

Zum Mechanismus der Cyclopropan-„walk“-Umlagerung: Synthese und Eigenschaften von Diazoalkan-Addukten des 1,3-Cyclobutadiens

Frank-Gerrit Klärner*, Volker Glock und Helga Figge

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 1021 48, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 12. Juli 1985

Synthese sowie thermisches und photochemisches Verhalten der spezifisch deuterierten 2-Diazopropan- und 2-Diazo-1-methoxypropan-Addukte des 1,3-Cyclobutadiens [1-D]-1a, [1-D]-1b und [1-D]-1c werden beschrieben. Sowohl die photochemisch als auch thermisch induzierte N₂-Eliminierung aus [1-D]-1a führt zu einem 1:1-Gemisch der regioisomeren Bicyclo[2.1.0]pentene [1-D]-3a und [2-D]-3a bzw. der als Folgeprodukte gebildeten Cyclopentadiene [1-D]-12a und [2-D]-12a. Durch Photolyse der diastereomeren Addukte [1-D]-1b und [1-D]-1c wird festgestellt, daß nach der N₂-Abspaltung beide Ringschlußreaktionen zum Bicyclo[2.1.0]penten-System zwischen C-5 und C-1 sowie C-5 und C-3 stereospezifisch mit Retention an C-5 ablaufen. Zur Erklärung der Ergebnisse wird das Diradikal [1-D]-2b bzw. -2c als Übergangszustand der Cyclisierungsreaktionen postuliert. Die Beobachtung, daß die „walk“-Umlagerung in Bicyclo[2.1.0]penten mit Inversion an C-5 erfolgt, schließt für diesen Prozeß die Beteiligung eines Diradikals vom Typ 2 aus.

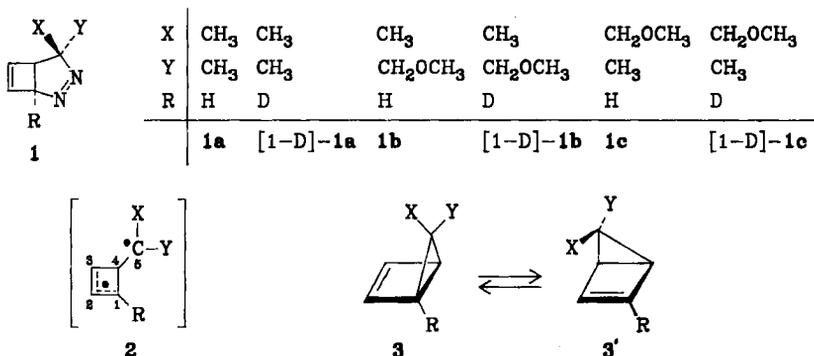
Mechanism of the Cyclopropane "Walk" Rearrangement: Syntheses and Properties of Diazoalkane Adducts of 1,3-Cyclobutadiene

The synthesis and the thermal and photochemical behaviour of the specifically deuterated 2-diazopropane- and 2-diazo-1-methoxypropane adducts of 1,3-cyclobutadiene [1-D]-1a, [1-D]-1b, and [1-D]-1c are reported. The elimination of N₂ in [1-D]-1a photochemically as well as thermally induced leads to a 1:1 mixture of the regioisomeric bicyclo[2.1.0]pentenes [1-D]-3a and [2-D]-3a or cyclopentadienes [1-D]-12a and [2-D]-12a formed as secondary products. Photolysis of the diastereomeric adducts [1-D]-1b and [1-D]-1c reveals that after extrusion of N₂ each ring closure reaction between C-5 and C-1 or C-5 and C-3 gives the corresponding bicyclo[2.1.0]pentene system stereospecifically with retention at C-5. Diradicals [1-D]-2b and -2c are postulated to be the transition states of the cyclisation reactions. The observation that the "walk" rearrangement in the bicyclo[2.1.0]pentene system proceeds with inversion at C-5 rules out the participation of a diradical of type 2 in this process.

Ob die stereospezifischen Cyclopropan-„walk“-Umlagerungen der vinylogenen Systeme Bicyclo[2.1.0]pent-2-en, Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (Norcaradien) und *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien konzertiert oder zweistufig über Diradikale ablaufen, läßt sich anhand von Ergebnissen aus stereochemischen und kinetischen Untersuchungen nicht ohne weiteres entscheiden¹⁾. Wir versuchen daher, die möglichen Diradikal-Zwischenstufen auf

unabhängigem Weg zu generieren²⁾. Hier berichten wir über Synthese, Thermolyse und Photolyse der in Schema 1 aufgeführten Diazoalkan-Addukte des Cyclobutadiens vom Typ 1, die geeignete Vorstufen der Diradikale vom Typ 2 sind – der potentiellen Intermediärprodukte der „walk“-Umlagerung 3→3'.

Schema 1



1. Synthese von Diazoalkan-Cyclobutadien-Addukten

Bisher sind nur einige hochsubstituierte Diazoalkan-Cyclobutadien-Addukte bekannt, deren Eigenschaften substituentenabhängig sind³⁾. Wir haben uns daher um die Synthese „einfacher“ Derivate bemüht. Ein für unsere geplanten Untersuchungen geeignetes System schien das 2-Diazopropan-Cyclobutadien-Addukt **1a** zu sein. Die beiden Methylgruppen in der α -Position zur Azofunktion sollten die sonst leicht ablaufende Isomerisierung von Δ^1 - zu Δ^2 -Pyrazolinen verhindern und es ermöglichen, den aziden Wasserstoff an C-1 durch Deuterium zu ersetzen. Mit Hilfe von **[1-D]-1a** sollte es möglich sein, den regiochemischen Verlauf der thermischen und photochemischen N₂-Eliminierung zu untersuchen. Zum Studium des stereochemischen Schicksals von C-5 bei der N₂-Abspaltung benötigt man außer der Deuterium-Markierung an C-1 unterschiedliche Substituenten an C-5. Als Modellsysteme wählten wir die diastereomeren 2-Diazo-1-methoxypropan-Cyclobutadien-Addukte **[1-D]-1b** und **[1-D]-1c**.

Mit der reduktiven Chlor-Eliminierung aus den bekannten Dichloriden *trans*- und *cis*-**5a**⁴⁾ hofften wir, einen einfachen Zugang zu **1a** zu finden. Von den getesteten Reagentien führte nur Phenanthren-Dinatrium in Dimethoxyethan (DME) in sehr mäßiger Ausbeute (5%) zum Erfolg. Wesentlich ergiebiger ist die um einen Schritt längere Synthese von **1a**, bei der zunächst das Dibromcyclobuten **6** aus **4** auf bekanntem Weg hergestellt wird⁵⁾. Mit 2-Diazopropan reagiert **6** zu einem kristallisierten Addukt, dem wir aufgrund seiner im exp. Teil angegebenen Spektren die Struktur **7a** zuordnen. Die reduktive Brom-Eliminierung mit „Rieke“-Zink⁶⁾ (dargestellt aus wasserfreiem Zinkbromid mit metallischem Kalium) lieferte in 75proz. Ausbeute nur das gewünschte 2-Diazopropan-Cyclobutadien-Addukt **1a**, das anhand seiner spektroskopischen Eigenschaften identifiziert wurde. Durch basisch induzierten H/D-Austausch ließ sich **1a** in 71proz. Ausbeute spezifisch an C-1 deuterieren. Der ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Deuterium-Gehalt von **[1-D]-1a** betrug 62%.

Synthese von 2-Diazopropan⁸⁾ entsprechenden Weg hergestellt. Die Umsetzung von **11** und *trans*-Dibromcyclobuten **6** lieferte die beiden chromatographisch trennbaren, kristallisierten Addukte **7b** und **7c** im Verhältnis 3:2 (Gesamtausbeute 72%). Die wiederum mit „Rieke“-Zink⁶⁾ vorgenommene Debromierung der getrennten Dibromide **7b** und **7c** ergab nur die gewünschten Produkte **1b** und **1c** in 70- bzw. 65proz. Ausbeute. Die stereochemische Anordnung der Substituenten an C-4 von **1b** und **1c** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch in Gegenwart des paramagnetischen Verschiebungsreagenzes ([D₂₇]Eu(fod)₃)⁹⁾ identifiziert. Relativ zur koordinierenden Methoxymethylgruppe erfährt der zu dieser Gruppe *cis*-ständige Wasserstoff 5-H in **1b** eine größere, induzierte paramagnetische Verschiebung als der entsprechende *trans*-ständige Wasserstoff in **1c**.

Ein Deuterium an C-1 ließ sich in **1b** und **1c** wiederum durch basisch induzierten H/D-Austausch mittels Kalium-*tert*-butylat in D₂O und THF einführen (Ausbeuten 93% [1-D]-**1b** (D-Gehalt 72%), 92% [1-D]-**1c** (D-Gehalt 83%)).

2. Regiochemie der N₂-Eliminierung

Thermolyse und Photolyse von **1a** und [1-D]-**1a**

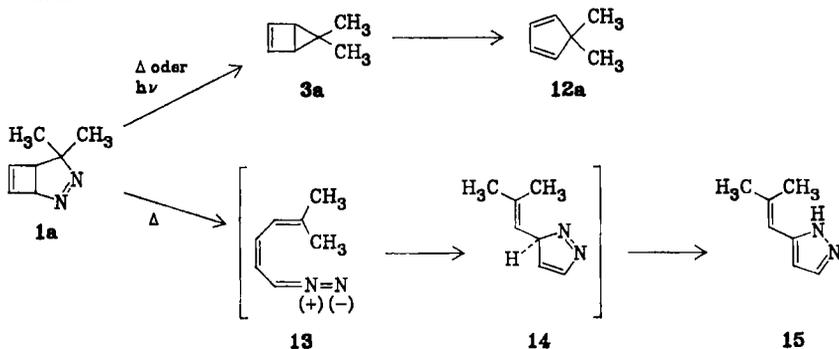
Die Thermolyse von **1a** wurde im Temperaturbereich von 112° bis 150°C sowohl in Lösung als auch in der Gasphase untersucht. Die volumetrische Verfolgung einer Lösungsmittelthermolyse zeigte, daß nur ca. 50% der erwarteten N₂-Menge freigesetzt werden. Unter allen Bedingungen beobachtete man als einziges flüchtiges Produkt der N₂-Eliminierung 5,5-Dimethyl-1,3-cyclopentadien (**12a**), entstanden vermutlich durch Ringöffnung des unter den Thermolysebedingungen nicht stabilen Dimethylbicyclo[2.1.0]pentens (**3a**)¹⁰⁾.

Die Beschaffenheit der übrigen Produkte hing entscheidend von den Thermolysebedingungen ab. Erhitzte man **1a** in relativ konzentrierter Lösung (1.6 M in *n*-Nonan; 2 h bei 155°C), so fand man neben **12a** zwei nicht voneinander trennbare, höhermolekulare Verbindungen, bei denen es sich laut Massenspektrum ($m/z = 216 [(2 \cdot M) - N_2]^+$) um Dimere von **1a** handeln dürfte. Dabei bleibt ungewiß, ob der Verlust von N₂ bereits während der Reaktion oder im Massenspektrometer stattgefunden hat. Die Thermolyse von **1a** in verdünnter Lösung (0.01 M in *n*-Nonan; 2 h bei 155°C) führte außer zu **12a** (50%) hauptsächlich zu einem Umlagerungsprodukt (35%), das nach chromatographischer Trennung als das bekannte Pyrazolderivat **15**¹¹⁾ identifiziert wurde. Die Bildung von **15** läßt sich mit der in Schema 4 gezeigten Reaktionsfolge erklären. Sowohl die im ersten Schritt formulierte [3 + 2]-Cycloreversion **1a** → **13** als auch der sich anschließende Ringschluß **13** → **14** sind schon von anderen gespannten bicyclischen Dihydropyrazol-¹²⁾ bzw. acyclischen 1,3-Butadienyldiazomethan-Derivaten¹³⁾ her bekannt. Aus der gaschromatographisch gegen *n*-Nonan als Standard verfolgten Konzentrationsabnahme von **1a** ließen sich die im exp. Teil (Tab. 5) aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten ermitteln, deren Temperaturabhängigkeit der Arrhenius-Gleichung $k = 9.5 \cdot 10^{15} \exp[(-37.5 \pm 0.4) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1}$ genügt.

Auch bei der Thermolyse in der Gasphase (148°C: $k = (3.40 \pm 0.03) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) beobachtete man lediglich zu 40% N₂-Abspaltung¹⁴⁾. Als Produkte der N₂-Eliminierung treten hier neben dem Cyclopentadien **12a** zwei nicht identifizierte Produkte auf, deren Bildung druckabhängig ist (gaschromatographisch ermitteltes Verhältnis von **12a** zu den beiden Produkten bei 2.8 Torr 14:86, bei 760 Torr (N₂) 78:22). Die Druckabhängigkeit deutet daraufhin, daß die nicht identifizierten Substanzen aus Folgereaktionen (vermutlich 1,5-

Methyl- und 1,5-Wasserstoffwanderungen) von Cyclopentadien **12a** stammen, das infolge der hohen Überschußenergie aus der N_2 -Abspaltung **1a** \rightarrow **3a** und der Ringöffnung **3a** \rightarrow **12a** (insgesamt ca. 102 kcal/mol) chemisch aktiviert ist¹⁵.

Schema 4

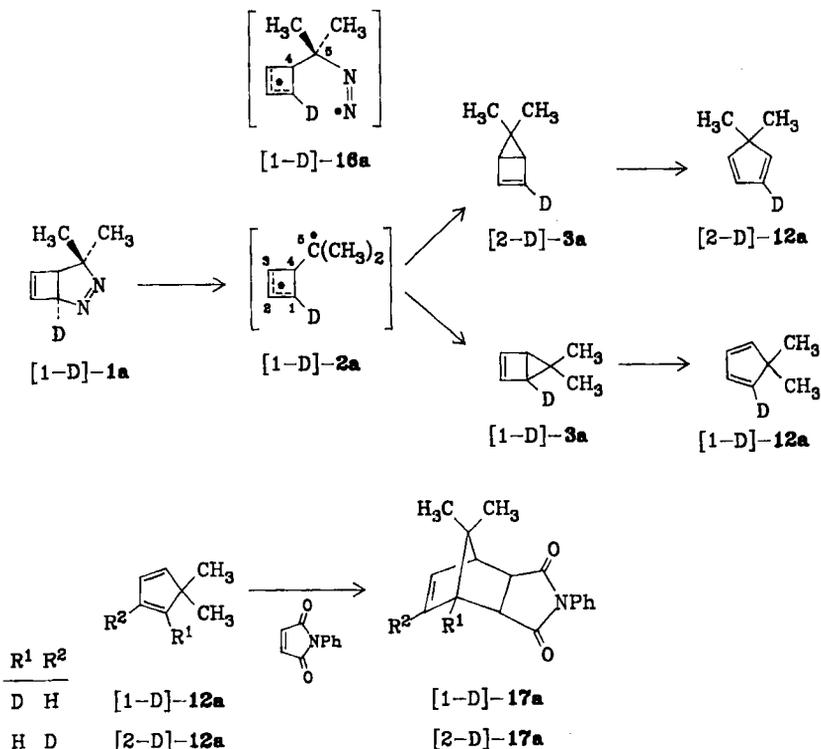


Die Photolyse von **1a** bei 350 nm (-5°C in CDCl_3) lieferte zu 80% das auch bei thermischer N_2 -Abspaltung als Primärprodukt angenommene Dimethylbicyclopenten **3a** neben 6% Ausgangsprodukt und 3% Cyclopentadien **12a**. Unter den Photolysebedingungen bei 350 nm und -5°C ist **3a** weitgehend stabil und lagert sich erst ab Raumtemperatur langsam ($\tau_{1,2} = 8.5$ h bei 25°C) in **12a** um¹⁰. Führt man hingegen die Photolyse von **1a** in Gegenwart von Benzophenon als Sensibilisator unter sonst gleichen Bedingungen durch, dann fand nach der primären N_2 -Abspaltung zu **3a** eine beträchtliche Sekundärisomerisierung **3a** \rightarrow **12a** statt. Bei einem Umsatz von 89% **1a** betrug das Verhältnis von **3a** zu **12a** nur noch 14:75. Durch Kontrollbestrahlung von **3a** wurde sichergestellt, daß es sich bei der Sekundärisomerisierung ähnlich wie bei anderen Bicyclo[2.1.0]penten-Derivaten tatsächlich um eine sensibilisierte photochemische Ringöffnung handelt¹⁶.

Die Regioselektivität der thermisch und photochemisch induzierten N_2 -Abspaltung wurde mit Hilfe des deuterierten Cyclobutadien-Diazopropan-Adduktes [1-D]-**1a** überprüft. Der Nachweis der Deuterium-Verteilung in den Produkten erfolgte einerseits (bei der Photolyse) im ^1H -NMR-Spektrum der primär gebildeten Bicyclopentene [1-D]- und [2-D]-**3a**, andererseits (bei der Thermolyse und Photolyse) im ^1H - und ^2H -NMR-Spektrum der *N*-Phenylmaleinimid-Addukte [1-D]- und [2-D]-**17a**, bei denen sich anders als in den Cyclopentadienen [1-D]- und [2-D]-**12a** die chemischen Verschiebungen von 1- und 2-H bzw. 1- und 2-D ($\Delta\delta = 3.27$ ppm) deutlich voneinander unterscheiden. Nach der im exp. Teil beschriebenen NMR-Analyse führt die N_2 -Eliminierung sowohl bei der Thermolyse als auch Photolyse zu einem 1:1-Gemisch der beiden regioisomeren Bicyclopentene [1-D]- und [2-D]-**3a** bzw. der als Folgeprodukte gebildeten Cyclopentadiene [1-D]- und [2-D]-**12a**. Dieses Resultat zeigt, daß der Ringschluß zwischen C-5 und C-1 sowie C-5 und C-3 jeweils mit gleicher Geschwindigkeit abläuft, und verlangt somit eine hinsichtlich der Kohlenstoffatome C-1 und C-3 symmetrische Zwischenstufe. Derartige Symmetrieeigenschaften besitzt das N_2 -freie Diradikal **2a**.

Für den Fall des unsymmetrischen Diazenyldiradikals [1-D]-16a als Intermediärprodukt der Ringschlußreaktionen muß man annehmen, daß die Rotation um die Bindung C-4–C-5 den Cyclisierungsreaktionen vorgelagert ist¹⁷⁾. Für eine Entscheidung zwischen den hier angedeuteten Reaktionswegen war es wünschenswert, das stereochemische Schicksal von C-5 bei der N₂-Eliminierung zu studieren.

Schema 5



Stereochemie der N₂-Eliminierung

Photolyse von [1-D]-1b und -1c

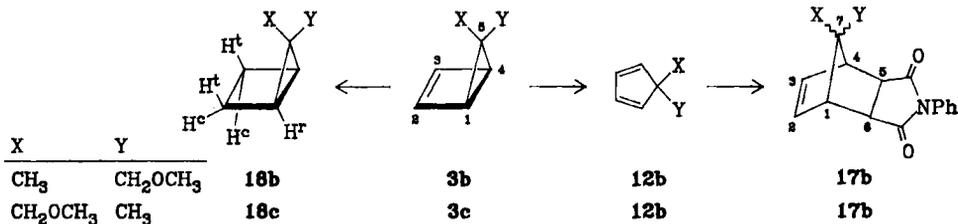
Die stereochemische Analyse wurde am Beispiel der photochemisch induzierten N₂-Eliminierung der diastereomeren 2-Diazo-1-methoxypropan-Cyclobutadien-Addukte [1-D]-1b und -1c durchgeführt. Die Photolyse von [1-D]-1b und -1c bei 350 nm (–20°C in Pentan) lieferte jeweils ein Gemisch der monodeutierten Bicyclo[2.1.0]pentene [1-D]- bzw. [2-D]-3b und -3c. Das Verhältnis der bezüglich der Substituenten an C-5 diastereomeren Bicyclopentene ([1-D]-3b + [2-D]-3b): ([1-D]-3c + [2-D]-3c) ließ sich jeweils unmittelbar aus dem Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum bei –25°C durch Integration der getrennten Signale der *endo*- und *exo*-5-CH₃- (δ = 1.33 bzw. 1.03) oder der der *exo*- und *endo*-5-CH₂OCH₃-Gruppen (δ = 3.05 bzw. 3.78) zu 47.2:52.8 bzw. 65.5:34.5 bestimmen. Die stereochemische Zuordnung der Substituenten an C-5 gelang durch ¹H-NMR-spek-

troskopischen Vergleich mit bekannten *endo*- und *exo*-5-Methylbicyclo[2.1.0]penten-Derivaten¹⁶. Übereinstimmend absorbieren die Wasserstoffe der *endo*-5-Methylgruppe in **3b** bei tieferem Feld als die entsprechenden Wasserstoffe der *exo*-5-Methylgruppe in **3c**. Die Deuteriumverteilung konnte dagegen aus den Gemisch-Spektren von [1-D]- bzw. [2-D]-**3b** und -**3c** nicht ohne weiteres ermittelt werden. Für diese Analyse wurde jeweils das Gemisch der deuterierten Bicyclo[2.1.0]pentene mit Diimin zu den entsprechenden thermisch stabileren Bicyclo[2.1.0]pentan-Derivaten [1-D]- bzw. [2-D]-**18b** und -**18c** hydriert. Nach gaschromatographischer Trennung der bezüglich der Substituenten an C-5 diastereomeren Bicyclopentan-Derivate wurde die Stereochemie an C-5 wiederum durch ¹H-NMR-spektroskopischen Vergleich mit Bicyclopentanen bekannter Struktur zugeordnet¹⁶.

Unabhängig davon wurde die Stereochemie an C-5 von [1-D]- bzw. [2-D]-**18b** und -**18c** ¹H-NMR-spektroskopisch mit dem paramagnetischen Verschiebungsreagenz [D₂₇]Eu(fod)₃⁹ überprüft. Erwartungsgemäß erfahren die zur koordinierenden CH₃OCH₂-Gruppe *cis*-ständigen Cyclopropanwasserstoffe 1- und 4-H in [1-D]- bzw. [2-D]-**18b** eine größere paramagnetische Verschiebung als die entsprechenden *trans*-ständigen Wasserstoffe in [1-D]- bzw. [2-D]-**18c**.

Das Verhältnis der aus der Photolyse von [1-D]-**1b** und [1-D]-**1c** stammenden Bicyclo[2.1.0]pentane ([1-D]-**18b** + [2-D]-**18b**):[1-D]-**18c** + [2-D]-**18c**) wurde gaschromatographisch zu 47.6:52.4 bzw. 66.9:33.1 analysiert. Es stimmt mit den schon erwähnten ¹H-NMR-Ergebnissen für das Verhältnis der entsprechenden Bicyclo[2.1.0]pentene ([1-D]-**3b** + [2-D]-**3b**):([1-D]-**3c** + [2-D]-**3c**) gut überein.

Schema 6



Die Position des Deuteriums ließ sich aus den ¹H-NMR-Spektren der gaschromatographisch getrennten Bicyclopentane [1-D]- bzw. [2-D]-**18b** und -**18c** ebenfalls mit Hilfe von [D₂₇]Eu(fod)₃⁹ bestimmen. In Gegenwart des Europiumkomplexes sind die sich im normalen ¹H-NMR-Spektrum teilweise überlagernden Signale der nicht äquivalenten Cyclopropan- und Cyclobutanwasserstoffe 1-, 4-H, 2-, 3-H^c, 2-, 3-H^t aufgespalten. Durch elektronische Integration und planimetrische Auswertung der getrennten Signale war es nun möglich, in jedem Bicyclo[2.1.0]pentan-Derivat die Deuteriumverteilung auf die Positionen C-1 und C-2 zu bestimmen (Tab. 1). Im ²H-NMR-Spektrum von [1-D]- bzw. [2-D]-**18b** zeigten darüber hinaus auch die Signale von 1- bzw. 2-D in Gegenwart von Eu(fod)₃ unterschiedliche chemische Verschiebungen, so daß hiermit eine zweite

wesentlich genauere Methode zur Verfügung stand, die Deuteriumverteilung der Bicyclo[2.1.0]pentane [1-D]- bzw. [2-D]-**18b** zu ermitteln (Abb. 1).

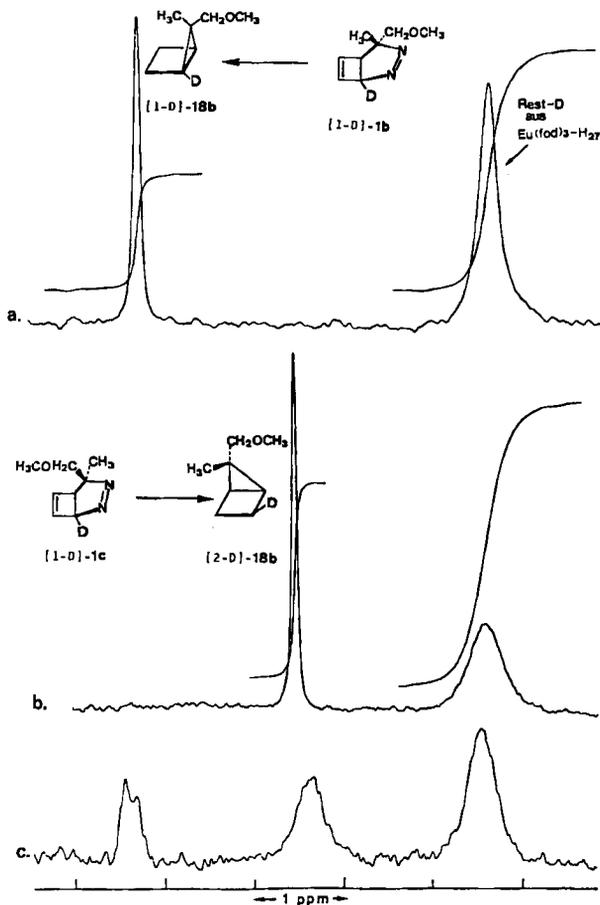


Abb. 1. ^2H -NMR (38.378 MHz, $\text{CCl}_4 + \text{Eu}(\text{fod})_3$): a) von [1-D]-**18b** aus der Photolyse von [1-D]-**1b**; b) von [2-D]-**18b** aus der Photolyse von [1-D]-**1c**; c) von einer Mischung von [1-D]-**18b** und [2-D]-**18b**

Unabhängig davon wurde jeweils das Photolysegemisch der deuterierten Bicyclo[2.1.0]pentene [1-D]- bzw. [2-D]-**3b** und -**3c** thermisch (50°C , 12 h) in die entsprechenden Cyclopentadiene [1-D]- bzw. [2-D]-**12b** umgelagert. Die Analyse der Deuteriumverteilung erfolgte dann wiederum im ^2H -NMR-Spektrum der entsprechenden Diels-Alder-Addukte [1-D]- bzw. [2-D]-**17b** (Schema 6). Aus dieser Analyse konnte man das Verhältnis der Bicyclo[2.1.0]penten-Derivate ([1-D]-**3b** + [1-D]-**3c**):([2-D]-**3b** + [2-D]-**3c**) ableiten. Für die Photolyse von [1-D]-**1b** und [1-D]-**1c** ergaben sich daraus Werte von 48.1:51.9 bzw. 67.5:32.5.

Die ^1H - und ^2H -NMR-Analysen der Deuterium-Verteilung (Tab. 1 und 2) ergaben, daß innerhalb der Meßgenauigkeit der Methoden aus [1-D]-**1b** nur

[1-D]-3b und [2-D]-3c sowie aus [1-D]-1c nur [2-D]-3b und [1-D]-3c entstehen. In Tab. 2 wird eine Abschätzung der Nachweisgrenze der jeweils nicht beobachteten Bicyclo[2.1.0]penten-Derivate angegeben.

Tab. 1. ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung (250 MHz, C₆D₆) der Deuteriumverteilung in den Bicyclo[2.1.0]pentan-Derivaten [1-D]- bzw. [2-D]-18b und -18c aus den Photolysen von a) [1-D]-1b und b) [1-D]-1c

Wasserstoffe	1-, 4-H	2-, 3-H ^f	2-, 3-H ^c	5-CH ₃	5-CH ₂ OCH ₃	5-CH ₂ OCH ₃
[1-D]- bzw. [2-D]-18b	1.4	1.4	1.9	1.3	2.9	3.1
δ [ppm]						
+ [D ₂₇]Eu(fod) ₃	4.4	2.8	3.0	4.6	11.5	10.7
Δi [%]	39	18	14	43	113	100
Intensität	a) 1.22 :	2.02 :	2.02 :	3.00 :	1.98 :	3.00 ^g
	1.25 :	2.01 :	2.00 ^{d)} :			
b)	2.01 :	1.09 :	2.09 :	3.03 :	1.88 :	2.99
	1.96 :	1.15 :	2.04 :			
[1-D]- bzw. [2-D]-18c	1.4	1.4	1.9	1.0	3.5	3.2
δ [ppm]						
+ [D ₂₇]Eu(fod) ₃	3.6	3.9	3.4	4.2	12.3	11.0
Δi [%]	28	32	19	41	113	100
Intensität	a) 1.97 :	1.15 :	2.06 :	2.99 :	3.04 :	1.91
	2.00 :	1.17 :	2.00 :			
b)	1.25 :	2.06 :	1.98 :	2.92 :	3.02 :	2.01
	1.21 :	1.95 :	2.05 :			

^g) Auswertung der elektronischen Integration; ^{d)} planimetrische Auswertung.

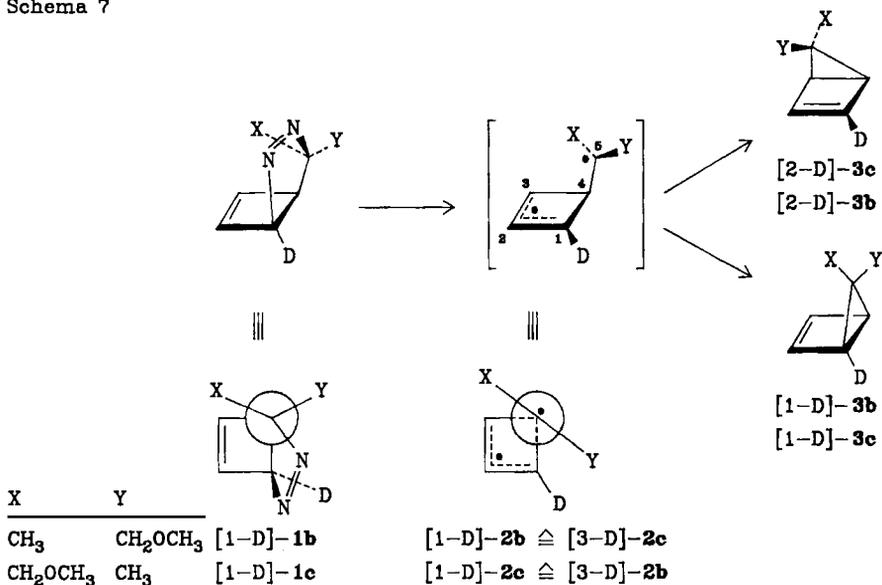
Tab. 2. Produktverteilung bei der photochemisch induzierten N₂-Eliminierung aus [1-D]-1b und -1c

Reaktion	Produktverteilung ^{a)}			
	[1-D]-3b	[2-D]-3b	[1-D]-3c	[2-D]-3c
[1-D]-1b $\xrightarrow[-N_2]{h\nu}$	46	≤1	≤2	51
[1-D]-1c $\xrightarrow[-N_2]{h\nu}$	≤1	65	31	≤3

^{a)} Für die Berechnung der Produktverteilungen wird angenommen, daß bei den in Abb. 1 wiedergegebenen ²H-NMR-Spektren der Bicyclo[2.1.0]pentan-Derivate [1-D]- und [2-D]-18b die Nachweisgrenze des jeweiligen anderen Deuteriumisomeren bei 2% liegt. Mit dieser Voraussetzung können dann aus den erwähnten Verhältnissen ([1-D]-3b + [2-D]-3b) : ([1-D]-3c + [2-D]-3c) und ([1-D]-3b + [1-D]-3c) : ([2-D]-3b + [2-D]-3c), die bei der Photolyse von [1-D]-1b (47.4 ± 0.2) : (52.6 ± 0.2) bzw. 48.1 : 51.9 und bei der von [1-D]-1c (66.2 ± 0.7) : (33.8 ± 0.7) bzw. 67.5 : 32.5 betragen, auch die maximalen Einzelkonzentrationen von [1-D]- und [2-D]-3c berechnet werden.

Demnach verlaufen beide Ringschlußreaktionen zwischen C-5 und C-1 sowie C-5 und C-3 stereospezifisch jeweils mit Retention bezüglich der ursprünglichen C-5–N-Bindung. Damit scheidet die bei der N₂-Eliminierung von [1-D]-**1a** diskutierte Möglichkeit aus, daß auf der Stufe des Diazenyldiradikals [1-D]-**16a** eine konformative Äquilibrierung stattfindet, aus der das dort beobachtete 1:1-Verhältnis der Produkte [1-D]- und [2-D]-**3a** resultiert. In jedem Fall dürfte somit das N₂-freie Diradikal [1-D]-**2a**, **-2b** bzw. **-2c** für die Produktverteilung verantwortlich sein. Das bei den Photolysen von [1-D]-**1b** und **-1c** jeweils von 1:1 abweichende Verhältnis der Produkte ([1-D]-**3b** + [1-D]-**3c**): ([2-D]-**3b** + [2-D]-**3c**) schließt bereits eine bezüglich der Kohlenstoffe C-1 und C-3 symmetrische Konformation des intermediären Diradikals [1-D]-**2b** bzw. **-2c** aus. Die beobachtete Stereospezifität der Ringschlußreaktionen zeigt darüber hinaus, daß die Cyclisierung schneller als die Rotation um die Einfachbindung C-4–C-5 abläuft. Somit findet auf der Diradikal-Stufe, wie auch schon früher bei anderen 1,3-Diradikalen beobachtet, keine konformative Äquilibrierung statt.

Schema 7



Das stereochemische Ergebnis der Ringschlußreaktion zwischen C-5 und C-1 stimmt mit früheren Resultaten für „einfache“ Dihydropyrazole überein, die nur diese eine Cyclisierungsmöglichkeit besitzen. Die photochemisch induzierte N₂-Abspaltung findet in solchen Fällen überwiegend mit Retention statt¹⁷⁾.

Überraschend ist, daß auch die Cyclisierung zwischen C-5 und C-3 stereospezifisch mit Retention erfolgt. Für diesen Ringschluß läßt sich das Kriterium eines „least-motion“-Prozesses¹⁸⁾ nicht ohne weiteres heranziehen. Inspektion eines Molekülmodells der Diazoalkan-Cyclobutadien-Addukte zeigt, daß das starre bicyclische System kaum konformative Beweglichkeit besitzt und sowohl der Reten-

tions- als auch Inversionsprozeß eine Rotation um die Bindung C-4–C-5 von etwa 90° verlangt.

Eine attraktive Möglichkeit, die hier vorgestellten Ergebnisse zu interpretieren, bietet die Diradikal-Zwischenstufe [1-D]-**2b** bzw. -**2c** in der in Schema 7 gezeigten Konformation. In dieser Konformation sollten beide Ringschlußreaktionen (zwischen C-5 und C-1 sowie C-3) in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden bevorzugt von derselben Seite erfolgen. Nach MINDO/2-Rechnungen¹⁹⁾ sollte das Diradikal [1-D]-**2b** bzw. -**2c** in der gezeigten Konformation sogar ein Minimum auf der Energiehyperfläche darstellen. Die in Tab. 2 aufgeführte Produktverteilung schließt allerdings aus, daß es sich hier um eine Zwischenstufe im herkömmlichen Sinn handelt. In diesem Fall hätte man erwartet, daß das Verhältnis der diastereomeren Produkte ([1-D]-**3b** + [2-D]-**3b**): ([1-D]-**3c** + [2-D]-**3c**) ausgehend von [1-D]-**1b** gleich dem ausgehend von [1-D]-**1c** gewesen wäre. Der signifikante Unterschied (bei beiden Reaktionen überwiegt der Ringschluß zwischen C-5 und C-3) läßt vermuten, daß das Diradikal die aus der N_2 -Abspaltung resultierende Überschußenergie (> 20 kcal/mol) auch in Lösung²⁰⁾ nicht schnell genug abgeben kann und somit auch in seinem Konformationsminimum eine zu kurze Lebensdauer besitzt, um eine energetische Äquilibrierung zu erfahren. Ein derart „heißes“ Diradikal dürfte nur noch bedingt als Zwischenstufe anzusprechen sein. Beim Dimethyldiradikal [1-D]-**2a** scheint der aus der Überschußenergie resultierende Effekt zu klein zu sein, um ihn mit der geringeren Genauigkeit der Analysenmethode (NMR vs. GC) nachweisen zu können.

Die Beobachtung, daß die „walk“-Umlagerung im Bicyclo[2.1.0]penten-System mit Inversion am wandernden Kohlenstoff C-5 stattfindet¹⁶⁾, schließt die Beteiligung eines Diradikals vom Typ **2** in der in Schema 7 gezeigten Konformation aus, erlaubt aber keine Entscheidung, ob die „walk“-Umlagerung konzertiert oder nicht konzertiert verläuft. Aufgrund der vorgestellten Ergebnisse ist es durchaus denkbar, daß auch die potentielle Diradikal-Zwischenstufe der „walk“-Umlagerung weder eine konfirmative noch energetische Äquilibrierung erfährt. Der Nachweis von 1,3-Diradikal-Zwischenstufen scheint daher durch stereochemische Analysen außer bei hochstabilisierten Systemen²¹⁾ nicht möglich zu sein.

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

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdpp.: unkorrigiert. – ^1H -NMR-Spektren: 60 MHz Modell NV-14 (Varian); 80 MHz Modell WP-80 (Bruker); 250 MHz Modell WM-250 (Bruker), innerer Standard TMS, $\delta = 0$ ppm. – ^2H - und ^{13}C -NMR-Spektren: 38.378 MHz bzw. 62.86 MHz Modell WM-250 (Bruker). – IR-Spektren: Modell Infrarot-Gitter-Spektrometer 681 (Perkin-Elmer). – Massenspektren: Modelle CH-5 (Varian-MAT). – UV-Spektren: Cary 17 (Varian). – GC-Analysen: Modell F-22 (Perkin-Elmer); Glaskapillarsäule; Trägergas: N_2 , Strömungsgeschwindigkeit 1 ml/min, Teilungsverhältnis 1:100. – Quantitative Auswertung der GC-Analysen mit Minigrator (Spectra Physics); Retentionszeiten (t_R) in min. – GC-Trennungen: Modell 90 P (Varian); gepackte Säulen; Trägergas He. – HPLC-Trennungen:

Modell Präp. Liquidchromatograph 830 (Dupont). – Die Thermolysen wurden in abgeschmolzenen Ampullen (bzw. NMR-Röhrchen) in einem Ölbad-Thermostaten (Lauda) durchgeführt, der mit einer Universalregelbox R 10 und PTR-20 gesteuert wird. Die Temperaturkonstanz betrug 0.1°C. – Die kinetischen Messungen wurden nach der Methode der geringsten Fehlerquadrate ausgewertet. Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen. – Die Photolysen wurden in einem Rayonet-Photoreaktor Modell RPR 100 (The Southern New England Ultraviolet Company) durchgeführt.

trans-6,7-Dibrom-4,4-dimethyl-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en (**7a**): Zu 50 ml einer ca. 2 M Lösung von 2-Diazopropan in Ether⁶⁾ gibt man bei –15°C 2.5 g (11.8 mmol) *trans*-3,4-Dibromcyclobuten (**6**)⁵⁾ und rührt die Mischung bei –15°C bis zum Entfärben (ca. 14 h). Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer i. Wasserstrahlvak. abdestilliert und der zähe Rückstand aus Pentan/Ether (4:1) bei –25°C kristallisiert (farblose Stäbchen). Ausb. 3.1 g (93%) **7a**, Schmp. 96°C. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.13, 1.64 (2 s, 6H, 4-CH₃); 2.68 (dd, 1H, 5-H, *J*_{1,5} = 5.6 Hz, *J*_{5,6} = 6.4 Hz); 3.82 (dd, 1H, 6-H, *J*_{6,7} = 7.2 Hz); 4.73 (dd, 1H, 7-H, *J*_{1,7} = 8.0 Hz); 5.46 (dd, 1H, 1-H). – IR (KBr): 3010, 2980, 2930, 2870 (C–H); 1535 (N=N), 1385, 1370 (C–H-Deformation, charakteristisch für C(CH₃)₂); 675, 640, 605 cm⁻¹ (C–Br). – UV (CCl₄): λ_{max} = 334 nm (ε = 290). – MS (70 eV): *m/z* = 256, 254, 252 (1:2:1, M⁺ – N₂); 241, 239, 237 (1:2:1, M⁺ – N₂ – CH₃); 203, 201 (1:1, M⁺ – Br); 175, 173 (1:1, M⁺ – N₂ – Br); 94 (M⁺ – N₂ – 2 Br).

4,4-Dimethyl-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (**1a**): Zu der gerührten Suspension von 10 mmol „Rieke“-Zink in 15 ml wasserfreiem Dimethylformamid (DMF), dargestellt aus wasserfreiem Zinkbromid und Kalium in siedendem Tetrahydrofuran (THF) nach der Literaturvorschrift⁶⁾, tropft man unter Argon eine Lösung von 2.5 g (8.9 mmol) Dibromid **7a** in 10 ml wasserfreiem DMF und rührt 12 h bei 40°C. Anschließend gießt man die Reaktionsmischung auf Eiswasser und extrahiert die wäßrige Phase mittels eines Perforators 24 h mit Pentan. Die Pentan-Phase wird einmal mit wenig Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Destillation des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 0.81 g (75%) **1a**, Sdp. 25°C/10⁻³ Torr. – ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆): δ = 0.95, 1.25 (2 s, 6H, 4-CH₃); 2.26 (m, 1H, 5-H, *J*_{1,5} = 3.0 Hz, *J*_{5,6} = 0.7 Hz, *J*_{5,7} = 0.4 Hz); 5.28 (m, 1H, 1-H, *J*_{1,6} = 1.7 Hz, *J*_{1,7} = 0.8 Hz); 5.63 (m, 1H, 7-H, *J*_{6,7} = 2.7 Hz); 6.27 (m, 1H, 6-H). Die Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten ermittelt. – ¹³C-NMR (62.86 MHz, CDCl₃): δ = 20.1, 26.5 (2 q, 4-CH₃, *J*_{13C,1H} = *J* = 124.0 bzw. 127.8 Hz); 48.5 (d, C-5, *J* = 148.8 Hz); 81.5 (s, C-4); 95.0 (d, C-1, *J* = 156.7 Hz); 141.7, 144.2 (2 d, C-6, -7, *J* = 157.4 bzw. 166.0 Hz). – IR (Film): 3120, 3050 (=C–H); 2970, 2930, 2900, 2870 (C–H); 1645 (C=C); 1555, 1520 (N=N); 1380, 1365 cm⁻¹ (C–H-Deformation, charakteristisch für C(CH₃)₂). – UV (CCl₄): λ_{max} = 343 nm (ε = 270).

C₇H₁₀N₂ (122.2) Ber. C 68.8 H 8.3 N 22.9 Gef. C 68.2 H 8.7 N 23.1

t-Deuterio-4,4-dimethyl-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien ([1-D]-**1a**): Zu der gerührten Suspension von 5.0 g (46 mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat in 20 ml wasserfreiem THF gibt man unter Argon bei –50°C 0.45 ml (23 mmol) Deuteriumoxid (D₂O). Zu der auf –30°C aufgetauten Reaktionsmischung gibt man 558 mg (4.6 mmol) **1a** in 1 ml wasserfreiem THF. Man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt 8 h nach. Anschließend werden alle i. Vak. (10⁻³ Torr) flüchtigen Substanzen bei 40°C (Badtemp.) abdestilliert. Das Destillat, das laut GC-Analyse aus Tetrahydrofuran, *tert*-Butylalkohol und Produkt besteht, wird mittels präparativer GC (2 m Siliconöl DC 200, 10proz. auf Chromosorp. P, Säulentemp. 80°C) abgetrennt. Ausb. 397 mg (71%) [1-D]-**1a**. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.22, 1.47 (2 s, 4-CH₃); 2.83 (m, 5-H); 5.63 (m, 1-H); 6.15 (m, 7-H); 6.65 (m, 6-H). Das

Intensitätsverhältnis der Signale beträgt: 3.06:2.98:0.99:0.38:0.99:0.99: Der hieraus ermittelte Deuterierungsgrad an C-1 beträgt 62%. – IR (Film): 2220 cm^{-1} (C–D).

Methoxyaceton-azin (9): Zu 44 g (0.5 mol) gerührtem Methoxyaceton (**8**)²² tropft man unter Eiskühlung 13 g (0.26 mol) 100proz. Hydrazinhydrat mit der Geschwindigkeit hinzu, daß die Innentemp. 10°C nicht übersteigt. Nach der Zugabe (Dauer ca. 30 min) rührt man die Mischung 1 h bei Raumtemp. und gibt unter erneuter Kühlung 10 g festes Kaliumhydroxid hinzu. Nach 1 h wird die obere Phase abgetrennt, mit festem Kaliumhydroxid unter Rühren getrocknet (einmal mit 5 g und zweimal mit je 3 g) und i. Vak. destilliert. Ausb. 40 g (93%) **9**, Sdp. 51°C/2 Torr, laut GC- und ¹H-NMR-Analyse aus zwei Isomeren bestehend. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.73\text{--}2.15$ (4 s, 6H, CH₃–C); 3.23 (s, 6H, CH₃OCH₂); 3.87–4.07 (m, 4H, CH₃OCH₂). – IR (Film): 2990, 2920, 2890, 2820 (C–H), 1645 cm^{-1} (C=N). – MS (70 eV): $m/z = 172$ (M⁺); 157 (M⁺ – CH₃); 127 (M⁺ – CH₃ – OCH₃); 45 (CH₂=OCH₂).

Methoxyaceton-hydrazon (10): Die gerührte Mischung von 20.0 g (0.116 mmol) **9** und 3.72 g (0.116 mol) wasserfreiem Hydrazin wird 16 h unter Argon rückfließend erhitzt (Schutzscheibe!). Das entstandene Rohprodukt ist laut ¹H-NMR-Analyse für die weitere Umsetzung ausreichend rein (ca. 95%), so daß auf eine destillative Reinigung verzichtet werden kann. Ausb. 23.7 g 95proz. **10**. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.72$ (s, 3H, CH₃–C); 3.20 (s, 3H, CH₃OCH₂); 3.81 (s, 2H, CH₃OCH₂), 4.70–5.31 (s, breit, 2H, N–NH₂). – IR (Film): 3400, 3230 (N–H); 2990, 2930, 2890, 2820 (C–H), 1650–1620 cm^{-1} (C=N, N–H). – MS (70 eV): $m/z = 72$ (M⁺ – N₂H₂), 57 (M⁺ – CH₃, – N₂H₂), 45 (CH₂=OCH₂).

2-Diazo-1-methoxypropan (11): Zu einer auf –15°C gekühlten Suspension von 65 g (0.3 mol) aktivem, gelbem Quecksilber(II)-oxid^{*}, 14 g (0.1 mol) wasserfreiem Natriumsulfat in 300 ml Ether sowie 5 ml 3 M KOH in Ethanol tropft man unter Rühren (Argon-Atmosphäre) 20.0 g (0.196 mol) Methoxyaceton-hydrazon (**10**) langsam hinzu und rührt ca. 5–7 h bei dieser Temp. Mit Hilfe einer kühlbaren Argonfritte wird bei –15°C vom entstandenen „Quecksilberschlamm“ abfiltriert. Das rotorange gefärbte Filtrat wird für die weitere Umsetzung direkt benutzt. Die Ausbeute an **11** läßt sich durch volumetrische Bestimmung der Stickstoffmenge, die bei der Thermolyse der Lösung von **11** (40°C) entsteht, zu 50–70% abschätzen.

c-6,t-7-Dibrom-c-4- bzw. -t-4-(methoxymethyl)-t-4- bzw. -c-4-methyl-1rH-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-2-en (7b bzw. 7c): Die Mischung von 100 ml ca. 0.2 M **11** in Ether und 3.2 g (15.1 mmol) *trans*-Dibromcyclobuten **6** wird bei –7°C bis zur Entfärbung gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand durch LC an Kieselgel mit Hexan/Essigester (3:1) als Laufmittel vom mitentstandenen Ketazin **9** bzw. überschüssigen Hydrazon **10** befreit. Die Trennung der diastereomeren Addukte **7b** und **7c** erfolgt durch präparative LC an Kieselgel (Fertigsäule, Größe C, Fa. Merck, Strömungsgeschwindigkeit 12 ml/min) mit Hexan/Essigester (5:1) als Laufmittel. Die beiden Fraktionen können durch Kristallisation aus Ether weitergereinigt werden.

^{*} Aktives, gelbes Quecksilberoxid (HgO)²³ wurde frisch hergestellt, indem man zu 2 l einer mit Eis gekühlten und gerührten 2 M KOH 3 l 0.277 M HgCl₂ (Wasser bei der Lösung mit Argon sättigen) mit der Geschwindigkeit hinzutropfte, daß die Innentemp. 8°C nicht überschritt. Man dekantiert von dem kanariengelben Niederschlag, digeriert ihn mit destilliertem Wasser, bis das Waschwasser neutral ist, wäscht dreimal mit wasserfreiem Tetrahydrofuran, filtriert, trocknet i. Vak. (10^{–3} Torr) bis zur Gewichtskonstanz. Ausb. 160 g (89%) HgO. Wegen der Lichtempfindlichkeit von HgO werden alle Operationen unter Lichtausschluß durchgeführt.

1. Fraktion: **7c**, Ausb. 1.35 g (28.8%), Schmp. 81.5°C. — ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 0.68 (s, 3H, 4-CH₃); 2.11 (m, 1H, 5-H, *J*_{1,5} = 8.1 Hz); 2.97 (s, 3H, 4-CH₂OCH₃); 3.30, 3.60 (2 d, 2H, CH₂OCH₃, *J*_{CH₂} = 13.9 Hz); 4.18 (m, 1H, 6-H, *J*_{6,7} = 9.3 Hz); 4.31 (m, 1H, 7-H, *J*_{1,7} = 11.1 Hz); 4.61 (m, 1H, 1-H). — IR (KBr): 2995, 2915, 2890, 2815, 2805 (C—H); 1535 (N=N); 680, 670 cm⁻¹ (C—Br). — UV (Ethanol): λ_{max} = 332 nm (ε = 231).

2. Fraktion: **7b**, Ausb. 2.0 g (42.7%), Schmp. 77.5°C. — ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 1.03 (s, 3H, 4-CH₃); 2.38 (t (breit), 1H, 5-H, *J*_{1,5} = 9.0 Hz, *J*_{5,6} = 9.6 Hz); 2.59, 3.08 (2 d, 2H, CH₂OCH₃, *J*_{CH₂} = 13 Hz); 2.69 (s, 3H, CH₂OCH₃); 3.73 (m, 1H, 6-H, *J*_{6,7} = 10.1 Hz); 4.30 (m, 1H, 7-H, *J*_{1,7} = 12.8 Hz); 4.88 (m, 1H, 1-H). — IR (KBr): 3000, 2980, 2840, 2810 (C—H); 1540 (N=N); 720, 690 cm⁻¹ (C—Br). — UV (Ethanol): λ_{max} = 331 nm (ε = 243).
C₈H₁₂Br₂N₂O (312.0) Ber. C 30.80 H 3.88 N 8.98 **7c**: Gef. C 31.30 H 3.90 N 9.30
7b: Gef. C 30.90 H 3.80 N 9.20

c-4- bzw. t-4-(Methoxymethyl)-t-4- bzw. -c-4-methyl-1rH-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (1b bzw. 1c): Zu der gerührten Suspension von 4.5 mmol „Riecke-Zink“ in 10 ml wasserfreiem DMF tropft man unter Argon eine Lösung von 1.2 g (3.8 mmol) des Dibromids a) **7b** bzw. b) **7c** in 3 ml wasserfreiem DMF und rührt 5 h bei 45°C. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Darstellung von **1a** beschrieben.

a) Ausb. an **1b**: 405 mg (70%), Sdp. 40°C (Badtemp.)/10⁻³ Torr. — ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 1.21 (s, 3H, 4-CH₃); 2.83 (d, breit), 1H, 5-H, *J*_{1,5} = 2.9 Hz); 2.93 (s, 3H, 4-CH₂OCH₃); 3.05, 3.38 (2 d, 2H, 4-CH₂OCH₃, *J*_{CH₂} = 14 Hz); 5.47 (m, 1H, 1-H, *J*_{1,6} = 1.4 Hz, *J*_{1,7} = 0.8 Hz); 5.67 (m, 1H, 6-H, *J*_{6,7} = 2.7 Hz, *J*_{5,6} = 0.6 Hz); 6.25 (d (breit), 1H, 7-H). — IR (Film): 3120, 3050, 2970, 2880, 2830 (C—H); 1680 (C=C); 1560–1530 cm⁻¹ (N=N). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 344 nm (ε = 280).

b) Ausb. an **1c**: 375 mg (65%), Sdp. 40°C (Badtemp.)/10⁻³ Torr. — ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 1.13 (s, 3H, 4-CH₃); 2.45 (d (breit), 1H, 5-H, *J*_{1,5} = 2.8 Hz); 3.04 (s, 3H, 4-CH₂OCH₃); 3.30, 3.69 (2 d, 2H, 4-CH₂OCH₃, *J*_{CH₂} = 14 Hz); 5.29 (m, 1H, 1-H, *J*_{1,6} = 1.5 Hz, *J*_{1,7} = 0.6 Hz); 5.87 (m, 1H, 6-H, *J*_{6,7} = 2.7 Hz); 6.25 (d (breit), 1H, 7-H). — IR (Film): 3120, 3050, 2970, 2930, 2880, 2820 (C—H); 1680 (C=C); 1550–1530 cm⁻¹ (N=N). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 341 nm (ε = 250).

C₈H₁₂N₂O (152.2) Ber. C 63.13 H 7.95 N 18.41 **1b**: Gef. C 61.60 H 8.40 N 19.20

1c: Gef. C 61.90 H 8.40 N 18.10

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

Wasserstoffe	1b : Δ <i>i</i>		1c : Δ <i>i</i>	
	[ppm]	[%]	[ppm]	[%]
1-H	0.32	33	0.23	28
5-H	0.73	74	0.32	40
6-H	0.44	45	0.14	18
7-H	0.20	20	-0.09	-11
4-CH ₃	1.27	130	0.70	88
4-CH ₂ OCH ₃	1.39	142	0.49	61
	1.48	151	1.01	126
4-CH ₂ OCH ₃	0.98	100	0.80	100

1-Deuterio-c-4- bzw. -t-4-(methoxymethyl)-t-4- bzw. -c-4-methyl-1rD-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien ([1-D]-1b bzw. [1-D]-1c): Zu der gerührten Mischung von 4.5 g (40

mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat in 20 ml wasserfreiem THF und 0.36 ml (20 mmol) D₂O gibt man unter Argon eine Lösung von 300 mg (2.0 mmol) a) **1b** bzw. b) **1c** in 1 ml THF und rührt 16 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 0.5 ml D₂O wird die Reaktionsmischung über Florisil filtriert, das Filtrat i. Wasserstrahlvak. eingengt und der Rückstand i. Vak. (10⁻³ Torr) bei 40°C (Badtemp.) destilliert.

Der Deuterierungsgrad an C-1 von [1-D]-**1b** und [1-D]-**1c** wurde an Hand der gespreizten 250-MHz-¹H-NMR-Spektren durch elektronische Integration der Signale und durch Messung der Flächen unter den Signalen der Wasserstoffe 1-, 6- und 7-H mit Hilfe eines Rollschreibenplanimeters ermittelt (Tab. 4).

a) Ausb. an [1-D]-**1b**: 280 mg (93%). — IR (Film): 2220 cm⁻¹ (C—D).

b) Ausb. an [1-D]-**1c**: 275 mg (92%). — IR (Film): 2220 cm⁻¹ (C—D).

Tab. 4. ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung des Deuteriumgehaltes von [1-D]-**1b** und [1-D]-**1c** (250 MHz, C₆D₆)

Wasserstoffe	Intensität der Signale			
	[1-D]- 1b		[1-D]- 1c	
1-H	0.25 ^{a)}	0.31 ^{b)}	0.17 ^{a)}	0.16 ^{b)}
5-H	1.09		0.95	
6-H	0.98	1.01	0.99	0.99
7-H	0.95	0.98	0.95	1.01
4-CH ₃	3.12		3.15	
4-CH ₂ OCH ₃	1.05		0.99	
	0.91		1.06	
4-CH ₂ OCH ₃	2.98		3.03	

^{a)} Auswertung der elektronischen Integration. — ^{b)} Planimetrische Auswertung.

Thermolyse von 1a: a) Eine mit Argon gesättigte Lösung von 200 mg (1.64 mmol) **1a** in 1 ml *n*-Nonan (Sdp. 151°C) wird bei 155°C (Badtemp.) unter Rückfluß erhitzt, wobei die N₂-Entwicklung mit Hilfe einer graduierten Gasbürette verfolgt wird. Nach ca. 2 h ist die Reaktion beendet. Es werden 19 ml Gas (vermutlich N₂) freigesetzt, was etwa 50% der erwarteten Stickstoffmenge entspricht. Das entstandene 5,5-Dimethylcyclopentadien **12a** wird mit dem Lösungsmittel i. Vak. (0.1 Torr) bei Raumtemp. abdestilliert und gaschromatographisch als einziges flüchtiges Produkt identifiziert (40-ml-Glaskapillarsäule Siliconöl OV 101, Säulentemp. 70°C, *t_R* = 5.7 min). Der Rückstand, ein gelbbraunes Harz, wird an Florisil mit Pentan/Ether (1:1) als Laufmittel chromatographiert. Nach Abdestillieren des Laufmittels hinterbleibt ein auch mit HPLC nicht weiter trennbarer, weißer Feststoff, der laut ¹H-NMR-Spektrum aus mindestens zwei Produkten bestehen dürfte. Ausb. an Feststoff 65 mg. MS (70 eV): 216 (M⁺ oder M⁺ - N₂), 188, 173, 131, 91.

b) Eine mit Argon gesättigte Lösung von 100 mg (0.82 mmol) **1a** in 80 ml *n*-Nonan (0.01 M) wird 2 h bei 155°C unter Rückfluß erhitzt. **12a** und das Lösungsmittel werden i. Vak. (0.1 Torr) bei Raumtemp. über eine gekühlte Füllkörperkolonne und gekühlten Kolonnenkopf abdestilliert und der Rückstand aus Florisil mit Pentan/Ether (5:2) als Laufmittel chromatographiert. Das nach Entfernung der Laufmittel erhaltene gelbe Öl wird durch Kurzwegdestillation bei 25°C/10⁻³ Torr weiter gereinigt und anhand seiner Spektren als 5-(2-Methyl-1-propenyl)pyrazol (**15**) identifiziert. Ausb. an **15** ca. 35 mg (35%). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 2.10 (s (breit), 6H, HC=C(CH₃)₂); 6.20 (m, 1H, HC=C(CH₃)₂); 6.31 (d,

1H, 4-H, $J_{3,4} = 2.5$ Hz); 7.57 (d, 1H, 3-H), 9.33–9.65 (breit, 1H, N–H). – IR (Film): 3180, 3100 (N–H); 2980, 2920, 2830 (C–H); 1660 (C=C), 1520–1580 cm^{-1} (C=N).

c) Die Zeitabhängigkeit der Konzentrationsabnahme von **1a** (1proz. in Benzol) wird gegen *n*-Nonan als Standard gaschromatographisch für die in Tab. 5 angegebenen Temperaturen aus jeweils mindestens 7 Messungen ermittelt.

Tab. 5. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k für die Abreaktion von **1a**

Temp. [°C]	112.6	127.0	135.5	138.5
$k \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	(0.537 ± 0.012)	(2.98 ± 0.03)	(8.33 ± 0.08)	(11.7 ± 0.2)

Thermolyse von [1-D]-1a: Die Lösung von ca. 30 mg [1-D]-**1a** (Deuteriumgehalt 62%) in 0.5 ml entgastem und mit Argon gesättigtem [D₆]Benzol wird im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 22 h auf 130°C erhitzt. Das entstandene Cyclopentadien [1- bzw. 2-D]-**12a** wird mit dem Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Das ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz) des Destillats zeigt nur Signale des 5,5-Dimethylcyclopentadiens **12a** bei $\delta = 1.09$ (s, 5-CH₃) und 6.13 (s breit, Vinyl-H) im Verhältnis 6.00:3.40. Zu der NMR-Lösung von [1-D]- bzw. [2-D]-**12a** gibt man ca. 15 mg frisch sublimiertes *N*-Phenylmaleinimid. Dabei entsteht quantitativ das Diels-Alder-Addukt 1- bzw. 2-Deuterio-7,7-dimethyl-*N*-phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,6-dicarbonsäureimid ([1-D]- bzw. [2-D]-**17a**). Im ¹H-NMR-Spektrum läßt sich das Verhältnis von [1-D]-**17a**: [2-D]-**17a** durch Interpretation der Signale der chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Vinyl- und Brückenkopfwasserstoffe 2-, 3-H sowie 1-, 4-H zu 48:52 ermitteln. Im ²H-NMR-Spektrum (38.378 MHz, CS₂) beträgt die Differenz der chemischen Verschiebung der Signale von 1- und 2-D $\Delta\delta = 3.27$ ppm und das Intensitätsverhältnis der beiden Signale 50:50. [1-D]- und [2-D]-**17a**: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.05, 1.08$ (2 s, 7-CH₃); 2.98 (m, 1-, 4-H); 3.59 (m, 5-, 6-H); 6.18 (m, 2,3-H); 7.05–7.58 (m, N–C₆H₅); Das Intensitätsverhältnis der Signale (1-, 4-H):(2,3-H):(5,6-H):(2 × 7-CH₃) beträgt 1.70:1.68:2.00:6.00.

Photolyse von 1a: a) Die entgaste und mit Argon gesättigte Lösung von 5 mg **1a** in 0.5 ml CDCl₃ wird im Pyrex-NMR-Röhrchen bei –5°C im Rayonet-Reaktor bei 350 nm bestrahlt. Das Produktverhältnis wurde ¹H-NMR-spektroskopisch (80 MHz, CDCl₃) durch Integration der getrennten Signale von **1a** [$\delta = 6.65$ (6-H); 5.65 (1-H); 2.85 (5-H); 1.47, 1.25 (4-CH₃)], **3a** [$\delta = 6.10$ (2-, 3-H); 1.93 (1-, 4-H); 1.40, 1.00 (5-CH₃)¹⁰] und **12a** [$\delta = 1.19$ (5-CH₃)¹⁰] ermittelt nach einer Photolysezeit von 0.5 h: 57.7:40.2:2.0; von 2 h: 6.4:80.3:13.3.

b) Die Lösung von 5 mg **1a** und 7.85 mg Benzophenon in 0.5 ml CDCl₃ wird wie unter a) bestrahlt. Produktverhältnis von **1a**, **3a** und **12a** nach einer Photolysezeit von 0.5 h: 57.5:24.9:17.6; von 2 h: 10.7:14.0:75.3.

Photolyse von [1-D]-1a: Die Lösung von 10 mg [1-D]-**1a** in 0.5 ml CDCl₃ wurde bei –20°C wie unter a) photolysiert. Das Intensitätsverhältnis der Wasserstoffe (1-, 4-H):(2-, 3-H):(2 × 5-CH₃) von [1-D]- bzw. [2-D]-**3a** wird in Abhängigkeit des Umsatzes von [1-D]-**1a** ermittelt (Tab. 6). Nach vollständigem Umsatz wird die Photolysemischung 1 h auf 50°C erwärmt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur die Methyl- und Vinylwasserstoffsignale von [1-D]- und [2-D]-**12a** im Verhältnis 6.00:3.37. Das Verhältnis von 1-D:2-D wird wiederum im ¹H- und ²H-NMR-Spektrum des aus [1-D]- und [2-D]-**12a** dargestellten Diels-Alder-Adduktes [1-D]- und [2-D]-**17a** bestimmt. – ¹H-NMR: Das Verhältnis (1-, 4-H):

(2-, 3-H):(5-, 6-H):(2 × 7-CH₃) beträgt 1.68:1.69:1.99:6.00; [1-D]-17a:[2-D]-17a = 51:49. — ²H-NMR: [1-D]-17a:[2-H]-17a = 49:51.

Tab. 6. ¹H-NMR-spektroskopisch ermitteltes Verhältnis von [1-D]-3a und [2-D]-3a in Abhängigkeit des Umsatzes von [1-D]-1a

Umsatz von [1-D]-1a [%]	[1-D]-3a : [2-D]-3a
11	50 : 50
54	47 : 53
90	51 : 49

c-5- bzw. *t*-5-(Methoxymethyl)-*t*-5- bzw. -*c*-5-methyl-1*r*H-bicyclo[2.1.0]pentan (**18b** bzw. **18c**): Die entgaste, mit Argon gesättigte Lösung von 80 mg (0.53 mmol) **1b** in 12 ml Pentan wird bei 350 nm in einer auf -20°C gekühlten Quarzapparatur im Rayonet-Reaktor photolysiert. Die Reaktion wird gaschromatographisch (40-m-Glaskapillarsäule, Siliconöl OV 101, Säulentemp. 70°C) verfolgt. Nach vollständigem Umsatz gibt man bei -5°C zu der mit 20 ml vorgekühltem Pentan verdünnten Lösung 5 g Dikalium-azodicarboxylat hinzu und tropft langsam unter kräftigem Rühren 4 ml Eisessig zu (N₂-Entwicklung). Die Reaktionsmischung erwärmt man kurz auf 40°C, gibt Eiswasser zu, trennt die Phasen, wäscht die organische Phase einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, zweimal mit Wasser und trocknet sie über Magnesiumsulfat. Nach Destillation des Lösungsmittels über eine Füllkörperkolonne mit Kolonnenkopf und Reinigung des Rückstandes durch Kurzwegdestillation i. Vak. (10⁻³ Torr, Raumtemp.) werden die diastereomeren Bicyclopentanderivate **18b** und **18c** gaschromatographisch aufgetrennt (28 m TCEP 25proz. auf Chromosorp. P., 60/80 Mesh, Säulentemp. 55°C; Injektor und Detektortemp. 90°C).

1. Fraktion (*t_R* = 110 min): 30 mg (46%) **18c**. — ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 1.03 (s, 3H, 5-CH₃); 1.34–1.47 (m, 4H, 1-, 4-H, 2-, 3-H'); 1.94 (m, 2H, 2-, 3-H'); 3.24 (s, 3H, 5-CH₂OCH₃); 3.51 (s, 2H, 5-CH₂OCH₃). — IR (CCl₄): 3030, 2980, 2940, 2880, 2820 (C–H); 1120, 1100 cm⁻¹ (C–O).

C₈H₁₄O Ber. 126.1045 Gef. 126.1045 (MS)

2. Fraktion (*t_R* = 118 min): 25 mg (38%) **18b**. — ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 1.33 (s, 3H, 5-CH₃); 1.35–1.42 (m, 4H, 1-, 4-H, 2-, 3-H'); 1.88–1.96 (m, 2H, 2-, 3-H'); 2.87 (s, 2H, 5-CH₂OCH₃); 3.09 (s, 3H, 5-CH₂OCH₃). — IR (CCl₄): 3030, 2980, 2940, 2900, 2870, 2820 (C–H); 1120, 1095 cm⁻¹ (C–O).

C₈H₁₄O Ber. 126.1045 Gef. 126.1045 (MS)

Photolyse von [1-D]-1b und [1-D]-1c: Die Lösung von 25 mg [1-D]-1b bzw. [1-D]-1c in 0.7 ml Pentan wird bei 350 nm und -20°C im Quarz-NMR-Röhrchen im Rayonet-Reaktor photolysiert. Nach vollständigem Umsatz (nach ca. 36 h) wird das Lösungsmittel bei -10°C im schwachen Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand durch Kurzwegdestillation i. Vak. (10⁻³ Torr) bei -10°C gereinigt. Das Gemisch der isomeren Bicyclo[2.1.0]pentenderivate [1-D]- bzw. [2-D]-3b und -3c wird ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert. Durch Integration der getrennten Methyl- und Methoxymethyl-Signale werden die in Tab. 7 angegebenen Verhältnisse ermittelt.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, -25°C): δ = 1.05 (s, 5-CH₃, **3c**); 1.43 (s, 5-CH₃, **3b**); 1.95–2.00 (m, 1-, 4-H, **3b**, **3c**); 3.05 (s, 5-CH₂OCH₃, **3b**); 3.27 (s, 5-CH₂OCH₃, **3b**); 3.33 (s, 5-CH₂OCH₃, **3c**); 3.78 (s, 5-CH₂OCH₃, **3c**); 5.97–6.08 (m, 2-, 3-H, **3b**, **3c**).

Eine Hälfte der NMR-Lösung wird jeweils mit 5 ml Dichlormethan verdünnt und bei -5°C mit 600 mg Dikalium-azodicarboxylat und 0.5 ml Eisessig, wie oben beschrieben, hydriert. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analysen (Säule wie oben, Säulentemp. 50°C) der Bicyclopentanderivate [1-D]- bzw. [2-D]-**18b** ($t_{\text{R}} = 12.0$ min) und **18c** ($t_{\text{R}} = 13.5$ min) werden in Tab. 7 aufgeführt. Die Position des Deuteriums in den gaschromatographisch getrennten Bicyclo[2.1.0]pentanderivaten [1-D]- bzw. [2-D]-**18b** und **18c** wird ^1H - und ^2H -NMR-spektroskopisch in Gegenwart von $[\text{D}_{27}]\text{Eu}(\text{fod})_3$ bzw. $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ermittelt (Aufspaltung der Signale von 1- und 2-D im ^2H -NMR-Spektrum von [1-D]- bzw. [2-D]-**18b** (38.378 MHz, CCl_4 + ca. 1.5 Moläquiv. $\text{Eu}(\text{fod})_3$) $\Delta\delta = 2$ ppm). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und Abb. 1 zusammengefaßt.

Die andere Hälfte der NMR-Lösung wird jeweils 12 h auf 50°C erwärmt und das hierbei entstandene Cyclopentadien [1-D]- bzw. [2-D]-**12b** [^1H -NMR (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.37$ (s, 5- CH_3); 3.15 (s, 5- CH_2OCH_3); 6.20–6.34 (m, 1-, 4-H, AA'-Teil eines AA'BB'-Spektrums); 6.35–6.47 (m, 2-, 3-H, BB'-Teil)] wird durch Diels-Alder-Reaktion mit *N*-Phenylmaleinimid in [1-D]- bzw. [2-D]-**17b** [^1H -NMR (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.81, 0.96$ (2 s, 7- CH_3); 2.68–3.10 (m, 1-, 4-, 5-, 6-H); 3.24 (s (breit), 7- CH_2OCH_3); 5.83–5.94 (m, 2-, 3-H)] übergeführt.

Die ^2H -NMR-Analyse der Deuteriumverteilung an C-1 und -2 ist in Tab. 7 angegeben ($\Delta\delta = 3.13$ ppm).

Tab. 7. Produkt- und Deuteriumverteilung bei der Photolyse von [1-D]-**1b** bzw. [1-D]-**1c** (350 nm, -20°C , Pentan)

Verhältnis	Edukt		Methode
	[1-D]- 1b	[1-D]- 1c	
([1-D]- 3b + [2-D]- 3b) : ([1-D]- 3c + [2-D]- 3c)	47.2 : 52.8	65.5 : 34.5	^1H -NMR
([1-D]- 18b + [2-D]- 18b) : ([1-D]- 18c + [2-D]- 18c)	47.6 : 52.4	66.9 : 33.1	GC
[1-D]- 17b : [2-D]- 17b	48.1 : 51.9	67.5 : 32.5	^2H -NMR

¹⁾ Übersicht: *F.-G. Klärner*, *Top. Stereochem.* **15**, 1 (1984).

²⁾ *F.-G. Klärner* und *V. Glock*, *Angew. Chem.* **96**, 78 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 73 (1984).

³⁾ *R. Huisgen* und *H.-U. Reissig*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 568; *E. D. Laganis* und *D. M. Lemal*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6633, 6634 (1980); *U.-J. Vogelbacher*, *P. Eisenbarth* und *M. Regitz*, *Angew. Chem.* **96**, 691 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 708 (1984); *H. E. Zimmerman* und *S. A. Fleming*, *J. Org. Chem.* **50**, 2539 (1985).

⁴⁾ *M. Franck-Neumann*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2979; *P. Eilbracht*, *P. Dahler* und *W. Trotzauer*, ebenda **1976**, 2225; *P. Eilbracht* und *P. Dahler*, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1980.

⁵⁾ *H. Hoberg* und *Ch. Fröhlich*, *Synthesis* **10**, 830 (1981).

⁶⁾ *R. D. Rieke*, *S. J. Uhm* und *P. M. Hudnall*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 269.

⁷⁾ Bei der Thermolyse des Natriumsalzes des Tosylhydrazons von Methoxyacetone tritt **11** als reaktive Zwischenstufe auf, die unter den Thermolysebedingungen N_2 abspaltet. *W. Kirmse* und *M. Buschoff*, *Chem. Ber.* **100**, 1401 (1967).

⁸⁾ *A. C. Day* und *M. C. Whiting*, *Org. Synth.* **50**, 3 (1970); *S. D. Andrews*, *A. C. Day*, *P. Raymond* und *M. C. Whiting*, ebenda **50**, 27 (1970).

⁹⁾ $[\text{D}_{27}]\text{Eu}(\text{fod})_3$: *Tris[2,2-bis(trideuteriomethyl)-1,1,1-trideuterio-6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-3,5-octandionato]-Europium* (Merck Nr. 10715).

¹⁰⁾ *W. R. Roth*, *F.-G. Klärner* und *H.-W. Lennartz*, *Chem. Ber.* **113**, 1818 (1980).

- ¹¹⁾ E. P. Levanova, A. N. Volkov, A. N. Nikol'skaya, K. A. Volkova und E. O. Tsetlina, Zh. Org. Khim **10**, 1835 (1974) [Chem. Abstr. **81**, 169474 (1974)].
- ¹²⁾ T. H. Kinstle, R. L. Welch und R. W. Exley, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3660 (1967); R. A. Keppel und R. G. Bergman, ebenda **94**, 1350 (1972); D. F. Eaton, R. G. Bergman und G. S. Hammond, ebenda **94**, 1351 (1972); D. H. White, P. B. Condit und R. G. Bergman, ebenda **94**, 7933 (1972).
- ¹³⁾ I. R. Robertson und J. T. Sharp, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1003, und zit. Literatur.
- ¹⁴⁾ Die Thermolyse in der Gasphase wurde in der beschriebenen Apparatur durchgeführt: W. Grimme, L. Schumacher, W. R. Roth und R. Breuckmann, Chem. Ber. **114**, 3197 (1981).
- ¹⁵⁾ ^{15a)} V. A. Mironov, A. P. Ivanov und A. A. Akhrem, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1973**, 363 [Chem. Abstr. **78**, 159013p (1973)]; M. R. Willcott III und I. M. Rathburn III, J. Am. Chem. Soc. **1974**, 938. — ^{15b)} Die Überschußenergie läßt sich aus der mit Hilfe von Bindungsinkrementen berechneten Bildungsenthalpie von 2,3-Diazabicyclo-[3.2.0]hepta-2,6-dien ($\Delta H_f^\circ \approx 96$ kcal/mol; S. W. Benson, Thermochemical Kinetic, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, New York 1976), der Aktivierungsbarriere der N₂-Abspaltung ($\Delta H^\ddagger \approx 38$ kcal/mol) und der Bildungsenthalpie von 1,3-Cyclopentadien ($\Delta H_f^\circ = 32.44$ kcal/mol) zu $(96 + 38) - 32.44 \approx 102$ kcal/mol abschätzen.
- ¹⁶⁾ F.-G. Klärner und F. Adamsky, Chem. Ber. **116**, 299 (1983).
- ¹⁷⁾ Übersicht über N₂-Eliminierungen aus cyclischen Azoverbindungen: P. S. Engel, Chem. Rev. **80**, 99 (1980); R. J. Crawford und M. H. Chang, Tetrahedron **38**, 837 (1982).
- ¹⁸⁾ J. Hine, J. Org. Chem. **31**, 1236 (1966); J. A. Altmann, O. S. Tee und K. Yates, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7132 (1976); Übersicht: J. A. Berson, Rearrangements in Ground and Excited States, Vol. 1, S. 375 und 376, P. de Mayo, Ed., Academic Press, New York 1980.
- ¹⁹⁾ W. W. Schoeller, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1978 (1975).
- ²⁰⁾ M. C. Flowers und H. M. Frey, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8636 (1972); W. E. Farneth, M. B. D'Amore und J. I. Brauman, ebenda **98**, 5546 (1976); G. D. Andrews und J. E. Baldwin, ebenda **98**, 4851 und 4853 (1976), und zit. Literatur.
- ²¹⁾ M. G. Lazzara, J. J. Harrison, M. Rule, E. F. Hilinski und J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. **104**, 2233 (1982), und zit. Literatur.
- ²²⁾ W. Reppe und Mitarbeiter, Justus Liebigs Ann. Chem. **596**, 62, 74 (1955).
- ²³⁾ L. Moser und O. Schmid, Z. Anal. Chem. **53**, 217 (1914).

[164/85]