert; die Chromatogramme wurden im Fluotest-Gerät (Quarzlampenges. Hanau) oder durch Joddampf sichtbar gemacht. Präparative Schichtchromatographie (PSC): Kieselgel HF_{254 + 366}, Merck; Plattengröße 1 m × 20 cm; Schichtdicke 1 mm; 4 h bei 140°C aktiviert.

4.1. Darstellung der stereoisomeren 3,8-Diphenyl-1,2-diaza-1-cyclooctene

4.1.1. *cis*-3,8-Diphenyl-1,2-diaza-(*Z*)-1-cycloocten (**1**) und *trans*-3,8-Diphenyl-1,2-diaza-(*E*)-1-cycloocten (**4**)

In einem 2-Liter-Dreihalskolben wurden, in Anlehnung an eine bekannte Vorschrift¹⁷⁾, 520 g einer 1proz. Natriumamalgamlösung hergestellt. Anschließend gab man eine Lösung von 12 g 3,8-Diphenyl-1,2-diaza-2,8-cyclooctadien⁴⁾ in 800 ml Äthanol hinzu und rührte 12 h intensiv

*¹⁾ *Nachtrag b. d. Korr.* (18. Nov. 1975): R. C. Neumann, jr. und E. W. Ertley [J. Amer. Chem. Soc. **97**, 3130 (1975)] haben soeben auf Grund unterschiedlicher kinetischer Stabilität ebenfalls B Struktur **4** und A Struktur **1** zugeordnet.

¹⁶⁾ C. G. Overberger, M. S. Chi, D. G. Pucci und J. A. Barry, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4565.

¹⁷⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, S. 1030; Wiley, New York 1967.

bei Raumtemp. Die Reaktionslösung wurde sodann in 500 ml Wasser eingetragen und mit Methylendichlorid extrahiert. Aus der neutral gewaschenen und über Magnesiumsulfat getrockneten Lösung erhielt man nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. einen öligen Rückstand, der nach Aufnahme in 200 ml Tetrahydrofuran mit 150 g frisch vorbereitetem gelbem Quecksilber(II)-oxid sowie 5 g wasserfreiem Magnesiumsulfat versetzt und 24 h unter Luft- und Lichtausschluß bei Raumtemp. kräftig gerührt wurde. Nach Filtration der Reaktionslösung über 100 g Zellulose entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. bei 35°C Badtemp. und trennte den kristallinen Rückstand (12 g) durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol und PSC (12 Platten; Laufmittel Cyclohexan/Essigester = 4:1). Man erhielt so 3.41 g **1** vom Schmp. 115–121°C (Methanol) (Lit.⁶⁾ 113–116°C). – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 381 \text{ nm}$ (110). – IR (KBr): 1550 cm⁻¹ (Azogruppierung). – NMR: $\tau = 7.65\text{--}8.75$ (m, 8H, CH₂), 4.72 (dd, 2H, CH), 2.25–2.85 (m, 10H, C₆H₅). – MS (70 eV): 266 (M + 2H)⁺, 265 (M + H)⁺, 264 (M⁺), 236 (M – N₂)⁺, sowie 7.4 g **4** vom Schmp. 89–91°C (Methanol) (Lit.⁶⁾ 90–91°C). – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 363 \text{ nm}$ (42). – IR (KBr): 1536 cm⁻¹ (Azogruppierung). – NMR: $\tau = 7.50\text{--}9.20$ (m, 8H, CH₂), 5.30 (dd, 2H, CH), 2.30–2.85 (m, 10H, C₆H₅). – MS (70 eV): 266 (M + 2H)⁺, 265 (M + H)⁺, 264 (M⁺), 236 (M – N₂)⁺.

C₁₈H₂₀N₂ (264.4) Ber. C 81.78 H 7.63 N 10.60

1: Gef. C 81.91 H 7.67 N 10.47

4: Gef. C 81.94 H 7.63 N 10.26

4.1.2. Darstellung von *cis*-3,8-Diphenyl-1,2-diaza-(*E*)-1-cycloocten (**2**)

4.1.2.1. *durch direkte Bestrahlung von 1*: Eine Lösung von 500 mg **1** in 100 ml Benzol wurde 12 h bei Raumtemp. in einem abgeschmolzenen Duranglaszylinder im Rayonet-Reaktor (Southern New England Ultraviolet Co., Middletown, Conn., USA) unter Verwendung des „3500 Å-Lampensatzes“ bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bei 35°C hinterblieb ein öliges Rückstand, der durch PSC (6 Platten; Laufmittel Cyclohexan/Essigester = 4:1) in drei deutlich voneinander separierte Substanzzonen aufgetrennt wurde. Die obere Zone enthielt 100 mg Photo-Denitrogenierungsprodukt¹⁸⁾; aus der unteren Zone gewann man 175 mg unverändertes Edukt **1** zurück. Das ölige Produkt der mittleren Zone (225 mg) löste man in 5 ml Methanol, und aus der Lösung kristallisierte nach mehrstdg. Stehenlassen bei –10°C **2** vom Schmp. 51–53°C. – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 371 \text{ nm}$ (68). – IR (KBr): 1536 cm⁻¹ (Azogruppierung). – NMR: $\tau = 7.35\text{--}9.10$ (m, 8H, CH₂), 5.32 (dd, 1H, CH), 3.44 (dd, 1H, CH), 2.55–2.90 (m, 10H, C₆H₅). – MS (70 eV): 266 (M + 2H)⁺, 265 (M + H)⁺, 264 (M⁺), 236 (M – N₂)⁺.

C₁₈H₂₀N₂ (264.4) Ber. C 81.78 H 7.63 N 10.60 Gef. C 81.74 H 7.45 N 10.73

4.1.2.2. *durch Photosensibilisierung aus 1*: Eine Lösung von 2.5 g **1** in 15 ml Chloroform wurde mit einer Lösung von 1.25 g 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon in 5 ml Äthanol zusammengegeben und 12 h bei Raumtemp. in einem abgeschmolzenen Duranglaszylinder im Rayonet-Reaktor unter Verwendung des „3500 Å-Lampensatzes“ bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bei 35°C Badtemp. reinigte man den kristallinen Rückstand durch PSC (12 Platten; Laufmittel Cyclohexan/Essigester = 4:1). Der Substanzinhalt der Hauptzone (2 g) wurde in 20 ml Methanol gelöst, und nach mehrstdg. Stehenlassen bei –10°C kristallisierte **2** vom Schmp. 51–53°C aus. Das Isomerisierungsprodukt war mit der nach 4.1.2.1. dargestellten Verbindung identisch.

¹⁸⁾ Die mit der lichtinduzierten *Z/E*-Isomerisierung (und umgekehrt) konkurrierende Photo-Fragmentierung war bei sämtlichen untersuchten Azoverbindungen zu beobachten. Im Fall der diphenyl-substituierten 1,2-Diaza-1-cyclooctene besteht das Denitrogenierungsprodukt im wesentlichen aus den *cis-trans*-isomeren 1,2-Diphenylcyclohexan-Derivaten sowie aus den stereoisomeren 1,6-Diphenyl-1-hexenen [siehe l. c.⁶⁾ sowie G. Quinkert, Pure Appl. Chem. **9**, 607 (1974)]. Bei Vermeidung unnötig hoher Reaktionstemperaturen (die Photo-Isomerisierung findet noch bei der Temp. des fl. Stickstoffs statt) und langer Reaktionszeiten tritt die Extrusion von N₂ fast vollständig zurück.

4.1.3. *trans*-3,8-Diphenyl-1,2-diaza-(*Z*)-1-cycloocten (3)

Eine Lösung von 2 g 4 in 100 ml Äther wurde mit Methanol/Trockeneis auf -50°C abgekühlt und im Rayonet-Reaktor bei dieser Temp. 4 h unter Verwendung des „3500 Å-Lampensatzes“ bestrahlt. Die intensiv gelb gefärbte Lösung engte man i. Vak. bei -30°C Badtemp. auf ca. 30 ml ein. Nach Kühlen mit Methanol/Trockeneis begann 3 sich nach etwa 1 h in derben, intensiv gelben Kristallen auszuscheiden. Anhaftende Reste von 4 ließen sich infolge der erheblich besseren Löslichkeit in Äther durch Auswaschen entfernen. Man erhielt so 650 mg 3 vom Schmp. $62-64^{\circ}\text{C}$ (unter Zers.; nach mehrstdg. Aufbewahren bei Raumtemp. trat spontane Zersetzung unter Verpuffen ein). — UV (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 390 nm (61). — IR (KBr): 1564 cm^{-1} (Azogruppierung). — NMR: τ = 7.42–8.85 (m, 8H, CH_2), 4.20 (dd, 2H, CH), 2.75–3.0 (m, 10H, C_6H_5). — MS (70 eV): 266 ($\text{M} + 2\text{H}$)⁺, 265 ($\text{M} + \text{H}$)⁺, 264 (M^+), 236 ($\text{M} - \text{N}_2$)⁺.

4.2. Darstellung der stereoisomeren 1,2-Diaza-1-cyclooctene 5 und 6

4.2.1. 1,2-Diaza-(*Z*)-1-cycloocten (5)

Die Darstellung von 5 durch Dehydrierung von 1,2-Diazacyclooctan mit gelbem Quecksilberoxid wurde nach bekannter Vorschrift⁸⁾ vorgenommen. Zur Reinigung destillierte man das gelbe Reaktionsprodukt an einer Drehbandkolonne (Sdp. ca. $40^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr) und erhielt 5 mit 81 Proz. Ausb. — UV (CH_3OH): λ_{max} (ϵ) = 373 nm (107). — IR (Film): 1552 cm^{-1} . — Die weiteren Daten stimmten mit denjenigen in l. c.⁸⁾ überein.

4.2.2. 1,2-Diaza-(*Z*)-1-cycloocten (5) und 1,2-Diaza-(*E*)-1-cycloocten (6)

500 mg 1,2-Diazacyclooctan⁸⁾ wurden in einem 500-ml-Kolben unter Sauerstoffatmosphäre abgeschlossen und 12 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß sich selbst überlassen. Eine zur NMR-spektroskopischen Untersuchung entnommene Probe (25 mg) zeigte, daß die Dehydrierung zu 80% stattgefunden und 36% 5 sowie 44% 6 erbracht hatte. Die Trennung der Stereoisomeren wurde in einer Mikrodestillationsapparatur durchgeführt. Diese bestand aus einer Destillationsbrücke (Länge 15 cm; lichte Weite 0.5 cm) mit Vakuumvorstoß und war derart mit drei eingeschmolzenen Hähnen mit Teflonküen versehen, daß ein Austausch von Sumpf- oder Destillationskolben ohne Aufgabe des Vakuums möglich war. Während die Badtemp. zwischen 0°C (Eisbad) und Raumtemp. variiert wurde, hielt man den Kolben für das Destillat in einem Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff. Nach Öffnen der Hähne destillierte ein Gemisch von 6 und wenig 5 über (Sdp. ca. $10^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr). Nach zehnmaliger Fraktionierung wurde 6 rein erhalten und in abgeschmolzenen Ampullen im Tiefkühlschrank aufbewahrt. — UV (CH_3OH): λ_{max} (ϵ): 363 nm (38). — IR (Film): 1534 cm^{-1} . NMR-Spektrum s. Abb. 3.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ (112.2) Ber. C 64.24 H 10.78 N 24.97 Gef. C 64.10 H 10.58 N 24.75

4.2.3. Darstellung von 1,2-Diaza-(*E*)-1-cycloocten (6)

4.2.3.1. *durch direkte Bestrahlung von 5*: 541 mg 5 wurden ohne Lösungsmittel in ein NMR-Röhrchen gegeben und unter Verwendung des „3500 Å-Lampensatzes“ im Rayonet-Reaktor bestrahlt. Die Photo-Isomerisierung verfolgte man NMR-spektroskopisch nach 1, 3, 6, 12, 20 und 24 h. Danach wurde die Bestrahlung abgebrochen und die prozentuale Zusammensetzung des Bestrahlungsgemisches NMR-spektroskopisch bestimmt: Neben 218 mg 5 und 27 mg Photodenitrogenierungsprodukt¹⁸⁾ lagen 296 mg 6 vor. Nach weiterer, unter 4.2.2. beschriebener Prozedur isolierte man 162 mg praktisch reines 6.

4.2.3.2. *durch Photosensibilisierung aus 5*: Eine Mischung von 224 mg 5 und 766 mg Benzophenon wurde in 5 ml CD_3OD gelöst, auf 10 NMR-Röhrchen verteilt und im Bestrahlungskarussell des Rayonet-Reaktors unter Verwendung des „3100 Å-Lampensatzes“ bestrahlt; die Röhrchen befanden sich in Duranglasampullen (lichte Weite 1.2 cm), die mit einer Filterlösung (hergestellt aus 162 mg Kaliumdichromat in 1 Liter Wasser) gefüllt waren. Umsetzung (nach 5 und 20 h)

und prozentuale Zusammensetzung des Reaktionsprodukts nach der letzten Messung wurden NMR-spektroskopisch bestimmt: bis zur Nachweisbarkeitsgrenze ($< 3\%$) waren Photodenitrogenierungsprodukte¹⁸⁾ nicht festzustellen; 5 und 6 lagen nebeneinander im Verhältnis 3 : 17 vor; da man von 6 aus, unter sonst gleichen Bedingungen, dieselbe Zusammensetzung erreichte, war das Optimum des stationären Systems eingestellt worden. Trotz des hohen Anteils an 6 erwies sich die Photosensibilisierung, wegen der zwangsläufig größeren Trennproblematik, der direkten Bestrahlung (s. 4.2.3.1.) als unterlegen.

4.3. Zur Röntgenstrukturanalyse von 4

Für die dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse von 4 wurde ein quaderförmiger Kristall der Größe $0.6 \times 0.3 \times 0.35$ mm verwendet, erhalten durch Kristallisation aus Methanol. Wegen der Photolabilität von 4 wurden sämtliche Messungen unter Rotlicht durchgeführt. Wegen der Empfindlichkeit gegenüber Röntgenstrahlung wurden die Intensitätsmessungen (9/29-Abtastungen, 5-Wert-Messung) sehr schnell (maximale Meßzeit pro Reflex z. B. 45 s bei einer Abtastbreite von $0.60/0.65$ Grad bei 20 Grad in Theta) durchgeführt. Trotzdem fiel die Intensität eines periodisch vermessenen Referenzreflexes während der gesamten Bestrahlungszeit von 25 h um 27%. Die Intensitätsabnahme der Reflexe während der Messung wurde durch einen Referenzreflex korrigiert. Diese Korrektur ist zulässig, da sich 4 durch Bestrahlung in flüssige Kohlenwasserstoffe¹⁸⁾ zersetzt. Der Kristall wird dadurch während der Messung kontinuierlich kleiner, wodurch die Reflexe im gleichen Maß geschwächt werden. Abschließend wurde die Qualität des Kristalls photographisch überprüft. Es wurden 1876 Reflexe ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) bis $\vartheta \leq 55^\circ$ und die 95 stärksten Reflexe von $55^\circ \leq \vartheta \leq 71^\circ$ vermessen; davon konnten 206 nicht beobachtet werden ($I < 2\sigma_I$).

4.4. Zur paramagnetischen Verschiebung der Methinprotonen bei 2 sowie der α -Methylenprotonen bei 6

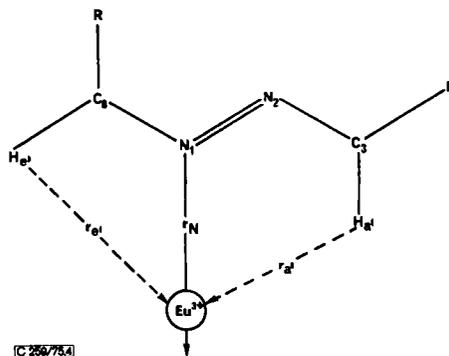


Abb. 4. Zur Ermittlung von r_e' und r_a' als Funktion von r_N benutzte Projektion der relativen Anordnung vom Lanthaniden-Metallatom zu den Methinprotonen von 2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) bzw. zu den entsprechenden Methylenprotonen von 6 ($\text{R} = \text{H}$) in die Papirebene

In der nachstehenden Tabelle sind die Abb. 4 zu entnehmenden Abstände bei 2 zwischen dem Metallatom des Verschiebungsreagenzes und dem pseudoäquatorialen Methinproton (r_e') einerseits und dem pseudoaxialen Methinproton (r_a') andererseits als Funktion des Abstandes zwischen dem besagten Metallatom und dem nucleophilen N-Atom (r_N) aufgeführt:

r_N (Å)	r'_e (Å)	r'_a (Å)	$(r'_e/r'_a)^3$	$(r'_a/r'_e)^3$
2.0	2.8 ₀	2.6 ₀	1.25	0.80
2.5	3.1 ₅	2.8 ₄	1.36	0.73
3.0	3.5 ₃	3.1 ₁	1.46	0.68
3.5	4.0 ₀	3.4 ₂	1.60	0.62
4.0	4.4 ₂	3.8 ₂	1.55	0.65

Ungeachtet der generell nicht unbedenklichen Vereinfachungen, die mit der Anwendung der Gleichung von *McConnell* und *Robertson*¹⁹⁾ oder gar mit der Simplifizierung von *Hinckley*²⁰⁾ verbunden sind²¹⁾, korrelieren wir der nur erwünschten Trendinformation wegen r'_e und r'_a mit den paramagnetischen Verschiebungen der beiden Methinprotonensignale (ν'_e und ν'_a):

$$\frac{\Delta\nu'_e}{\Delta\nu'_a} = \left(\frac{r'_a}{r'_e}\right)^3$$

Den so ermittelten Werten von

$$(r'_e/r'_a)^3 = 1.25 \text{ bis } 1.60; (r'_a/r'_e)^3 = 0.80 \text{ bis } 0.62$$

stehen die entsprechenden Quotienten der den Spektren von **2** entnommenen Verschiebungswerte für das Hochfeldsignal (ν_h) sowie das Tieffeldsignal (ν_t) gegenüber:

$$\Delta\nu_h/\Delta\nu_t = 1.32; \Delta\nu_t/\Delta\nu_h = 0.76.$$

Hieraus folgt, daß im NMR-Spektrum von **2** ν_h dem pseudoaxialen, ν_t dem pseudoäquatorialen Methinproton zuzuordnen ist. Die gleiche Schlußfolgerung gilt für **6**; die den Spektren entnommenen Verschiebungswerte lauten hier:

$$\Delta\nu_h/\Delta\nu_t = 1.29; \Delta\nu_t/\Delta\nu_h = 0.78.$$

4.5. Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektren von **1**

Die Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektren von **1** wurden mit dem Gerät HX 90/4-15" der Firma Bruker-Physik mit der Akkumulations- und Fourier-Transformeinheit 1080 der Firma Nicolet in CD₂Cl₂/Vinylchlorid gemessen. Bei -50°C lassen sich folgende Linien erkennen: δ (ppm von TMS): 25.4 (C-5/C-6), 38.9 (C-4/C-7), 71.9 (C-3/C-8), 127.7 (C₄ der beiden Phenylreste), 128.2 und 129.0 (C₂, C₂, C₃, C₃ der beiden Phenylreste), 142.7 (C₁ der beiden Phenylreste). Bei -125°C spalten die Signale wie folgt auf: C-5 und C-6 52 Hz, C-4 und C-7 40 Hz, C-3 und C-8 40 Hz, C₁ der beiden Phenylreste 42.7 Hz (Die Atomnumerierung entspricht dem Formelschema zu Beginn der Arbeit).

¹⁹⁾ H. M. McConnell und R. E. Robertson, J. Chem. Phys. **29**, 1361 (1958).

²⁰⁾ C. C. Hinckley, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5160 (1969).

²¹⁾ M. I. Foreman, Nuclear Magnetic Resonance, Vol. 2, Ed. R. K. Harris, The Chemical Society, London 1973.