

## Addition von 2-Diazopropan an Allen. Asymmetrische Zerstörung von 1-Pyrazolinen mit circular polarisiertem Licht

Manfred Schneider\*, Otto Schuster und Hermann Rau

Institut für Chemie, Universität Hohenheim,  
Emil-Wolff-Str. 14, D-7000 Stuttgart-70

Eingegangen am 8. September 1976

---

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von 2-Diazopropan an Allen liefert **1** und das Spiropyrazolin **2**, deren thermische und photochemische Zersetzungsreaktionen untersucht werden. Die Bestrahlung von **2** mit circular polarisiertem Licht ergibt eine Anreicherung von optisch aktivem **2**, das einen starken Cotton-Effekt im CD zeigt. Die Möglichkeit der Anwendung von circular polarisiertem Licht zur Lösung mechanistischer Fragen beim Zerfall von 1-Pyrazolinen wird diskutiert.

### Addition of 2-Diazopropane to Allene. Asymmetric Destruction of 1-Pyrazolines with Circularly Polarized Light

1,3-Dipolar cycloaddition of 2-diazopropane to allene leads to **1** and the spiropyrazoline **2**. The thermal and photochemical decomposition reactions of **1** and **2** are investigated. Irradiation of **2** with circularly polarized light produces a sample which displays optical activity and has a strong Cotton effect in the CD. The possibility of applying circularly polarized light for the solution of mechanistic problems in the decomposition of 1-pyrazolines is discussed.

---

Die thermischen und photochemischen Zersetzungsreaktionen von 1-Pyrazolinen wurden in den letzten Jahren intensiv studiert, um Einblick in den Mechanismus der Zerfallsreaktionen und die dabei möglicherweise beteiligten 1,3-Diradikale zu erhalten<sup>1)</sup>.

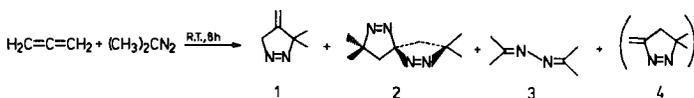
Wir haben in diesem Zusammenhang die 1,3-dipolare Cycloaddition von 2-Diazopropan an Allen untersucht, da die daraus resultierenden 1-Pyrazoline sowohl als potentielle Vorläufer für substituierte Trimethylenmethane dienen konnten, als auch die Bildung interessanter Spiropyrazoline zu erwarten war.

### Synthesen

Die 1,3-dipolare Cycloaddition einer etherischen Lösung von 2-Diazopropan an Allen liefert in glatter Reaktion bei Raumtemp. (5–8 h) 3,3-Dimethyl-4-methylen-1-pyrazolin (**1**) und das Spiropyrazolin **2**. Daneben entsteht eine Spur 3,3-Dimethyl-5-methylen-1-pyrazolin (**4**) und aus der Zerfallsreaktion der Diazoverbindung Acetonazin (**3**).

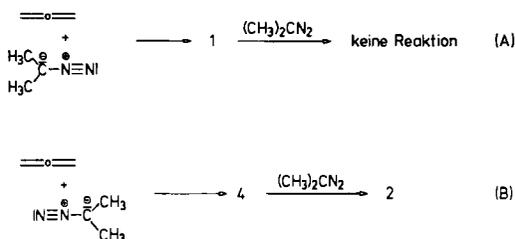
---

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> C. G. Overberger, N. Weinshenker und J. P. Anselme, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5364 (1964). – <sup>1b)</sup> R. J. Crawford und A. Mishra, ebenda **88**, 3963 (1966). – <sup>1c)</sup> R. Moore, A. Mishra und R. J. Crawford, Can. J. Chem. **46**, 3305 (1968). – <sup>1d)</sup> M. P. Schneider und R. J. Crawford, ebenda **48**, 628 (1970). – <sup>1e)</sup> D. H. White, P. B. Condit und R. G. Bergman, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7931 (1972). – <sup>1f)</sup> M. Schneider, A. Erben und I. Merz, Chem. Ber. **108**, 1271 (1975).



Das Verhältnis von gebildetem **1** und **2** ist stark abhängig vom Verhältnis der Reaktanden. Bei einem geringen Überschuß von Allen (1:3) entsteht überwiegend **2**, während durch einen großen Überschuß (1:10) die Ausbeute von **1** im Gemisch bis auf 42% (isol.) gesteigert werden kann.

Die Bildung von **1** und **2** resultiert aus den beiden unterschiedlichen Anordnungen (A) und (B) des 1,3-Dipols im Übergangszustand. Eine Weiterreaktion von **1** mit 2-Diazopropan wird durch die sterische Hinderung der Methylgruppen an C-3 in **1** verhindert. Die sterische Hinderung ist in **4** wesentlich geringer und alles primär gebildete **4** reagiert sofort weiter zu **2**.



Da die Anordnung (B) begünstigt ist, erhält man nur bei sehr hohem Allenüberschuß größere Ausbeuten an **1**.

**2** ist kristallin und kann durch Filtration des Reaktionsgemisches und Umkristallisation rein erhalten werden. **1** wird durch Destillation des Filtrats gereinigt. Während die Spur **4** durch Destillation entfernbare ist, gelingt es nicht das gesamte **3** aus der Probe zu entfernen. **3** stört jedoch die weiteren Experimente mit **1** nicht.

**1** tautomerisiert leicht durch Spuren von Säuren oder Basen und bei längerem Stehenlassen bei Raumtemp. zu dem entsprechenden 2-Pyrazolin und ist außerdem empfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Es muß daher unter  $\text{N}_2$  und bei  $-78^\circ\text{C}$  aufbewahrt werden.

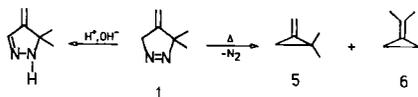
**2** ist demgegenüber recht stabil, da wegen fehlender  $\alpha$ -H-Atome keine Tautomerisierung möglich ist. Auch ist die Oxidationsempfindlichkeit weniger ausgeprägt: **2** kann bei  $-20^\circ\text{C}$  praktisch beliebig lange aufbewahrt werden. **2** zeigt im UV ( $\lambda_{\text{max}} = 345, 327 \text{ nm}$ ) zwei Absorptionsmaxima und im IR ( $1542, 1560 \text{ cm}^{-1}$ ) zwei Banden für die  $\text{N}=\text{N}$ -Gruppen. Im Gegensatz zu seiner sonstigen Stabilität verliert **2** im Massenspektrometer sehr leicht ein Molekül  $\text{N}_2$ , so daß selbst bei niedrigen Ionisationsenergien kein  $\text{M}^+$ -Signal meßbar war. Die Molekülmasse wurde daher osmometrisch bestimmt. Die leichte Abspaltung von  $\text{N}_2$  steht im Einklang mit dem thermischen und photochemischen Verhalten von **2**.

### Thermische Zersetzungsreaktionen von **1** und **2**

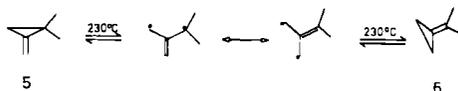
Die Gasphasenthermolysen von **1** zwischen  $140$  und  $160^\circ\text{C}$  liefert 82% 1,1-Dimethyl-2-methylencyclopropan (**5**) und 18% Isopropylidencyclopropan (**6**)<sup>2)</sup>. Die Ausb. ist innerhalb des gesamten Temperaturbereiches konstant. **5** und **6** entstehen dabei kinetisch gelenkt

<sup>2)</sup> M. Schneider, Dissertation, Univ. Stuttgart 1969.

und äquilibrieren erst bei 220–230°C in die thermodynamische Gleichgewichtsmischung von 27% **5** und 73% **6**. Bei 230°C war dieses Gleichgewicht nach 4 h erreicht.

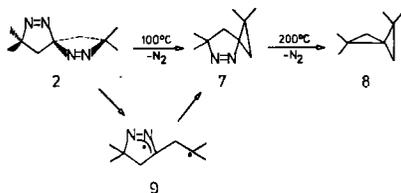


Die thermische Isomerisierung  $\mathbf{5} \rightleftharpoons \mathbf{6}$  läßt sich nach Chesick<sup>3)</sup> über allylische Radikale formulieren, wobei bislang ungeklärt ist, ob diese Zwischenstufen die planare Struktur eines Trimethylenmethans annehmen können<sup>4)</sup>.



Die Tieftemperaturphotolyse von 4-Methylen-1-pyrazolin führt zweifellos zum Trimethylenmethan, welches sich durch ESR nachweisen und als ein Triplett im Grundzustand identifizieren läßt<sup>5)</sup>. Es liegt nahe, beim Zerfall von **1** ebenfalls eine derartige Zwischenstufe zu vermuten. Jedoch zeigen neuere Untersuchungen an Alkylden-1-pyrazolinen, deren Zerfall über ähnliche Zwischenstufen verlaufen sollte, ein anderes Verhalten. Der Mechanismus bedarf noch einer endgültigen Klärung<sup>6)</sup>.

Die thermische Zersetzung von **2** beginnt, im Gegensatz zu anderen gesättigten 1-Pyrazolinen<sup>7)</sup> (und sogar zu **1**), bereits bei 100°C unter Verlust von einem Molekül  $\text{N}_2$  und liefert ausschließlich und ohne Bildung irgendwelcher Nebenprodukte das Spiropyrazolin **7**, welches in Übereinstimmung mit anderen gesättigten 1-Pyrazolinen recht thermostabil ist. Es läßt sich, da wegen fehlender  $\alpha$ -H-Atome keine Tautomerisierung möglich ist, leicht durch präp. GC isolieren. **7** eliminiert erst bei Temperaturen um 200°C Stickstoff und liefert dabei als alleiniges Reaktionsprodukt das Spiropentan **8**.



<sup>3)</sup> J. P. Chesick, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2720 (1963).

<sup>4)</sup> R. J. Crawford und H. Tokunaga, Can. J. Chem. **52**, 4033 (1974).

<sup>5)</sup> P. Dowd, Acc. Chem. Res. **5**, 242 (1972).

<sup>6)</sup> Die thermische Zersetzung von 4-Isopropyliden-1-pyrazolin ergibt im Vergleich zu **1** völlig verschiedene Produktverhältnisse. Eine gemeinsame Trimethylenmethan-Zwischenstufe ist daher nicht wahrscheinlich: R. J. Crawford, D. M. Cameron und H. Tokunaga, Can. J. Chem. **52**, 4025 (1974). — Die photochemische Zersetzung von 7-Isopropyliden-2,3-diazabicyclo-[2.2.1]hept-2-en spricht dagegen für ein Trimethylenmethan-Triplett im Grundzustand: J. A. Berson, C. D. Duncan, G. C. O'Connell und M. S. Platz, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2358 (1976).

<sup>7)</sup> Gesättigte 1-Pyrazoline zerfallen normalerweise um 200°C<sup>1b)</sup>, wenn nicht Vinyl-<sup>7a, b)</sup> oder Phenyl-Substituenten<sup>7c, d)</sup> durch allylische oder benzyliche Delokalisierung zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergien führen. <sup>7a)</sup> R. J. Crawford und M. Ohno, Can. J. Chem. **52**, 3134 (1974). — <sup>7b)</sup> M. Schneider, Angew. Chem. **87**, 717 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 707 (1975). — <sup>7c)</sup> J. W. Timberlake und B. K. Bandlish, Tetrahedron Lett. **1971**, 1393; M. Schneider und H. Strohäcker, Tetrahedron **32**, 619 (1976).

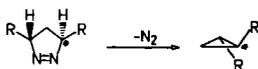
Der Verlust von einem Molekül  $N_2$  aus **2** bei relativ niedrigen Temperaturen hat seine Parallele in der photochemischen Reaktion, wobei ebenfalls rasch und leicht ein Molekül  $N_2$  eliminiert wird. Der Zerfall von **2** ist deutlich ein Zweistufenprozeß mit sehr verschiedenem Energiebedarf der Einzelschritte. Die beobachtete Erniedrigung der Aktivierungsenergie beim Zerfall von **2** macht die Beteiligung von 1,2-Diazaallylradikalen **9** wahrscheinlich<sup>8)</sup>.

### Photochemische Zersetzung von **2**

Die Bestrahlung einer Lösung von **2** in n-Hexan mit direktem UV-Licht (Pyrexfilter) liefert in Übereinstimmung mit den thermischen Experimenten ausschließlich **8**; jedoch zeigte eine sorgfältige Verfolgung der Reaktion durch Messung des UV-Spektrums, daß bereits nach kurzer Zeit (8 min, Normag Reaktor, Hanau TQ 150, Pyrexfilter) das erste Molekül  $N_2$  eliminiert und **7** entstanden war. Durch Verwendung von Filtern (Schott WG 345) oder durch monochromatische Bestrahlung konnte die Weiterreaktion  $7 \rightarrow 8$  verhindert und **7** durch präp. GC isoliert werden.

### Asymmetrische Zerstörung von **2** mit circular polarisiertem Licht (cp-Licht) und mögliche mechanistische Konsequenzen

Die thermischen und photochemischen Zersetzungen von 1-Pyrazolinen werden im allgemeinen über 1,3-diradikalische Zwischenstufen formuliert. Als Kriterium für die Stabilität und Lebensdauer der vermuteten Zwischenstufen kann die Übertragung der optischen Aktivität von 1-Pyrazolin auf das Reaktionsprodukt dienen.



Der Grad des Verlustes an optischer Aktivität beim Zerfall optisch aktiver 1-Pyrazoline kann so zum Maß für die Tiefe der Potentialmulde der Zwischenstufe werden, bzw. für oder gegen das Auftreten konkreter Zwischenstufen sprechen. Vereinfacht ausgedrückt, würde eine hohe optische Aktivität des Reaktionsproduktes für eine niedrige Lebensdauer bzw. gegen eine stickstofffreie Zwischenstufe sprechen.

Demgegenüber wäre eine niedrige optische Aktivität oder ein racemisches Reaktionsprodukt ein Hinweis für eine erhöhte Lebensdauer bzw. für das Auftreten einer echten Zwischenstufe, da jetzt die Racemisierung in Konkurrenz mit der Ringschlußreaktion tritt.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen sind asymmetrische Synthesen der entsprechenden 1-Pyrazoline notwendig<sup>9)</sup>. Es erscheint jedoch in gewissen Fällen theoretisch möglich, vernünftige mechanistische Aussagen auch ohne asymmetrische Synthesen zu erhalten.

<sup>8)</sup> Die Zerfallstemperatur von **2** spricht für eine Aktivierungsenergie von 26–28 kcal/mol (die genaue Bestimmung der Aktivierungsparameter ist in Bearbeitung). Dies bedeutet eine Erniedrigung im Vergleich zu 3,3,5,5-Tetramethyl-1-pyrazolin ( $E_a = 37.7$  kcal/mol)<sup>1b)</sup> von 10–12 kcal/mol. Dieser Betrag kommt der Delokalisierungsenergie eines allylischen Radikals nahe, welche zu 12–14 kcal/mol bestimmt wurde<sup>8a, b)</sup>. Dies spricht für die Beteiligung von 1,2-Diazaallylradikalen beim Zerfall von **2**. – <sup>8a)</sup> W. v. E. Doering und G. H. Beasley, *Tetrahedron* **29**, 2231 (1973). – <sup>8b)</sup> W. R. Roth, G. Ruf und P. W. Ford, *Chem. Ber.* **107**, 48 (1974).

<sup>9)</sup> A. Mishra und R. J. Crawford, *Can. J. Chem.* **47**, 1515 (1969); T. C. Clarke, L. A. Wendling und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5638 (1975).

Die Bestrahlung eines racemischen Substrats mit circular polarisiertem Licht führt zur stärkeren Anregung eines der Enantiomeren bei einer Wellenlänge, bei der der Circular dichroismus nicht Null ist (Cotton-Effekt). Nach einer gewissen Bestrahlungsdauer und bis zum völligen Verbrauch des Substrats liegen die Enantiomeren in unterschiedlichen Konzentrationen vor. Es hat eine asymmetrische Zerstörung stattgefunden<sup>10)</sup>.

Auf die Chemie von 1-Pyrazolinen angewandt, sollte man so aus racemischen Gemischen durch Bestrahlung mit cp-Licht angereicherte optisch aktive 1-Pyrazoline erhalten. Wenn nun die Cotton-Effekte der enantiomeren 1-Pyrazoline vernünftigermaßen groß sind und die Reaktionsprodukte des Zerfalls geeignete Chromophore haben, die eine CD-Messung ermöglichen, dann sollte es bereits mit kleinen optischen Reinheiten möglich sein, über die Übertragung der optischen Aktivität in obigem Sinne vernünftige Aussagen zu machen.

Racemisches **2** erschien für einen derartigen Versuch besonders geeignet, da durch seine beginnende Helix ein besonders großer CD-Effekt zu erwarten war.

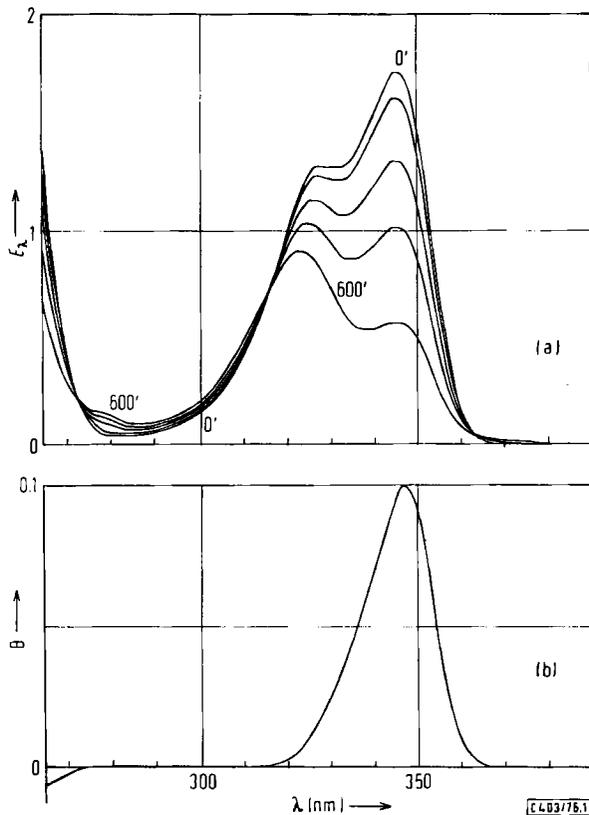


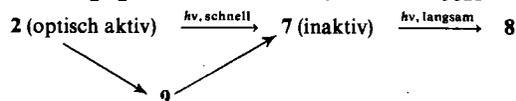
Abb. 1. UV- und CD-Spektren von **2** nach der Bestrahlung mit circular polarisiertem Licht (90% Reinheit) bei 345 nm. a) UV-Spektrum einer Lösung von **2** ( $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in n-Hexan als Funktion der Bestrahlungszeit (0–600 min). b) CD-Spektrum derselben Lösung nach 63proz. Zerstörung von **2**

<sup>10)</sup> O. Buchardt, *Angew. Chem.* **86**, 222 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 179 (1974).

Die Zersetzung von **2** in n-Hexan mit cp-Licht (90% optisch rein) von 345 nm läßt sich in seiner Zeitabhängigkeit durch Messung der UV-Extinktion leicht quantitativ verfolgen (Abb. 1a). Die so erhaltenen partiell zersetzten Proben zeigen einen starken Cotton-Effekt im CD, wobei, in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen<sup>11)</sup>, die höchste meßbare Elliptizität bei einem Zersetzungsgrad von 63% beobachtet wird (Abb. 1b). Man beobachtet dabei nur die langwellige Bande von **2** bei 345 nm. Ein Vergleich der kinetischen UV- und CD-Daten zeigt dabei eindeutig, daß die optische Aktivität von **2** herrührt und nicht von dem Reaktionsprodukt **7**.

Die durch partielle asymmetrische Zerstörung erhaltene optische Reinheit des zurückgebliebenen **2** erreicht mit 4.3% einen Wert, der bei der Größe der molaren Elliptizität (Tab. 1) die Zerfallsreaktionen von **2** einer mechanistischen Aussage zugänglich macht.

Das durch asymmetrische Zerstörung von **2** erhaltene **7** zeigt auf der Skala von Abb. 1b keinen meßbaren Cotton-Effekt. Wenn jedoch gereinigte und isolierte Proben von **7** nach der gleichen Methode mit cp-Licht bestrahlt werden, zeigen sie einen gut meßbaren Cotton-Effekt bei 321 nm ( $[\Theta]_{\max 321} = 12000$ ;  $\Delta\epsilon_{321} = 3.65$ ;  $g_{321} = 0.0137$ ).



Die durch die Unterschiede der Cotton-Effekte von **2** und **7** bedingte untere Meßgrenze zeigt eine Übertragung der optischen Aktivitäten von <10%. Man könnte daraus schließen, daß **7** als Racemat bei der Zersetzung von **2** entsteht und daß das dabei auftretende 1,3-Diradikal **9** eine Lebenszeit hat, die eine Racemisierung ermöglicht, bevor es zu einem Ringschluß kommt. Diese Untersuchungen befinden sich noch im Anfangsstadium, und über die allgemeine Anwendbarkeit der Methode und ihre Aussagekraft kann erst entschieden werden, wenn weitere Verbindungen quantitativ untersucht und die so erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen aus asymmetrischen Synthesen verglichen sind. Es gelang mit dieser Methode auch eine optische Anreicherung von *trans*-3,5-Diphenyl-1-pyrazolin (**10**) (Tab. 1)<sup>12a)</sup>, und wir untersuchen gegenwärtig dessen Zerfallsreaktionen. Erste Ergebnisse deuten in diesem Falle auf eine weitgehende Erhaltung der optischen Aktivität beim Zerfall von **10** hin<sup>12b)</sup>. **2** und **10** lassen sich in optisch angereicherter Form durch Chromatographie reinigen, isolieren und vermessen.

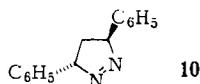
Die optischen Ausbeuten aus CD-Messungen können natürlich nur bestimmt werden, wenn die molaren Elliptizitäten der reinen Enantiomeren bekannt sind. Dies war bei **2** mit gängigen Methoden nicht möglich, und wir haben eine Methode entwickelt, mit der die molare Elliptizität eines reinen Enantiomeren *ohne* Racemattrennung ermittelt werden kann<sup>13)</sup>. Die Methode beruht auf der kinetischen Auswertung der durch cp-Licht induzierten asymmetrischen Zerstörung durch Kombination von Extinktionsmessungen und Messungen des Circular dichroismus.

<sup>11)</sup> W. Kuhn und E. Knopf, Z. Phys. Chem. **7B**, 292 (1930).

<sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> R. Blume, H. Rau, M. Schneider und O. Schuster, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **81**, 33 (1977). – <sup>12b)</sup> Ergänzung b. d. Korr. (7. 12. 1976): **10** wurde auf analoge Weise wie **2** bei 332 nm mit cp-Licht bestrahlt. Das optisch angereicherte **10** (Tab. 1) wurde chromatographisch isoliert und mit unpolarisiertem UV-Licht völlig zerstrahlt. Das Reaktionsprodukt *trans*-1,2-Diphenylcyclopropan zeigte im CD eine intensive Bande bei 230 nm und einen schwächeren Cotton-Effekt bei 260–280 nm (entsprechend der Struktur des UV-Spektrums).

<sup>13)</sup> R. Blume, H. Rau und O. Schuster, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6583 (1976).

Diese Methode wurde an **2** und **10** erprobt und ergab die in Tab. 1 aufgeführten Werte und die so berechneten optischen Reinheiten.

Tab. 1. Optische Daten von **2** und **10**

	$[\Theta]_{\alpha}$ (grad cm <sup>2</sup> dmol <sup>-1</sup> )	$\Delta\varepsilon_{\alpha}$ (cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	$g_{\alpha}$	$P_{\text{rel}}(\text{max})^{\text{a)}$	$P_{\text{en}}(\text{max})^{\text{b)}$
<b>2</b> <sup>c)</sup>	178 000	54	0.1	1.7%	4.3%
<b>10</b> <sup>d)</sup>	57 800	17.5	0.085	1.1%	3.0%

a) Optische Reinheit relativ zur Ausgangskonzentration.

b) Optische Reinheit nach 63% Zerstörung.

c)  $\alpha = 345$  nm.

d)  $\alpha = 332$  nm.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und Prof. Dr. F. Lingers für die Überlassung des CD-Gerätes und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

## Experimenteller Teil

**IR-Spektren:** Geräte Beckman IR 8, Perkin Elmer 457. — **NMR-Spektren:** in CDCl<sub>3</sub>, TMS innerer Standard, Geräte Varian A60A und EM 360 sowie Bruker HX90R. — **Massenspektren:** Varian 711 und Varian 311 mit GC Einlaß. — **UV-Spektren:** Zeiss DMR 10. — **CD-Spektren:** Cary 60 Spektralpolarimeter mit CD-Zusatz 6002. — Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Universität Stuttgart ausgeführt.

**Thermische Zersetzungsreaktionen:** Die Verbindungen **1**, **2** und **7** wurden i. Hochvak. nach mehrfachem Entgasen in Einschmelzrohre von 25 ml Inhalt eingeschmolzen und in einem thermostatisierten Heizbad (Siliconöl AK 350 Wacker) thermolysiert, wobei die eingewogene Menge so gewählt wurde, daß der Endpartialdruck 200 Torr nicht überstieg. Die gebildeten Produkte wurden i. Hochvak. umkondensiert, abgeschmolzen und gaschromatographisch an zwei Säulen unterschiedlicher Polarität (2 m ×  $\frac{1}{8}$ " , 3% OV 17 und 3 m ×  $\frac{1}{8}$ " 3,3'-Oxydipropionitril auf Chromosorb W-AW-DMCS) analysiert. Alle Produkte wurden durch präp. GC getrennt (Aerograph Autoprep A 700 und F & M 810) und spektroskopisch untersucht.

**Photochemische Zersetzungsreaktionen:** Die Lösungen von **2** und **7** in n-Hexan wurden entweder in Einschmelzrohren i. Hochvak. nach mehrfachem Entgasen abgeschmolzen und mit einer Philips HPK 125-Lampe unter Verwendung von Filtern (Schott WG 345 bei **2**, Pyrex bei **7**) bestrahlt. Für größere Ansätze wurde eine Zwangsumlaufanlage (Normag) mit einer Hanau TQ 150-Lampe mit Pyrexfilter verwendet. Die Analyse erfolgte direkt mittels GC, im Falle größerer Ansätze nach Anreicherung durch Destillation über eine Kolonne.

**Asymmetrische Zerstörung mit circular polarisiertem Licht (cp-Licht):** Die Bestrahlungsapparatur<sup>14)</sup> bestand aus einer XBO 450-Xenonlampe, deren Lichtstrahl mit einer Quarzlinse auf den

<sup>14)</sup> O. Schuster, Dissertation, Univ. Tübingen 1976.

Eintrittsspalt eines Monochromators (Zeiss M4Q III oder Bausch & Lomb 33-86-79) abgebildet wurde. Die Linearpolarisation erfolgte mit einem Halle-Polarisator in einer drehbaren Winkelskala. Die Circularpolarisation wurde mit einem Fresnel Parallelepiped (Fresnel-Rhombus) erreicht, welches eine weitgehend wellenlängenunabhängige Circularpolarisation ergibt. Als Bestrahlungsküvette diente eine 1-cm-ORD-Küvette, die Lösungen wurden während der Bestrahlung magnetisch gerührt. Der nach verschiedenen Methoden<sup>15)</sup> ermittelte cp-Licht-Anteil lag im Mittel bei 90%. Verschiedene Konzentrationen von **2** in n-Hexan wurden bis zur 63 proz. Zersetzung mit cp-Licht bestrahlt, da hier die höchste Elliptizität gemessen wird. Weitere Belichtung führt zu einer Abnahme. Die Bestrahlung wurde mittels UV verfolgt (Abb. 1a) und mittels CD analysiert (Abb. 1b).

**3,3-Dimethyl-4-methylen-1-pyrazolin (1)**: Das durch Oxidation von 15.0 g (0.21 mol) Acetonhydrazon erhaltene 2-Diazopropan<sup>16)</sup> (ca. 10 g; 0.15 mol) in Ether wurde mit dem 20fachen molaren Überschuß an Allen (120 g, ca. 170 ml) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gemischt und in einer Druckflasche im Dunkeln langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach 5–8 h war die tiefrote Farbe der Diazoverbindung verschwunden. Nach dem Abziehen von überschüssigem Allen und dem Ether erhielt man eine Mischung aus einer Festsubstanz und einer Flüssigkeit. Die Festsubstanz (5 g, 30%, bezogen auf 2-Diazopropan) wurde abfiltriert und als **2** identifiziert (s. unten). Das Filtrat (11.5 g, 70%, bezogen auf 2-Diazopropan) wurde destilliert und enthielt nach der NMR-Analyse 80% **1**, 20% **3** und eine Spur (<3%) **4**. Durch zweifache fraktionierte Destillation erhielt man **1** mit 14% **3** (NMR-Integration), welches sich durch Destillation nicht weiter entfernen ließ, aber die weiteren Experimente nicht störte. Ausb. (korr.) 6.8 g (42%), Sdp.  $55^{\circ}\text{C}/27$  Torr.

IR (Film): Keine NH-Bande, 3090 (C=C–H), 1650 (C=C),  $1540\text{ cm}^{-1}$  (N=N). – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 327 nm (2.50). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.35 (s, 6H), 4.95 (m, 4H) ppm. – MS (20 eV):  $m/e$  = 110.0844 ( $\text{M}^+$ ); ber. ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$ ) 110.0844.

**3** war identisch mit authent. Material<sup>17)</sup>;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.83 (s, 6H), 1.96 (s, 6H) ppm. – MS (70 eV):  $m/e$  = 112.0997, ber. ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) 112.1000.

Die Spur von **4** wurde aus dem Rückstand der Destillation und nach thermischer Zersetzung des Rohproduktes durch präp. GC isoliert und identifiziert. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 5.90 (t, 1H,  $J$  = 2.8 Hz), 5.37 (t, 1H,  $J$  = 2.3 Hz), 2.02 (dd, 2H,  $J$  = 2 Hz,  $J$  = 3 Hz), 1.28 (s, 6H) ppm. – MS (70 eV):  $m/e$  = 110.0843; ber. ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$ ) 110.0844.

**3,3,8,8-Tetramethyl-1,2,6,7-tetraazaspiro[4.4]nona-1,6-dien (2)**: Die auf obige Weise dargestellte etherische Lösung von 2-Diazopropan<sup>16)</sup> (ca. 10 g, 0.15 mol) wird mit einem dreifachen Überschuß an Allen (20 g, ca. 30 ml) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gemischt und in einer Druckflasche im Dunkeln langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach 5–8 h war die tiefrote Farbe der Diazoverbindung verschwunden. Nach dem Abziehen von überschüssigem Allen und Ether erhält man eine halbflüssige Masse, die aus **2**, **1** und **3** besteht (Rohausb. 10 g **2**, 2 g **1**, 4 g **3**). **2** wird abfiltriert und aus n-Hexan bei  $-20^{\circ}\text{C}$  zweimal umkristallisiert. Ausb. 7.8 g (49%), Schmp. (Zers.)  $101^{\circ}\text{C}$ , monokline Nadeln.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): Keine NH-Bande, 1560,  $1542\text{ cm}^{-1}$  (N=N). – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 345 (2.75), 327 nm (2.63). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.48 (s, 6H), 1.58 (s, 6H), 1.77 ppm (AB, 4H,  $J$  = 13.5 Hz). – MS (20 eV):  $m/e$  = 152.1313; ber. ( $\text{M}^+ - \text{N}_2$ ) = 152.1313.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3$  (180.3) Ber. C 59.97 H 8.95 N 31.09

Gef. C 59.97 H 8.99 N 31.32 Mol-Masse 181.30 (osmometr.)

**1,1-Dimethyl-2-methylen-cyclopropan (5)**: Isoliert als Zersetzungsprodukt von **1** durch präp. GC ( $3\text{ m} \times \frac{1}{4}''$  3,3'-Oxydipropionitril 10% auf Chromosorb W). Ausb. 82%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 5.28 (m, 2H), 1.17 (s, 6H), 0.85 ppm (t, 2H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 82.0781, ber. ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ) 82.0783.

<sup>15)</sup> R. Blume, H. Rau und O. Schuster, Mol. Photochem., in Vorbereitung.

<sup>16)</sup> S. D. Andrews, A. C. Day, P. Raymond und M. C. Whiting, Org. Synth. **50**, 27 (1970).

<sup>17)</sup> A. C. Day und M. C. Whiting, Org. Synth. **50**, 3 (1970).

*Isopropylidencyclopropan (6)*: Isoliert durch präp. GC als Zersetzungsprodukt von 1. Ausb. 18%. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.79$  (quint, 6H), 0.92 ppm (hept, 4H). — MS (70 eV):  $m/e = 82.0781$ , ber. ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ) 82.0783.

*1,1,6,6-Tetramethyl-4,5-diazaspiro[2.4]hept-4-en (7)*: Einziges Reaktionsprodukt der kontrollierten thermischen und photochemischen Zersetzung von 2. Isoliert durch „trap-trap“-Destillation am Hochvak. und anschließende präp. GC. Ausb. 100%. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): Keine NH-Bande,  $1530\text{ cm}^{-1}$  (N=N). — UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 321 nm (2.43). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.8$  (d, 1H), 1.09 (s, 3H), 1.37 (s, 6H), 1.48 (s, 3H), 1.30–1.75 ppm (m, 3H). — MS (70 eV):  $m/e = 152.1314$ , ber. ( $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2$ ) 152.1313.

*1,1,4,4-Tetramethylspiro[2.2]pentan(8)*: Einziges Reaktionsprodukt der vollständigen thermischen und photochemischen Zersetzung von 2 und 7. Isoliert durch „trap-trap“-Destillation, gefolgt von präp. GC. Ausb. 100%. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.45$  (AB, 4H,  $J = 4.1$  Hz), 1.08 (s, 6H), 1.11 ppm (s, 6H). — MS (70 eV):  $m/e = 124.1249$ , ber. ( $\text{C}_9\text{H}_{16}$ ) 124.1252.

[403/76]