

Zum Mechanismus der Cyclopropan-, „Walk“-Umlagerung: Synthese und Eigenschaften von 2-Diazopropan-Aren-Addukten; eine regiospezifische N₂-Eliminierung

Frank-Gerrit Klärner*, Volker Glock und Jan-Luiken Hemmes

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

Eingegangen am 19. Februar 1990

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

Mechanism of the Cyclopropane "Walk" Rearrangement: Syntheses and Properties of 2-Diazopropane-Arene Adducts; a Regiospecific N₂ Elimination

The synthesis and the thermal and photochemical behavior of 2-diazopropane adducts of toluene **1a**, *m*-xylene **1b, c**, and Dewar benzene **2a, b** are reported. At 60°C the thermal N₂ elimination of the specifically deuterated compound **1c** proceeds regiospecifically leading to 1,7,7-trimethyl-5-(trideuteriomethyl)-1,3,5-cycloheptatriene (**12c**), whereas the photolysis of **1c** sensitized by benzophenone yields both regioisomeric cycloheptatrienes **12c** and **13c** in a 51:49 ratio. This finding excludes the symmetrical diradical **3c** as an intermediate in the

thermal N₂ elimination of **1c** and suggests a novel pericyclic process for it. The formation of both regioisomeric cycloheptatrienes **25b** and **25c** in a 74:26 ratio in the thermolysis of the diazopropane-tetradeuterio Dewar benzene adduct **2b** indicates that in this case a multi-step N₂ elimination passing through the diradical intermediate **3e** competes with the concerted process. According to force-field calculations the course of the N₂ elimination in **1a-e** might be controlled by the conformational equilibrium **A** ⇌ **B**.

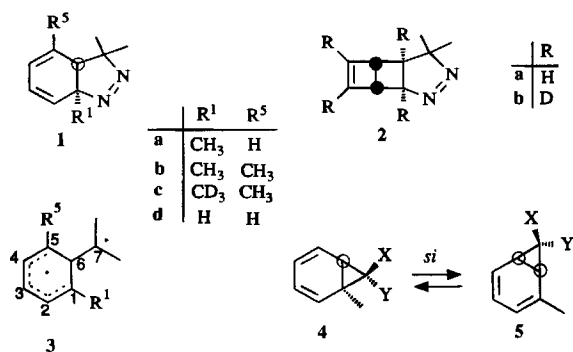
Die Cyclopropan-, „Walk“-Umlagerung im Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (Norcaradien) **4** ⇌ **5** verläuft mit Inversion am wandernden Kohlenstoff-Atom (*si*-Prozeß)^{1a)} entgegen den Voraussagen von Woodward und Hoffmann^{1b)}. Derselbe stereochemische Verlauf wird auch bei den entsprechenden Umlagerungen der vinylogenen Systeme Bicyclo[2.1.0]pent-2-en und Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien beobachtet, der in diesen Fällen mit den Erwartungen für einen Orbital-symmetrie-kontrollierten Prozeß übereinstimmt^{1a)}. Ob diese Umlagerungen konzertiert oder zweistufig über intermediäre Diradikale ablaufen, läßt sich anhand der Ergebnisse stereochemischer sowie auch kinetischer Untersuchungen nicht ohne weiteres entscheiden¹⁾. Wir versuchen daher, die möglichen Diradikal-Zwischenstufen auf unabhängigem Weg zu generieren²⁾. Hier berichten wir über die Synthese,

Thermolyse und Photolyse der 2-Diazopropan-Addukte von Toluol, *m*-Xylol und Dewar-Benzol **1a-1c** und **2a, 2b**, die geeignete Vorstufen von Diradikalen des Typs **3** sind – den potentiellen Intermediärprodukten der Norcaradien-„Walk“-Umlagerung **4** ⇌ **5**. Die mit Hilfe des spezifisch deuterierten *m*-Xylol-Diazopropan-Addukts **1c** entdeckte, überraschende Regiospezifität der thermischen N₂-Eliminierung legt hierfür einen neuartigen pericyclischen Prozeß nahe.

1. Synthese der Diazopropan-Toluol- und -*m*-Xylol-Addukte **1a-1c**

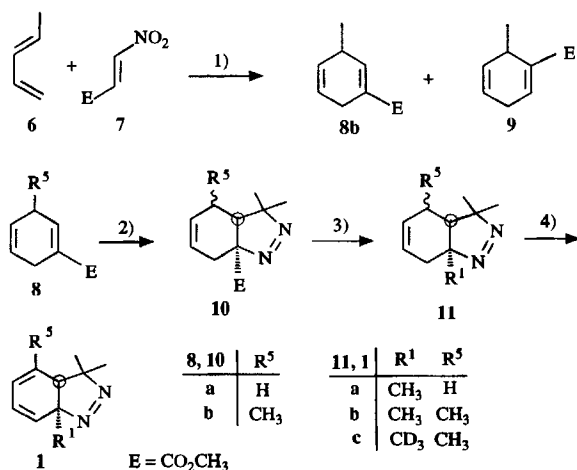
Da Benzol und seine Alkyl-substituierten Derivate zu reaktionsträge sind und nicht mit Diazoalkanen im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition reagieren, schienen uns die Dihydrobenzoesäureester **8a**³⁾ und **8b** geeignete Ausgangsprodukte für die Synthese von **1a-1c** zu sein. Im Gegensatz zu **8a** ließ sich **8b** nicht einfach durch Diels-Alder-Reaktion von Pentadien **6** mit Propiolsäure-methylester herstellen, da diese überwiegend zu dem *ortho*-disubstituierten Addukt **9** führt^{4a)}. Das gewünschte Produkt **8b** war auf dem von Danishefsky et al.^{4b)} für andere *meta*-disubstituierte Cyclohexadien-Derivate beschriebenen Weg über die Diels-Alder-Reaktion von **6** mit dem β-Nitroacrylsäureester **7** zugänglich. Die Reaktion von **6** und **7** führte nach Eliminierung von HNO₂ mit 67proz. Gesamtausbeute zu **8b** und **9** im Verhältnis 6:1. **8a** und **8b** reagieren bereits bei -5°C mit 2-Diazopropan⁵⁾ zu den 1,3-dipolaren Cycloaddukten **10a** und **10b** in 58- bzw. 56proz. Ausbeute. Dabei wurde das Gemisch von **8b** und **9** eingesetzt und das ge-

Schema 1



wünschte Cycloaddukt **10b** chromatographisch abgetrennt. Die Umwandlung der Ester-Funktion an C-1 von **10a, b** in eine Methyl-Gruppe zu **11a, b** gelang jeweils durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H), Veresterung der OH-Gruppe mit Mesylchlorid (MsCl) und anschließende Reduktion mit Lithiumtriethylborhydrid (LiEt₃BH). Für die Einführung der (Trideuteriomethyl)-Gruppe in **11c** wurden Lithiumaluminiumdeuterid (LiAlD₄) und LiEt₃BD als Reduktionsmittel benutzt. Mit LiAlD₄ wird die Azo-Funktion mitreduziert, so daß in diesem Fall eine nachfolgende Oxidation mit HgO erforderlich war. Die noch fehlende Doppelbindung sollte durch Bromierung von **11** und HBr-Eliminierung der Brom-Addukte eingeführt werden. Gegenüber elementarem Brom ist die Azo-Funktion in **11a–c** nicht stabil, so daß die Ausbeute der gewünschten Brom-Addukte gering war. Relativ gute Ausbeute zwischen 60 und 80% erhielt man bei der Verwendung von Brom auf polymerem Träger⁶⁾. Die HBr-Eliminierung ließ sich mit Kalium-*tert*-butylat durchführen (Ausb. an **1a**: 45%). Im Falle der durch die Methyl-Gruppe an C-5 sterisch gehinderten Dibrom-Addukte von **11b** und **11c** wirkte eine Zugabe von Kronenether [18]-Krone-6 reaktionsbeschleunigend (Ausb. an **1b** und **1c**: 35 bzw. 36%). Die Strukturzuordnung der neuen Verbindungen erfolgt mit Hilfe ihrer im experimentellen Teil beschriebenen Spektren.

Schema 2

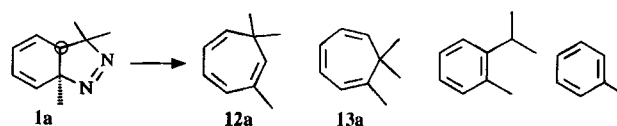


¹⁾ a) 25°C, C₆H₆: 100%; b) DBN, THF, 0–25°C: 67%, **8b**:**9** = 6:1. – ²⁾ (CH₃)₂C=N₂, EtO₂ –5°C: 58% **10a**, 56% **10b**. – ³⁾ a) DIBAL-H, Et₂O: 97% **11** (R¹ = CH₂OH, R⁵ = H), 85% **11** (R¹ = CH₂OH, R⁵ = CH₃); LiAlD₄, THF, –40°C, anschließend HgO, THF, 25°C: 80% **11** (R¹ = CD₂OH, R⁵ = CH₃); b) NaH, Et₂O, MsCl, 25°C: 85% **11** (R¹ = CH₂OMs, R⁵ = H), 30% **11** (R¹ = CH₂OMs, R⁵ = CH₃), 34% **11** (R¹ = CD₂OMs, R⁵ = CH₃); c) LiEt₃BH, THF, 40°C: 52% **11a**; 65°C: 56% **11b**; LiEt₃BD, THF 65°C: 55% **11c**. – ⁴⁾ a) Brom auf polymerem Träger: Amberlyst A-26 Br₃ (Fluka), CH₂Cl₂, 25°C: 60%, 83%, 81%; b) KO^tBu, THF, –18°C: 46% **1a**, KO^tBu, THF, [18]-Krone-6, –12°C: 35% **1b**, 36% **1c**.

2. Regiochemie der N₂-Eliminierung – Thermolyse und Photolyse von **1a–1c**

Die Aren-Diazopropan-Addukte **1a–1c** erwiesen sich als thermolabil. **1a** spaltet bereits bei Raumtemperatur lang-

sam Stickstoff ab. Laut GC-Analyse entstehen hierbei die bekannten 1,7,7- und 2,7,7-Trimethylcycloheptatriene **12a**⁷⁾ und **13a** sowie *o*-Cymol⁸⁾ im Verhältnis 94:3:3 (Tab. 1).

Tab. 1. Produktverhältnis bei der Thermolyse (in Benzol) und Photolyse (in Ether, –20°C) von **1a**

Reaktionsbedingungen	Produktverhältnis (%)		
ΔT (28–50°C)	94	3	3
hν (254 nm)			100
hν (350 nm)	18	10	72
hν (350 nm, Ph ₂ C=O)	90	10	

Tab. 2. Spezifische Geschwindigkeitskonstanten der thermisch induzierten N₂-Eliminierung von **1a** (in [D₆]Benzol)

T [°C]	28.3	36.4	43.6	50.1
k 10 ⁵ [s ⁻¹]	1.26 ± 0.02	3.81 ± 0.04	9.88 ± 0.13	22.8 ± 0.2

Aus der ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Zeitabhängigkeit der Konzentrationsabnahme von **1a** bei Temperaturen zwischen 28 und 50°C wurden die in Tab. 2 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten bestimmt, deren Temperaturabhängigkeit der folgenden Arrhenius-Gleichung genügt:

$$k = (5.47 \pm 1.31) \times 10^{13} \exp[-(25.71 \pm 0.13) \text{ kcal}/RT] \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$39.2^\circ\text{C}: \Delta H^\ddagger = 25.09 \pm 0.13 \text{ kcal/mol,}$$

$$\Delta S^\ddagger = 2.2 \pm 0.4 \text{ cal/K} \times \text{mol, } \Delta G^\ddagger = 24.4 \text{ kcal/mol}$$

Bei der direkten Photolyse ist das Produktverhältnis wellenlängenabhängig. Bei 254 nm entsteht ausschließlich Toluol, bei 350 nm außerdem auch die schon bei der Thermolyse beobachteten Cycloheptatriene **12a** und **13a**. Die mit Benzophenon sensibilisierte Photolyse führt dagegen nur zu den N₂-Eliminierungsprodukten **12a** und **13a**. Die Thermolyse- und Photolyseergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Das bei der direkten Photolyse wellenlängenabhängige Produktverhältnis scheint durch Anregung der unterschiedlichen Chromophore verursacht zu werden, die auch im UV-Spektrum von **1a** zu erkennen sind [λ_{max} (lg ε) = 245 nm (3.690; π → π* im 1,3-Cyclohexadien-System); 330 nm (2.535; n → π* in der Azo-Funktion)]. Toluol ist ein Produkt der [3 + 2]-Cycloreversion. Das als zweites Produkt einer solchen Reaktion erwartete 2-Diazopropan ist offensichtlich nicht stabil und zersetzt sich unter den Photolysebedingungen. Das Ausbleiben von Toluol bei der mit Benzophenon sensibilisierten Photolyse weist darauf hin, daß die [3 + 2]-Cycloreversion nur aus einem angeregten Singulettzustand erfolgt⁹⁾.

Das Diazopropan-*m*-Xylol-Addukt **1b** zeigt ähnliche Eigenschaften wie **1a**. Die Thermolyse von **1b** bei 48.9°C in Benzol [$k = (1.53 \pm 0.02) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$] ergab nur ein Produkt, das aufgrund seiner spektralen Eigenschaften als 1,5,7,7-Tetramethyl-1,3,5-cycloheptatrien (**12b**) identifiziert werden konnte. Die mit Benzophenon sensibilisierte Photolyse von **1b** führte ebenfalls nur zu **12b**. Die direkte Photolyse von **1b** zeigte dagegen einen komplexeren Verlauf. Auch in diesem Fall fand selbst bei 350 nm hauptsächlich (zu 65%) die [3 + 2]-Cycloreversion statt. Allerdings war das als Nebenprodukt entstandene Tetramethylcycloheptatrien **12b** photolabil und lagerte sich unter den Photolysebedingungen zu einer Vielzahl von Folgeprodukten um.

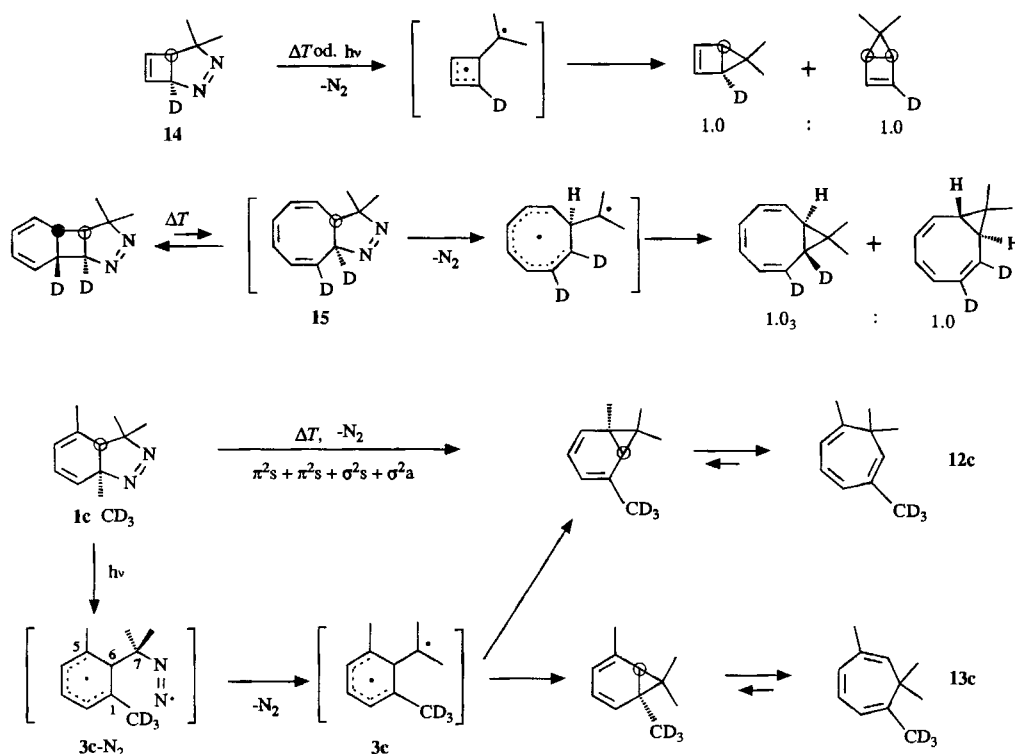
Tab. 3. Produktverhältnis der N₂-Eliminierung von **1c**

Reaktionsbedingungen	Produktverhältnis (%)	
60°C, 40 h, in Benzol	>98	<2
150°C, im Strömungssystem	91	9
hν (350 nm, Ph ₂ C=O)	51	49

Überraschend ist der regiochemische Verlauf der N₂-Eliminierung im deuterierten *m*-Xylol-Diazopropan-Addukt **1c**. Die bei 60°C in benzolischer Lösung thermisch induzierte N₂-Eliminierung von **1c** führte wiederum nur zum 1,5,7,7-Tetramethylcycloheptatrien, das innerhalb der Nachweisgrenze des ¹H-NMR-Spektrums [80 MHz, C₆D₆; δ = 1.78 (1-CH₃), 1.85 (5-CH₃)] ausschließlich aus dem einen regioisomeren 5-(Trideuteriomethyl)-Derivat **12c** bestand. Erst nach Thermolyse bei 150°C (im Strömungssystem) ließ sich im ¹H-NMR-Spektrum des Thermolyseproduktes neben **12c** zu 9% das regioisomere 1-(Trideuteriomethyl)cycloheptatrien **13c** nachweisen. Bei der sensibilisierten Photolyse entstanden **12c** und **13c** im Verhältnis 51:49.

Anders als bei den Diazopropan-Addukten von Cyclobutadien **14** und Cyclooctatetraen **15**²⁾, deren regiospezifische N₂-Eliminierung jeweils die Bildung einer symmetrischen Diradikal-Zwischenstufe nahelegt, scheint aufgrund der in Tab. 3 aufgeführten Produktverhältnisse nur in der photochemisch induzierten N₂-Eliminierung von **1c** das symmetrische Diradikal **3c** intermediär aufzutreten. Der regiospezifische Verlauf der thermischen N₂-Eliminierung von **1c** schließt eine symmetrische Zwischenstufe im produktbestimmenden Schritt aus. Für die Erklärung der Regiospezifität kommen hauptsächlich zwei Möglichkeiten in Betracht. 1. Aufgrund der unterschiedlichen C–N-Bindungsstärken in **1c** erwartet man im ersten Schritt die Bildung des Diazenyl-Diradikals **3c-N₂**. Um hiervon zum bevorzugten Produkt **12c** zu gelangen, muß man annehmen, daß auf der Stufe von **3c-N₂** eine radikalische Substitution mit Inversion an C-7 schneller abläuft als eine Substitution mit Retention, eine N₂-Abspaltung zu **3c** oder eine Rotation um

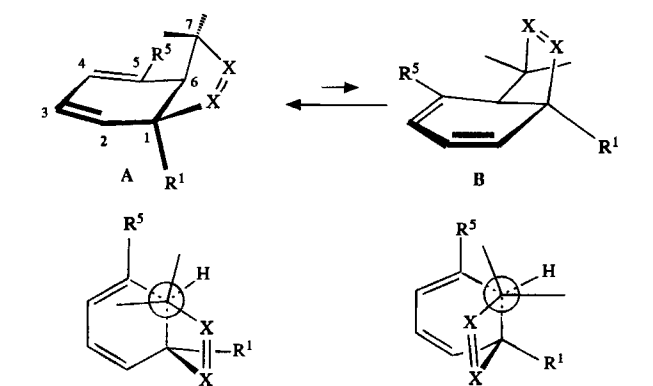
Schema 3



die Bindung C-6–C-7. Einen solchen Prozeß hätte man auch im Fall der Diazopropan-Addukte von Cyclobutadien **14** und Cyclooctatetraen **15** erwartet, so daß der unterschiedliche regiochemische Verlauf der N₂-Eliminierung in den drei strukturell verwandten Systemen **1c**, **14** und **15** damit nicht verständlich ist.

Wir favorisieren daher die zweite Erklärungsmöglichkeit, daß die thermische N₂-Eliminierung von **1c** ein konzertierter Prozeß ist, bei dem die Spaltung der beiden C–N-Bindungen und die Bildung der neuen Bindung zwischen C-5 und C-7 im gleichen Schritt erfolgt. Die primär entstandene Norcaradien-Form geht in jedem Fall rasch eine nachfolgende Valenzisomerisierung zum beobachteten Cycloheptatrien **12c** ein. Für einen Orbitalsymmetrie-kontrollierten Verlauf dieser ungewöhnlichen Reaktion, an der acht Elektronen ($\pi^2s + \pi^2s + \sigma^2s + \sigma^2a$) beteiligt sind, wird Inversion an C-7 vorausgesagt¹⁰. Die Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses (Tab. 3) weist darauf hin, daß in diesem System zwei konkurrierende Reaktionen mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien stattfinden. Vermutlich ist bei höherer Temperatur die mehrstufige, zu beiden Regioisomeren **12c** und **13c** führende N₂-Abspaltung im geringen Maße konkurrenzfähig. Bei der thermischen N₂-Eliminierung des Diazopropan-Toluol-Adduktes **1a** sind die Nebenprodukte **13a** und **14a** (Tab. 1) ein Indiz dafür, daß auch in diesem Fall konkurrierende Reaktionen stattfinden.

Schema 4



X = CH:

R ¹	R ⁵	Θ (2-1-6-7)	ΔH _f ^{0, a)}	Θ (2-1-6-7)	ΔH _f ^{0, a)}	ΔΔH ^{a)}
H	H	-95.7°	34.9	-139.3°	38.1	3.2
H	CH ₃	-95.7°	26.0	-139.0°	33.1	7.1
CH ₃	CH ₃	-92.8°	18.3	-132.0°	26.1	7.8

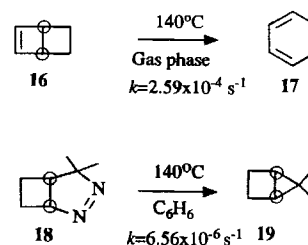
a) [kcal/mol].

Nach Modellbetrachtungen scheint die N₂-Eliminierung in den Addukten **1a**–**c** eine konformationsgesteuerte Reaktion zu sein. Nur die Konformation **A** (X = N) bietet die für die Bindungsbildung zwischen C-5 und C-7 in einer konzertierten Reaktion erforderlichen, geometrischen Voraussetzungen. Dagegen ist im Konformeren **B** die geometrische Anordnung der C-1–N-Bindung optimal, damit bei ihrer

Spaltung schon frühzeitig die Stabilisierung des entstehenden, radikalischen Zentrums an C-1 durch die Pentadienyl-Resonanz wirksam wird. Kraftfeldrechnungen, die an den entsprechend substituierten Dihydroinden-Konformeren **A** und **B** (X = CH) ausgeführt wurden, zeigen, daß das Konformeren-Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ durch Methyl-Gruppen an C-1 und C-5 um 4.6 kcal/mol weiter zugunsten von **A** verschoben wird¹¹. Da es sich bei der mit Hilfe von **1c** beobachteten N₂-Eliminierung um den Grenzfall einer konzertierten Reaktion handeln dürfte, könnte nach dieser Rechnung im Diazopropan–Benzol-Addukt **1d** die mehrstufige N₂-Eliminierung der dominierende Prozeß sein. Das nächste Ziel war daher eine Untersuchung des stereochemischen Verlaufs an einem nur mit Deuterium markierten Benzol–Diazopropan-Addukt.

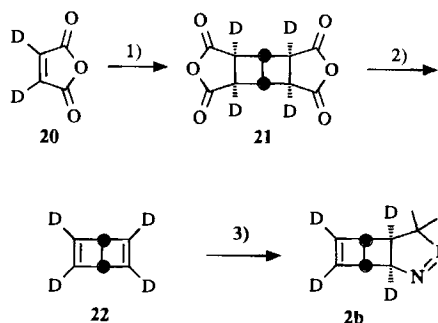
3. Synthese und Eigenschaften der Diazopropan–Dewar-Benzol-Addukte **2a, b**

Da das Diazopropan–Benzol-Addukt **1d** wegen des zweifach Allyl-ständigen Wasserstoff-Atoms an C-1 sowohl gegen Säure- als auch Basen-Katalyse äußerst empfindlich sein dürfte, schien uns für die Herstellung von **1d** der oben beschriebene Syntheseweg wenig geeignet. Einen Zugang zu **1d** sollte über das Diazopropan–Dewar-Benzol-Addukt **2a** möglich sein unter der Voraussetzung, daß in **2a** die Bicyclo[2.2.0]hexen → 1,3-Cyclohexadien-Ringöffnung schneller abläuft als die N₂-Eliminierung. Mit Hilfe der bekannten kinetischen Parameter kann man extrapolieren, daß die Ringöffnung von Bicyclo[2.2.0]hex-2-en (**16**) zu 1,3-Cyclohexadien (**17**) ($E_A = 33.0$ kcal/mol, $\log A = 13.9$)¹²) bei 140°C rund 40mal schneller erfolgt als die zum 5,5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pentan (**19**) führende N₂-Eliminierung im Diazopropan–Cyclobuten-Addukt **18** ($E_A = 39.8$ kcal/mol, $\log A = 15.9$)^{2a)}.



Die Umsetzung von Dewar-Benzol¹³) mit einem drei- bis vierfachen Überschuß an Diazopropan ergab bei –15°C das gewünschte 1:1-Addukt **2a** in ca. 19proz. Ausbeute neben ca. 10% eines Gemischs von 2:1-Addukten, die sich chromatographisch abtrennen ließen. Die Synthese des Tetradeuterio-Dewar-Benzol–Diazopropan-Addukts **2b** gelang auf dem in Schema 5 gezeigten Weg, ausgehend von Dideuteriomaleinsäureanhydrid (**20**)¹⁴). Der kritische Schritt in dieser Synthese war der oxidative Abbau des Bicyclo[2.2.0]hexantetracarbonsäureanhydrids **21**¹⁵) zum Dewar-Benzol **22**, der sich nach zahlreichen Optimierungsversuchen schließlich elektrolytisch in Gegenwart von Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat als Leitsalz durchführen ließ.

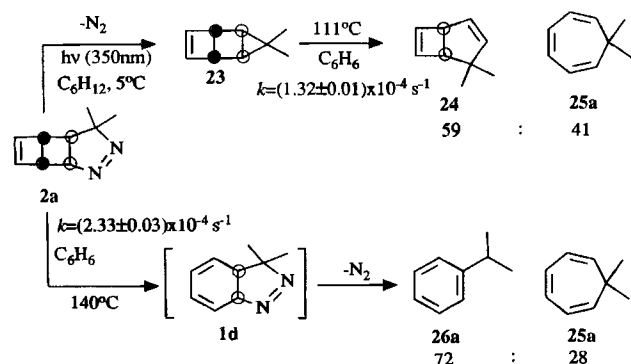
Schema 5



¹⁾ a) $h\nu$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, Aceton, -50°C , 87%; b) $h\nu$, **20**, Ether, 20°C , 66%. — ²⁾ Elektrolyse, Pt, Pyridin, Et_3N , H_2O , $(n\text{Bu})_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$, -15°C , 12%. — ³⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}_2$, Ether, -20°C , 10–14%.

Die bei 140°C thermisch induzierte N_2 -Abspaltung von **2a** führte quantitativ zu Cumol (**26a**) und 7,7-Dimethylcycloheptatrien¹⁶⁾ **25a** im gaschromatographisch bestimmten Verhältnis von 72:28. Die Photolyse von **2a** ergab in ca. 50proz. Ausbeute das Tricyclohepten **23** als einziges flüchtiges Produkt einer N_2 -Eliminierung. **23** ist unter den Bedingungen der Thermolyse von **2a** nicht stabil und lagert sich bereits bei 111°C mit einer Halbwertszeit von 87 min zu Bicyclo[3.2.0]heptadien **24** und Cycloheptatrien **25a** um¹⁷⁾. Mit diesem Ergebnis ist **23** als Intermediärprodukt der thermischen N_2 -Eliminierung von **2a** auszuschließen. Die aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von **2a** bei 140°C ermittelte Geschwindigkeitskonstante der thermischen N_2 -Eliminierung stimmt größenordnungsmäßig gut mit der aus den bekannten kinetischen Parametern berechneten Konstante der Bicyclohexen-Cyclohexadien-Isomerisierung **16** \rightarrow **17** überein. Bei der thermischen N_2 -Eliminierung von **2a** findet somit als Primärprozess sicherlich die erwartete Ringöffnung zu **1d** statt.

Schema 6



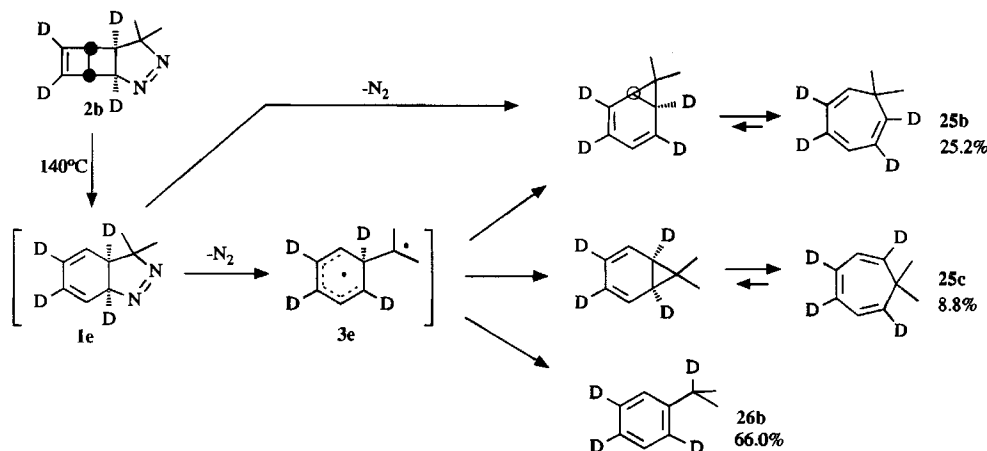
Eine weitere Bestätigung hierfür ergab die Thermolyse des Tetradeuterio-Dewar-Benzol-Diazopropan-Addukts **2b**, die bei 140°C mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k = (2.30 \pm 0.06) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ zum Tetradeuteriocumol **26b** und den Tetradeuteriocycloheptatrienen **25b** + **25c** im gaschromatographisch ermittelten Verhältnis von 66:34 führte. Der sekundäre, kinetische Isotopeneffekt ist mit $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = (1.01 \pm 0.03)$ wesentlich geringer als der üblicherweise für C–N-

Bindungsspaltungen in Dihydropyrazolen beobachtete Wert ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 1.2$)^{2a,18)} und entspricht den Erwartungen, daß die Bicyclohexen-Ringöffnung **2** \rightarrow **1**, bei der sich die Hybridisierung an keinen der mit Deuterium substituierten C-Atomen ändert, im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stattfindet.

Zur Analyse des regiochemischen Verlaufs der N_2 -Eliminierung wurden aus der Thermolysemischung von **2b** die Dimethylcycloheptatriene **25b** + **25c** gaschromatographisch abgetrennt. Das Verhältnis **25b**:**25c** ließ sich dann ^1H - und ^2H -NMR-spektroskopisch (400 MHz, CDCl_3 bzw. 61.4 MHz, C_6H_{12}) aus der Intensitätsverteilung der getrennten, den Wasserstoff- bzw. Deuterium-Atomen an C-1, -6, C-2, -5 und C-3, -4 zugeordneten Signalen bei $\delta = 5.18, 6.09$ und 6.46 ermitteln. Übereinstimmend lieferten beide Methoden hierfür einen Wert von 74:26. Mit der Annahme, daß aus dem Diradikal **3e** unter Vernachlässigung des sekundären Deuterium-Isotopeneffektes beide Cycloheptatriene **25b** und **25c** mit gleicher Geschwindigkeit entstehen, kann man daraus extrapolieren, daß hier nur noch 48% der Cycloheptatrien-Fraktion aus einer konzertierten N_2 -Eliminierung stammen können. Dieses Ergebnis zeigt den erwarteten Trend, daß im Stammsystem **1d** das Konformerengleichgewicht **A** \rightleftharpoons **B** zugunsten von **B** verschoben wird und die N_2 -Eliminierung bevorzugt aus dieser Konformation mehrstufig erfolgt.

Überraschend ist bei der Thermolyse von **2a, b** der hohe Anteil an Cumol **26a, b**. Sowohl bei der Norcaradien-„Walk“-Umlagerung als auch der vorher beschriebenen Thermolyse der anderen Diazopropan-Aren-Addukte **1a–c** konkurriert die Aromatisierung nur im untergeordneten Maß mit der Cycloheptatrien-Bildung. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß die N_2 -Eliminierung in **1a–c** einen anderen Verlauf nimmt als in **1d**. Infolge des hohen Energieinhaltes des Edukts **2a, b** könnte aber das Cumol **26a, b** ein Folgeprodukt von chemisch aktiviertem Cycloheptatrien **25a, b** sein. Aus Kraftfeldrechnungen (MMX)¹⁹⁾ oder mit Hilfe von Benson-Inkrementen²⁰⁾ unter Berücksichtigung der bekannten Spannungsenergie von Bicyclo[2.2.0]hex-2-en²¹⁾ läßt sich die Bildungsenthalpie des Diazome-than-Dewar-Benzol-Addukts zu $\Delta H_f^\ominus = 123.3$ bzw. 121 kcal/mol und damit die Reaktionsenthalpie der N_2 -Eliminierung zum 1,3,5-Cycloheptatrien (exp.: $\Delta H_f^\ominus = 44.6$ kcal/mol²²⁾ zu $\Delta H = 78.7$ bzw. 76.4 kcal/mol abschätzen. Die Überschubenergie des Cycloheptatriens, die sich als Summe der Reaktions- und Aktivierungsenthalpie der N_2 -Eliminierung ($\Delta H^\ddagger = 32$ kcal/mol, vergleichbar mit der Aktivierungsenthalpie der Bicyclo[2.2.0]hexadien \rightarrow 1,3-Cyclohexadien-Isomerisierung¹²⁾ ergibt, ist mit einem Wert von rund 110 kcal/mol wesentlich höher als die Aktivierungsenthalpie der 1,3,5-Cycloheptatrien \rightarrow Toluol-Umlagerung ($\Delta H^\ddagger = 50.9$ kcal/mol²³⁾). In Lösung ist allerdings die Stoß-Desaktivierung schwingungsangeregter Zustände in der Regel so schnell, daß Folgereaktionen nicht beobachtet werden²⁴⁾. Es ist daher wahrscheinlich, daß das Cumol **26a, b** direkt aus dem Diradikal **3d, e** entsteht. Wenn das Diradikal **3d, e**, wie angenommen, bevorzugt aus der Konformation **B** von **1d, e** gebildet wird, dann bietet die anfängliche Geometrie von

Schema 7



3d,e optimale Voraussetzungen für die zum Cumol führende 1,2-Wasserstoffverschiebung.

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

Experimenteller Teil

Schmp. und Sdp.: unkorrigiert. — ^1H -, ^2H - und ^{13}C -NMR: WP-80, WM-250 bzw. AM-400 (Bruker). — IR: Infrarot-Gitter-Spektrometer 681 (Perkin-Elmer). — MS: CH-5 (Varian-MAT). — UV: Cary 17 (Varian). — GC-Analysen: F-22 (Perkin-Elmer); HP-5890 (Hewlett-Packard); Glas- bzw. Quarzkapillarsäulen; Trägergas: N_2 ; Strömungsgeschwindigkeit: ca. 1 ml/min; Teilungsverhältnis: 1:100; quantitative Auswertung mit Integrator M-3 Calculating Integrator (Perkin-Elmer), HP-3390 A (Hewlett-Packard) oder Minigrator (Spectra Physics). — GC-Trennungen: 90 P (Varian), gepackte Säulen, Trägergas: He. — Die Thermolysen wurden in durch Auskochen mit Triethylamin desaktivierten, abgeschmolzenen Pyrex-NMR-Röhrchen oder Schmelzpunktröhrchen aus Natronglas in einem Bad- oder Heißluft-Thermostaten [Temperaturkonstanz: jeweils $\pm 0.1^\circ\text{C}$; Temperaturmessung: geeichtes Digitalthermometer S 1223 mit Pt-100-Meßfühler (Burster)] durchgeführt. — Die kinetischen Messungen wurden nach der Methode der geringsten Fehlerquadrate ausgewertet. Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen. — Photolysen: Rayonet-Photoreaktor RPR 100 (Southern New England Ultraviolet Company).

(1 α ,6 α)-9,9-Dimethyl-7,8-diazabicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien-6-carbonsäure-methylester (**10a**): Die Mischung von 35 g (0.25 mol) **8a** mit 200 ml einer 2 M Lösung von 2-Diazopropan in Ether wird unter Argon bei -5°C bis zur vollständigen Entfärbung gerührt. Nach Destillation des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. wird die Umsetzung des Rückstands zweimal mit je 200 ml der Diazopropan-Lösung wiederholt. Nach erneuter Destillation des Lösungsmittels gewinnt man reines **10a** durch fraktionierende Kristallisation aus Pentan bei -20°C (farblose Nadeln); Ausb. 30.1 g (58%), Schmp. 30.5°C . — ^1H -NMR (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.05, 1.23$ (2 s, 6H, 9- CH_3), 1.58 (m, 1H, 2-H, $J_{2,2'} = 16.8$ Hz, $J_{1,2} = 2.2$ Hz, $J_{2,3} = 4.6$ Hz), 1.74 (m, 1H, 2'-H, $J_{1,2'} = 7.0$ Hz), 2.17 (dd, 1H, 1-H), 2.58 (m, 1H, 5-H, $J_{5,5'} = 16.8$ Hz, $J_{4,5} = 4.4$ Hz, $J_{3,5} = 0.9$ Hz), 2.80 (m, 1H, 5'-H, $J_{2,5'} = 2.3$ Hz, $J_{4,5'} = 1.4$ Hz, $J_{3,5'} = 3.1$ Hz), 3.31 (s, 3H, OCH_3), 5.50 (m, 2H, 3-, 4-H, $J_{3,4} = 8.9$ Hz). Die Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe von Doppelresonanz-Experimenten ermittelt. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3040$ cm^{-1} , 2980, 2950, 2900, 2840

(C—H), 1735 (C=O), 1560–1530 (schwach, N=N), 1390, 1370 [C—H-Deformation, charakteristisch für $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1270, 1250, 1230, 1200 (C—O). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 318 nm (2.083), 324 (2.097).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (208.3) Ber. C 63.4 H 7.7 N 13.5
Gef. C 63.3 H 7.7 N 13.6

(1 α ,6 α)-6,9,9-Trimethyl-7,8-diazabicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien (**11a**): a) Die Lösung von 20.8 g (0.1 mol) **10a** in 20 ml wasserfreiem Ether wird bei -78°C unter Argon zu 220 ml einer gerührten 20proz. Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) in Hexan getropft. Nach 2 h läßt man die Mischung auf Raumtemp. auftauen und rührt noch 1 h. Danach tropft man bei 10°C vorsichtig 25 ml wasserfreies Methanol zu der gerührten Mischung und anschließend 25 ml THF/Wasser (4:1). Der körnige Niederschlag wird abgesaugt und mehrfach mit Ether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit MgSO_4 getrocknet, i. Wasserstrahlvak. eingengt und an Florosil mit Ether chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt **11** ($\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}^5 = \text{H}$) als farbloses Öl zurück, das ohne weitere Reinigung in die nächste Reaktion eingesetzt wird; Ausb. 17.4 g (97%). — ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18, 1.45$ (2 s, 6H, 9- CH_3), 1.8–2.2 (m, 5H, 1-, 2-, 5-H), 3.5 (br. s, 1H, OH), 3.6, 4.1 (AB-Spektrum, 2H, CH_2OH , $J_{\text{AB}} = 12$ Hz), 5.5–6.1 (m, 2H, 3-, 4-H).

b) Die Lösung von 16 g (89 mmol) **11** ($\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}^5 = \text{H}$) in 25 ml wasserfreiem Ether wird bei 0°C unter Argon zu der gerührten Mischung von 2.16 g (90 mmol) NaH in Ether getropft. (Die käufliche NaH-Dispersion wird vorher durch mehrfaches Waschen mit wasserfreiem Pentan vom Öl befreit). Nach Beendigung der Wasserstoff-Entwicklung (nach ca. 3 h) wird unter den gleichen Bedingungen die Lösung von 10.3 g (90 mmol) frisch destilliertem Methansulfonylchlorid (MsCl) in 10 ml Ether zugetropft. Man rührt noch 14 h bei Raumtemp., filtriert von dem ausgefallenen Feststoff ab, wäscht diesen mehrfach mit Ether und extrahiert ihn noch 20 h im Soxhlet-Extraktor mit Ether. Die vereinigten, organischen Phasen werden i. Wasserstrahlvak. eingengt, der Rückstand wird an Florosil mit Ether chromatographiert und der Chromatographierückstand nach Entfernen des Laufmittels i. Vak. in möglichst wenig Ether/Hexan (1:1) gelöst. Bei -10 bis -20°C kristallisiert **11** ($\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OMs}$, $\text{R}^5 = \text{H}$) in Form farbloser Nadeln aus; Ausb. 19.5 g (85%), Schmp. 68 – 69°C . — ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.21, 1.46$ (2 s, 6H, 9- CH_3), 1.9 (m, 1H, 1-H), 2.2 (m, 4H, 2-, 5-H), 3.03 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$), 4.30, 4.71 (AB-Spektrum, 2H, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$, $J_{\text{AB}} = 11$ Hz), 5.7 (m, 2H, 3-, 4-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3030$ – 2830 cm^{-1} (C—H), 1640 (C=C), 1560 (N=N), 1410,

1380, 1350, 1330, 1180 (S=O). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 325 nm (2.185).

c) Zu der gerührten Lösung von 7.0 g (27 mmol) **11** ($R^1 = \text{CH}_2\text{OMs}$, $R^5 = \text{H}$) in 27 ml wasserfreiem THF gibt man unter Argon bei Raumtemp. 57 ml einer 1 M Lösung von Lithiumtriethylborhydrid in THF (“Superhydrid”). Die Mischung wird bei 30–40°C unter Argon 14 h gerührt. Anschließend tropft man unter Eiskühlung Wasser hinzu, um überschüssiges Hydrid zu zerstören. Die Organoborane werden durch Zugabe von je 19 ml 3 N NaOH und 30proz. H_2O_2 (vorsichtig, tropfenweise) oxidiert. Nach 3stdg. Erwärmung der gerührten Reaktionsmischung auf 40°C trennt man die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 30 ml Ether und trocknet die vereinigten, organischen Phasen mit MgSO_4 . Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. wird der Rückstand an Florisil mit Ether chromatographiert. Nach Abdestillation des Ethers wird der Chromatographierückstand i. Vak. bei 10^{-3} Torr und 40°C Badtemp. destilliert; Ausb. 2.3 g (52%). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22, 1.49$ (2 s, 6H, 9- CH_3), 1.37 (s, 3H, 6- CH_3), 1.56 (dd, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 5.3$ Hz, $J_{1,2} = 3.9$ Hz), 2.1 (m, 2H, 2-H), 2.20, 2.37 (m, 2H, 5-H, $J_{5,5'} = 15.1$ Hz), 5.70, 5.82 (m, 2H, $J_{3,4} = 9.3$ Hz). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3040$ cm^{-1} , 2970, 2930, 2870 (C–H), 1660–1630 (C=C), 1570–1540 (N=N). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 324 nm (2.146).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (164.3) Ber. C 73.1 H 9.8 N 17.1
Gef. C 72.9 H 10.0 N 17.2

(1 α ,6 α)-6,9,9-Trimethyl-7,8-diazabicyclo[4.3.0]nona-2,5,7-trien (**1a**): a) Die Lösung von 0.66 g (4 mmol) **11a** in 2 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. unter Argon zu der gerührten Mischung von 5 g Brom auf polymerem Träger (Amberlyst A 26, 1.4–1.8 mmol Brom/g Harz, Fa. Fluka) gegeben. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch (Laufmittel: CH_2Cl_2) verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion (5–6 h) wird vom Trägermaterial abfiltriert, der Rückstand mehrfach mit CH_2Cl_2 gewaschen und die eingeengte Lösung an Florisil mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Nach Entfernen des Laufmittels i. Vak. verbleibt (1 α ,3 α ,4 β ,6 α)- bzw. (1 α ,3 β ,4 α ,6 α)-3,4-Dibrom-6,9,9-trimethyl-7,8-diazabicyclo[4.3.0]nona-7-en als cremefarbenes Pulver, das ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt wird; Ausb. 0.78 g (60%). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.29$ –1.50 (6 s, 9H, 6-, 9- CH_3 ; der Zahl der CH_3 -Signale kann man entnehmen, daß zwei diastereomere Brom-Addukte entstanden sind), 1.68–2.75 (m, 5H, 1-, 2-, 5-H), 4.0–4.4 (m, 2H, 3-, 4-H).

b) Die Lösung von 0.78 g (2.4 mmol) des Dibrom-Addukts an **11a** in 3 ml wasserfreiem THF tropft man bei –18°C unter Argon zu der gerührten Mischung von 1.35 g (12 mmol) frisch sublimiertem KOtBu in 15 ml wasserfreiem THF. Die Dehydrobromierung wird dünnschichtchromatographisch verfolgt [Laufmittel: Pentan/Ether (3:1)]. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 6 h) wird das Lösungsmittel bei –20°C i. Vak. (0.1 Torr) abdestilliert und der Rückstand an Florisil bei –20°C chromatographiert [Laufmittel: Pentan/Ether (3:1)]. Nach Destillation des Laufmittels i. Wasserstrahlvak. bei –20°C wurde der Rückstand durch Kurzwegdestillation bei 0°C/ 10^{-3} Torr weitergereinigt. Laut $^1\text{H-NMR}$ bestand das Destillat zu >95% aus dem gewünschten thermolabilen Produkt **1a**; Ausb. 0.18 g (46%). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 0°C): $\delta = 0.89, 1.35, 1.46$ (3 s, 9H, 6-, 9- CH_3), 1.72 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 4.3$ Hz), 5.61–5.80 (m, 3H), 5.89 (dd, 1H, 2-, 3-, 4-, 5-H). – IR (CCl_4 , –5°C): $\tilde{\nu} = 3040$ cm^{-1} , 2980, 2920, 2870 (C–H). – UV (Hexan, –10°C): λ_{\max} (lg ϵ) = 245 (3.690), 330 nm (2.531).

3-Methyl-1,4-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (**8b**): a) Die Mischung von 21.5 g (0.164 mol) **7²⁵** in 50 ml wasserfreiem

Benzol und 14 g (0.21 mol) **6** wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird überschüssiges **6** und Benzol im Rotationsverdampfer i. Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt; Ausb. 32.3 g (99%).

b) Zu der gerührten Lösung von 32.3 g (0.163 mol) des Diels-Alder-Addukts in 200 ml wasserfreiem THF tropft man bei 0°C unter Argon 22.4 g (0.18 mol) 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), rührt 1 h bei 0°C und 4 h bei Raumtemp. Anschließend filtriert man den entstandenen Niederschlag unter Argon durch eine Fritte ab, destilliert das Lösungsmittel vom Filtrat i. Wasserstrahlvak. ab und den Rückstand i. Vak. bei 10^{-2} Torr/45°C (Badtemp.). Das Destillat besteht laut $^1\text{H-NMR}$ aus **8b** und **9** im Verhältnis 85:15 und wird als Ausgangssubstanz für die Synthese von **1b** und **1c** benutzt; Ausb. 16.6 g (67%). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.0$ (d, 2.55H, 3- CH_3 , **8b**), 1.3 (d, 0.45H, 6- CH_3 , **9**), 3.0 (m, 3H, 3-, 6-H), 3.53 (s, 3H, OCH_3), 5.6 (m, 2H, 4-, 5-H), 7.0 (m, 1H, 2-H). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3030$ cm^{-1} , 2970, 2870, 2830 (C–H), 1720 (C=O), 1640 (C=C), 1260, 1090 (C–O). – MS (70 eV): $m/z = 152$ [M^+], 93 [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$].

(1 α ,2 α ,6 α)-2,9,9-Trimethyl-7,8-diazabicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien-6-carbonsäure-methylester (**10b**): 30 g (0.2 mol) der 85:15-Mischung von **8b** und **9** werden analog zu **10a** mit 2-Diazopropan in Ether umgesetzt (insgesamt 400 ml 1.5 M Lösung: 200, 100 und 100 ml). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert man die überschüssige Ausgangssubstanz und das durch Disproportionierung von Diazopropan entstandene Ketazin i. Vak. bei 10^{-3} Torr und 45°C (Badtemp.) ab. Vom Rückstand wird **10b** (farbloses Öl) durch Mitteldruckchromatographie (MPLC) an Kieselgel 60, Korngröße 40–70 μm (Fa. Merck), Laufmittel Hexan/Essigester (7:1) abgetrennt; Ausb. 21.1 g (56%). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.88$ (d, 3H, CHCH_3 , $J = 7.6$ Hz), 1.00, 1.34 (2 s, 6H, 9- CH_3), 1.80–2.06 (m, 3H, 1-, 2-, 5-H), 3.22 (dd, 1H, $J_{5,5'} = 17.0$ Hz, $J_{4,5} = 3.5$ Hz), 3.31 (s, 3H, OCH_3), 5.41–5.56 (m, 3H, 3-, 4-, 5-H). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1740$ cm^{-1} (C=O), 1570, 1550 (N=N). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 323 nm (2.124).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (222.3) Ber. C 64.8 H 8.2 N 12.6
Gef. C 63.9 H 8.4 N 13.1

(1 α ,2 α ,6 α)-2,6,9,9-Tetramethyl-7,8-diazabicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien (**11b**): a) 5.1 g (23 mmol) **10b** werden analog zu **10a** mit DI-BAL-H umgesetzt; Ausb. 3.8 g (85%) **11** ($R^1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $R^5 = \text{CH}_3$), Schmp. 80.5°C [aus Pentan/Ether (1:4) bei –25°C]. – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.94$ (d, 3H, CHCH_3), 1.02, 1.36 (2 s, 6H, 9- CH_3), 1.49 (d, 1H, 1-H, $J_{1,2} = 3.4$ Hz), 1.73, 2.29 (2 m, 2H, 5-, 5'-H, $J_{5,5'} = 17.2$ Hz), 2.11 (m, 1H, 2-H), 2.67 (X-Teil eines ABX-Spektrums, 1H, CH_2OH , $J_{\text{AX}} = 8.2$, $J_{\text{BX}} = 6.5$ Hz), 3.36, 4.11 (AB-Teil eines ABX-Spektrums, 2H, CH_2OH , $J_{\text{AB}} = 12.9$ Hz), 5.43–5.66 (m, 2H, 3,4-H, $J_{3,4} = 10.3$ Hz). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3300$ cm^{-1} (O–H), 1660 (C=C), 1555 (N=N). – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 324 nm (2.130).

b) 3.2 g (16 mmol) **11** ($R^1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $R^5 = \text{CH}_3$) in 25 ml Ether werden analog zu **11** ($R^1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $R^5 = \text{H}$) nacheinander mit 0.48 g (20 mmol) NaH in 25 ml Ether und 2.3 g (20 mmol) MsCl in 5 ml Ether umgesetzt; Ausb. 1.3 g (30%) **11** ($R^1 = \text{CH}_2\text{OMs}$, $R^5 = \text{CH}_3$), farbloses Öl, das direkt in die nächste Stufe eingesetzt wurde. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.10$ (d, 3H, CHCH_3), 1.18, 1.49 (2 s, 6H, 9- CH_3), 1.53–2.66 (m, 3H, 1-, 2-, 5-H), 3.01 (s, 3H, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$), 4.19, 4.78 (AB-Spektrum, 2H, $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$, $J_{\text{AB}} = 10.8$ Hz), 5.45–5.95 (m, 2H, 3-, 4-H).

c) 1.15 g (4.2 mmol) **11** ($R^1 = \text{CH}_2\text{OMs}$, $R^5 = \text{CH}_3$) in 7 ml THF werden analog zu **11** ($R^1 = \text{CH}_2\text{OMs}$, $R^5 = \text{H}$) nacheinander mit LiEt_3BH (10 ml einer 1 M THF-Lösung, 12 h Rückfluß) und 10 ml 3 M NaOH und 10 ml 30proz. H_2O_2 umgesetzt; Ausb. 0.41 g (55%)

farblos Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.88$ (d, 3H, CHCH_3), 1.02 (d, 1H, 1-H), 1.05, 1.33, 1.45 (3 s, 9H, 6-, 9- CH_3), 1.75–2.44 (m, 3H, 2-, 5-H), 5.31–5.69 (m, 2H, 3-, 4-H). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1660\text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1570–1550 (N=N). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 329 nm (2.241).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (178.3) Ber. C 74.1 H 10.2 N 15.7
Gef. C 73.5 H 10.5 N 16.3

(1 α ,2 α ,6 α)-6-Trideuteriomethyl-2,9,9-trimethyl-7,8-diazabicyclo[4.3.0]nona-3,7-dien (**11c**): a) Die Lösung von 14 g (63 mmol) **10b** in 50 ml wasserfreiem THF wird bei -40°C unter Argon zu der gerührten Lösung von LiAlD_4 in THF (70 ml 1.1 M) getropft. Man rührt die Reaktionsmischung 5 h bei -40°C , läßt sie in ca. 12 h auf Raumtemp. auftauen und tropft anschließend bei 0°C vorsichtig Wasser hinzu, bis das überschüssige Reduktionsmittel zersetzt ist. Die Lösungsmittel werden i. Wasserstrahlvak. im Rotationsverdampfer abdestilliert und der feste Rückstand 70 h mit Ether in einem Soxhlet-Extraktor extrahiert. Das Lösungsmittel wird wiederum i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, der Rückstand in 15 ml THF gelöst und 24 h mit einer Suspension von 25 g gelbem HgO in 40 ml wasserfreiem THF und 2 ml einer methanolischen KOH-Lösung (3 M) gerührt. Nach Filtration vom entstandenen Hg wird das Filtrat eingengt und an Florisil mit Ether chromatographiert. Nach Destillation des Lösungsmittels wird der feste Rückstand aus Pentan/Ether (1:4) bei -25°C umkristallisiert; Ausb. 9.7 g (80%) **11** ($\text{R}^1 = \text{CD}_2\text{OH}$, $\text{R}^5 = \text{CH}_3$), Schmp. 80.5°C . — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.67$ (s, 1H, CD_2OH), es fehlen die der CH_2OH -Gruppe zugeordneten Signale, sonst identisch mit dem Spektrum von **11** ($\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}^5 = \text{CH}_3$), Deuterierungsgrad $> 98\%$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2190, 2070\text{ cm}^{-1}$ (C–D).

b) 4.2 g (22 mmol) **11** ($\text{R}^1 = \text{CD}_2\text{OH}$, $\text{R}^5 = \text{CH}_3$) in 25 ml Ether werden analog zum undeuterierten Alkohol mit 0.6 g (25 mmol) NaH in 25 ml Ether und 2.9 g (25 mmol) MsCl in 10 ml Ether umgesetzt; Ausb. 2.0 g (34%) **11** ($\text{R}^1 = \text{CD}_2\text{OMs}$, $\text{R}^5 = \text{CH}_3$).

c) 1.9 g (6.9 mmol) **11** ($\text{R}^1 = \text{CD}_2\text{OMs}$, $\text{R}^5 = \text{CH}_3$) in 15 ml THF werden analog zum undeuterierten Mesylat nacheinander mit LiEt_3BD (20 ml 1 M in THF) und 15 ml 3 M NaOH und 15 ml 30proz. H_2O_2 umgesetzt; Ausb. 0.68 g (55%). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6) ist identisch mit dem von **11b** bis auf das fehlende Singulett bei $\delta = 1.45$ (3H), das sich damit den CH_3 -Wasserstoff-Atomen an C-6 zuordnen läßt. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2210\text{ cm}^{-1}$, 2110, 2060 (C–D). — Deuterierungsgrad D_3 : 99% (massenspektrometrisch).

(1 α ,6 α)-2,6,9,9-Tetramethyl-7,8-diazabicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien (**1b**): a) 0.34 g (1.9 mmol) **11b** in 5 ml CH_2Cl_2 werden analog zu **11a** mit 2 g Brom auf polymerem Träger umgesetzt. Für die DC und SC benutzt man CH_2Cl_2 Essigester (20:1) als Laufmittel; Ausb. 0.54 g (83%) (1 α ,2 α ,3 α ,4 β ,6 α)- bzw. (1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,6 α)-3,4-Dibrom-2,6,9,9-tetramethyl-7,8-diazabicyclo[4.3.0]non-7-en.

b) Zu der gerührten Suspension von 0.5 g (4.4 mmol) frisch sublimiertem KOtBu in 10 ml wasserfreiem THF tropft man nach Zugabe von ca. 30 mg [18]-Krone-6 bei -12°C unter Argon eine Lösung von 0.5 g (1.5 mmol) Dibrom-Addukt an **11b** in 2 ml THF und rührt so lange bei dieser Temp. bis dünnstichtchromatographisch kein Dibromid mehr nachzuweisen ist (ca. 8 h). Danach wird das Lösungsmittel bei dieser Temp. i. Ölpumpenvak. abdestilliert und der Rückstand an Florisil bei -14°C mit Pentan/Ether (4:1) chromatographiert. Nach Vakuum-Destillation des Laufmittels bei -15°C wird der Rückstand bei 10^{-3} Torr und 0°C (Badtemp.) destilliert; Ausb. 90 mg (35%). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.94, 1.48, 1.67$ (3 s, 9H, 6-, 9- CH_3), 1.67 (s, verdeckt, 1H, 1-H), 1.89 (br. s, 3H, 2- CH_3), 5.54–5.86 (m, 3H, 3-, 4-, 5-H). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3040\text{ cm}^{-1}$, 2970, 2880 (C–H), 1660, 1600 (C=C), 1555 (N=N). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 251 nm (3.686), 323 (2.497).

(1 α ,6 α)-6-Trideuteriomethyl-2,9,9-trimethyl-7,8-diazabicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-trien (**1c**): Die Synthese erfolgt analog zu der von **1b**.

a) Aus 0.63 g (3.5 mmol) **11c** und 3.0 g Brom auf polymerem Träger erhält man 0.96 g (81%) 3,4-Dibrom-Addukt.

b) Die Reaktion von 0.9 g (5.6 mmol) 3,4-Dibrom-Addukt mit 1.9 g (17 mmol) KOtBu und 30 mg [18]-Krone-6 ergibt 170 mg (36%). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3) ist identisch mit dem von **1b** bis auf das fehlende Singulett bei $\delta = 1.48$ (3H), das damit den CH_3 -Wasserstoff-Atomen an C-6 zugeordnet werden kann. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2220\text{ cm}^{-1}$ (C–D).

Thermolyse von **1a**: Lösungen von jeweils ca. 25 mg (0.15 mmol) **1a** in 0.5 ml wasserfreiem CDCl_3 werden in unter Argon abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei den in Tab. 2 angegebenen vier Temp. zwischen 28 und 51°C in einem gerührten Methanol-Bad-Thermostaten (jeweils mindestens 7 Zeiten) thermolysiert. Die zeitabhängige Abnahme von **1a** wird gegenüber der Zunahme des Hauptproduktes **12a** jeweils $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch an Hand der Intensität der getrennten CH_3 -Signale von **1a** bei $\delta = 0.89$ und 1.33 und von dem als Hauptprodukt gebildeten **12a** bei $\delta = 1.00$ ermittelt. Die daraus nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der N_2 -Eliminierung sind in Tab. 2 aufgeführt. Als Reaktionsprodukte lassen sich gaschromatographisch (42-m-Glaskapillarsäule, Marlophen 814) außer **12a** noch **13a** und **14a** im Verhältnis 94:3:3 nachweisen. Die Thermolyseprodukte werden gaschromatographisch (2.5 m, 20% Fraktonitril auf Chromosorb P, 60/80 mesh; 1. **12a**, 2. **13a**, 3. **14a**) abgetrennt und an Hand ihrer mit Literaturwerten⁷⁾ übereinstimmenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert.

Photolyse von **1a**: Lösungen von je ca. 5 mg (0.031 mmol) **1a** in 1 ml wasserfreiem, mit Argon gesättigtem Ether werden im Quarz-NMR-Röhrchen bei -20°C (Kühlraum) in einem Rayonet-Photoreaktor bei den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen photolysiert. Nach Beendigung der Photolyse werden die Reaktionsprodukte jeweils dickschichtchromatographisch an SiO_2 bei -20°C von nicht umgesetztem **1a** (Laufmittel: Pentan) abgetrennt und gaschromatographisch unter den bei der Thermolyse angegebenen Bedingungen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Durch Kontrollversuche bei kürzeren Photolysezeiten haben wir uns davon überzeugt, daß die angegebenen Produktverhältnisse unabhängig von der Photolysezeit sind.

Thermolyse von **1b**: a) Die Lösung von ca. 30 mg (0.17 mmol) **1b** in 0.5 ml C_6D_6 wird bei 60°C so lange thermolysiert bis $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kein Edukt mehr nachweisbar ist (40 h). Das gaschromatographisch abtrennbare, einzige Thermolyseprodukt (1 m, 20% Siliconöl DC 710 auf Chromosorb P, 60/80 mesh) erwies sich als **12b**; Ausb. ca. 20 mg (80%). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.02$ (s, 6H, 7- CH_3), 1.78 [d, 3H, 1- CH_3 , $^4J(2\text{-H}, 1\text{-CH}_3) = 1.3\text{ Hz}$], 1.85 [d, 3H, 5- CH_3 , $^4J(6\text{-H}, 5\text{-CH}_3) = 1.3\text{ Hz}$], 4.85 (br. s, 1H, 6-H), 5.91 (m, 1H, 2-H), 6.10–6.31 (m, 2H, 3-, 4-H). Die Zuordnung der beiden CH_3 -Signale an C-1 und C-5 erfolgte mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten. Bei der Bestrahlung der den Wasserstoff-Atomen 2- und 6-H zugeordneten Resonanzfrequenzen bei $\delta = 5.91$ und 4.85 mit einem 2. RF-Feld vereinfacht sich jeweils nur ein CH_3 -Signal zum Singulett bei $\delta = 1.78$ bzw. 1.85. — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3020\text{ cm}^{-1}$, 3005, 2980, 2970, 2920, 2860 (C–H), 1635, 1615 (C=C). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 275 nm (3.585). — MS (70 eV): $m/z = 148\text{ [M}^+]$, 133 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 105, 93.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ Ber. 148.1248 Gef. 148.1253 (MS)

b) Die mit Argon gesättigte Lösung von ca. 10 mg (0.057 mmol) **1b** in 0.5 ml CDCl_3 wird in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 48.9°C in einem Methanol-Bad-Thermostaten thermolysiert. Aus den bei fünf Zeiten zwischen 130 und 845 min $^1\text{H-NMR}$ -

spektroskopisch ermittelten Verhältnissen von **1b** und **12b** ($\delta = 0.94, 1.48, 6-, 9\text{-CH}_3$, **1b**; $\delta = 1.12, 7\text{-CH}_3$, **12b**) wird die Geschwindigkeitskonstante $k = (1.53 \pm 0.02) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und die Gibbs-Aktivierungsenthalpie zu $\Delta G^\ddagger = 26.0 \text{ kcal/mol}$ bestimmt.

Thermolyse von 1c: a) Die Lösung von ca. 10 mg (0.056 mmol) **1c** in 0.5 ml C_6D_6 wird 40 h bei 60°C bis zur vollständigen Umsetzung des Eduktes thermolysiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, C_6D_6) des Thermolyseproduktes ist identisch mit **12b** bis auf das fehlende, der CH_3 -Gruppe an C-5 zugeordnete Signal bei $\delta = 1.85$ und läßt sich damit als **12c** identifizieren. Mit der Annahme, daß die NMR-Nachweisgrenze hier bei ca. 2% liegt, wird **13c** zu <2% gebildet.

b) Die Apparatur für die Thermolyse im Strömungssystem besteht aus einem 20 cm langen, mit Quarzsplittern gefüllten und mit einem Röhrenofen auf 150°C beheizten Quarzrohr, dessen oberes Ende über eine Luftbrücke mit einem Zweihalskolben und das untere Ende mit einer Kühlfalle verbunden ist. Der Zweihalskolben wird mit einem Septum verschlossen, das System auf 10^{-3} Torr evakuiert und die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Durch das Septum werden $30 \mu\text{l}$ (ca. 0.17 mmol) **1c** injiziert und i. Vak. durch das heiße Rohr destilliert. Das in 0.5 ml C_6D_6 gelöste Kondensat besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse aus 80% Tetramethylcycloheptatrien und 20% Edukt. Das Verhältnis von **12c**:**13c** wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aus der Intensität des 1- und 5- CH_3 -Signals zu 91:9 ermittelt.

Photolyse von 1c: Die mit Argon gesättigte Lösung von 15 mg (0.084 mmol) **1c** und 200 mg (1.1 mmol) Benzophenon in 1.8 ml wasserfreiem Ether photolysiert man im Quarz-NMR-Röhrchen bei -20°C im Rayonet-Reaktor (350 nm) so lange bis das Edukt dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist (36 h). Durch Destillation bei 10^{-3} Torr und 25°C (Badtemp.) und nachfolgende GC-Trennung wird das Produkt vom Sensibilisator getrennt. Laut $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Analyse sind nur **12c** und **13c** im Verhältnis 51:49 entstanden.

($1\alpha, 2\beta, 5\beta, 6\alpha$)-9,9-Dimethyl-7,8-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,7-dien (**2a**): Eine Lösung von ca. 240 mg (3.5 mmol) Dewar-Benzol¹³ in 100 ml Pentan (der Dewar-Benzol-Gehalt wird gaschromatographisch gegen Cyclohexan und Benzol als Standard ermittelt: 40-m-*Glaskapillarsäule*, Siliconöl OV 101; 1. Dewar-Benzol, 2. Benzol, 3. Cyclohexan) wird bei -20°C mit einem 3–4fachen Überschuß an 2-Diazopropan (10 ml einer 1.0–1.5 M Ether-Lösung) versetzt und bei -15°C in der Dunkelheit bis zur Entfärbung aufbewahrt. Nach Destillation der Lösungsmittel bei Raumtemp. und reduziertem Druck wird der gelbe Rückstand an Florisil mit Pentan/Ether (2:1) chromatographiert. Die 1. Fraktion besteht aus dem gewünschten 1:1-Addukt **2a**, die 2. Fraktion (ca. 80 mg) aus dem Gemisch von zwei 2:1-Addukten. Außerdem entsteht durch Disproportionierung von 2-Diazopropan eine geringe Menge von Acetonazin, das zum Teil mit der 1. Fraktion eluiert wird. Die vollständige Reinigung von **2a** gelingt durch präparative GC-Trennung (2 m, 10% Siliconöl SE 30 auf Chromosorb W), Ausb. 100 mg (19%). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.85, 1.28$ (2 s, 6H, 9- CH_3), 1.68 (dd, 1H, 1-H, $J_{1,6} = 4.5 \text{ Hz}$, $J_{1,2} = 1.5 \text{ Hz}$), 2.80 (br. s, 1H, 2-H), 3.25 (m, 1H, 5-H), 5.00 (dt, 1H, 6-H), 5.92 (t, 1H, 3-H, $J_{2,3} \approx J_{3,4} \approx 2 \text{ Hz}$), 6.02 (t, 1H, 4-H, $J_{3,4} \approx J_{4,5} \approx 2 \text{ Hz}$). Die Zuordnung der Signale erfolgt mit Hilfe eines 2D-{ $^1\text{H}, ^1\text{H}$ }-COSY-Experimentes, das Kopplungen zwischen 1- und 2-, 6-H; zwischen 2- und 3-, 5-H, zwischen 3- und 4-H sowie zwischen 4- und 5-H zeigt. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , DEPT): $\delta = 20.93, 27.34$ (CH_3 , 9- CH_3), 44.73, 45.62, 47.88 (CH, C-1, -2, -5), 92.98 (CH, C-6), 139.57, 144.26 (CH, C-3, -4). — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$, 2940, 2900, 2870 (C-H), 1470–1430 (N=N), — UV (Pentan): λ_{max} (lg ϵ) = 325 nm

(2.491). — MS (70 eV): $m/z = 120$ [$\text{M}^+ - \text{N}_2$], 105 (Basispeak) [$\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CH}_3$], 91, 79, 77, 51, 41, 39.

($1\alpha, 2\beta, 5\beta, 6\alpha$)-1,3,4,6-Tetradeuterio-9,9-dimethyl-7,8-diazatricyclo[4.3.0.0^{2,5}]nona-3,7-dien (**2b**): a) In einer 500-ml-Photolyseapparatur mit evakuiertem und wassergekühltem Pyrex-Lampenschacht und Gaseinleitungsrohr mit Fritte wird eine Lösung von 6 g **20**¹⁴) und 3.5 g Benzophenon in 400 ml wasserfreiem Aceton unter N_2 bei -50°C mit Acetylen-Gas gesättigt und anschließend mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125) bestrahlt bis gaschromatographisch (24-m-*Glaskapillarsäule*, Carbowax K 20) kein **20** mehr nachweisbar ist (ca. 10 h). Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemp. auftauen und vertreibt das überschüssige Acetylen durch Einleiten von Stickstoff. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer i. Wasserstrahlvak. auf ca. 50 ml eingengt und in 100 ml Hexan eingerührt. Dabei fällt ($1\alpha, 2\alpha$)-1,2-Dideuterio-3-cyclobuten-1,2-dicarbonsäureanhydrid als gelblich-weißer Feststoff an, der durch SC an Florisil mit wasserfreiem Ether weitergereinigt wird. Beim Einengen der etherischen Lösung fällt das Produkt in Form farbloser Kristalle aus; Ausb. 6.54 g (87%), Schmp. 86°C . — Die spektralen Daten stimmen mit denen des bekannten, undeuterierten Cyclobutendicarbonsäureanhydrids¹⁵) überein. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, [D_6]Aceton): $\delta = 4.15$ (s, 0.14H, 1-, 2-H), 6.55 (s, 2.0H, 3-, 4-H). — $^2\text{H-NMR}$ (61.4 MHz, Aceton): $\delta = 4.15$ (s, 1-, 2-D).

b) Die Lösung von 1.86 g (14.8 mmol) ($1\alpha, 2\alpha$)-1,2-Dideuterio-3-cyclobuten-1,2-carbonsäureanhydrid, 1.48 g (14.8 mmol) **20** und 1.2 g (6.6 mmol) Benzophenon in 100 ml wasserfreiem Aceton wird bei 18°C unter N_2 in einer Pyrex-Apparatur mit dem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125) so lange bestrahlt, bis **20** gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar ist (ca. 12 h). Die Reaktionslösung wird auf ca. 20 ml eingengt und langsam zu 100 ml siedendem, wasserfreiem Ether gegeben, worauf ein Teil des Produktes ausfällt. Man läßt die Mischung abkühlen, filtriert den kristallinen Niederschlag ab, wäscht mit wenig kaltem Ether, anschließend mit Pentan und trocknet i. Vak.; Ausb. 2.2 g (66%) **21**. — Die spektralen Daten stimmen mit den von bekanntem, undeuteriertem **21**¹⁵) überein. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, [D_6]DMSO): $\delta = 3.15$ (s, 2.0H, 1-, 4-H), 3.95 (s, 0.15H, 2-, 3-, 5-, 6-H). — $^2\text{H-NMR}$ (61.4 MHz, DMSO): $\delta = 3.95$ (br. s, 2-, 3-, 5-, 6-H).

c) 2.0 g (8.9 mmol) **21** werden unter Zusatz von 10 ml Triethylamin in der Wärme in 10 ml H_2O gelöst und unter Zugabe von 1 g $n\text{Bu}_4\text{N}^\oplus \text{ClO}_4^\ominus$ mit Pyridin auf 150 ml aufgefüllt. Bei -15°C wird die gerührte Mischung zwischen zwei Platin-Netzelektroden analog zur bekannten Herstellung von undeuteriertem Dewar-Benzol aus ($1\alpha, 4\alpha, 5\beta, 6\beta$)-Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-5,6-dicarbonsäureanhydrid¹³) elektrolysiert (Spannung: 60 V; anfängliche Stromstärke: 525 mA), bis keine CO_2 -Entwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Abschalten des Stroms gießt man die Mischung in 100 ml eiskaltes Wasser und extrahiert fünfmal mit je 20 ml kaltem Pentan, wäscht die vereinigten Pentan-Extrakte mit Wasser und wäßriger CuSO_4 -Lösung Pyridin-frei und trocknet mit NaSO_4 . Der Gehalt an **22** in der Pentan-Lösung wird, wie bei der Synthese von **2a** beschrieben, gaschromatographisch gegen Cyclohexan als Standard ermittelt; Ausb. ca. 90 mg (12%) **22**, neben ca. 6 mg (0.8%) Tetradeuteriobenzol.

d) Die Lösung von ca. 90 mg (1.1 mmol) **22** in ca. 80 ml Pentan wird entsprechend der Vorschrift für **2a** mit 2-Diazopropan in Ether umgesetzt. Nach der Reaktion werden die flüchtigen Komponenten bei 100–200 Torr und $0-10^\circ\text{C}$ abgetrennt. Das Destillat, das laut GC außer Lösungsmittel noch **22** enthält, wird durch Vakuumdestillation bei 8°C in einer Spaltrohrkolonne, deren Kolonnenkopf auf -5°C mit einem Kryostaten gekühlt wird, eingengt. Der Druck wird dabei mit Hilfe eines Vakuumkonstanthalters so eingestellt, daß das Pentan/Ether-Gemisch bei einem Rücklauf-

verhältnis von ca. 10:1 langsam überdestilliert. Die eingeengte Lösung wird nach Kurzweg-Destillation und GC-Analyse des Gehalts an **22** bei der nächsten Reaktion mit Diazopropan mitverwendet. Der hauptsächlich aus **2b** bestehende Rückstand wird in 1 ml Hexan aufgenommen, i. Ölpumpenvak. destilliert und gaschromatographisch abgetrennt. Ausb. pro Ansatz ca. 10–15 mg (ca. 10–14%) **2b**. — Die spektralen Daten entsprechen denen von **2a**. Aus den in Tab. 4 aufgeführten ¹H- und ²H-NMR-Daten kann man den Deuterierungsgrad an C-1 zu 91.0%, an C-3 zu 92.1%, an C-4 zu 91.7% und an C-6 zu 90.7% berechnen. Laut ²H-NMR-Spektrum ist erwartungsgemäß an C-2, -5 und in den CH₃-Gruppen kein Deuterium eingebaut.

Tab. 4. Intensitätsverhältnis der ¹H- und ²H-NMR-Signale von **2a** und **2b** (400 MHz, C₆D₆ bzw. 61.4 MHz, C₆H₁₂, CDCl₃ als Standard)

Protonen-Art	¹ H-NMR (δ)		² H-NMR (δ)
	2a	2b	2b
9-CH ₃	3.015	3.016 (0.86)	—
9-CH ₃	3.014	3.090 (1.28)	—
1-H	0.979	0.093 (1.68)	1.092 (2.10)
2-H	0.986	0.991 (2.80)	—
5-H	1.005	0.973 (3.25)	—
6-H	0.988	0.095 (5.00)	1.000 (5.25)
3-H	0.972	0.084 (5.92)	(6.40)
			1.889
4-H	0.986	0.080 (6.02)	(6.50)

Photolyse von 2a: Die Lösung von ca. 10 mg (0.07 mmol) **2a** in 3 ml Pentan wird in einem mit Triethylamin desaktivierten Quarzgefäß im Rayonet-Reaktor bei 350 nm photolysiert, bis sich gaschromatographisch (20-m-Quarzkapillarsäule, Siliconöl OV 17; 1. **23**, 2. **2a**) kein **2a** mehr nachweisen ließ (ca. 10 h). Die gaschromatographisch gegen Cyclohexan als inneren Standard bestimmte Ausbeute beträgt 50%. Anschließend trennt man das Photolyseprodukt und das Lösungsmittel durch Kurzwegdestillation i. Ölpumpenvak. von höhermolekularen Produkten ab. Die weitere Trennung von **23** vom Lösungsmittel erfolgt gaschromatographisch (1 m, 3% Siliconöl SE 30 auf Chromosorb P). Aus drei Ansätzen isoliert man ca. 10 mg **23**. Die Strukturzuordnung erfolgt durch spektroskopischen Vergleich mit dem Stammsystem¹⁷. — ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.89, 1.10 (2 s, 6H, 3-CH₃), 1.60 (m, 2H, 2-, 4-H), 2.85 (m, 2H, 1-, 5-H), 6.34 (m, 2H, 6-, 7-H).

Thermolyse von 23: a) Die entgaste und mit Argon gesättigte Lösung von ca. 15 mg (0.12 mmol) **23** in ca. 0.5 ml mit LiAlH₄ getrocknetem [D₆]Benzol wird unter Zusatz von Triethylamin (5%) in einem durch Kochen in Triethylamin und Trocknen i. Vak. desaktivierten, abgeschmolzenen NMR-Röhrchen bei 150°C so lange thermolysiert, bis ¹H-NMR-spektroskopisch kein Edukt mehr nachweisbar ist (Halbwertszeit: 35 min). Laut GC- und ¹H-NMR-Analyse sind als Produkte **24**²⁶ und **25a** im Verhältnis 59:41 entstanden. Die Identifizierung der bekannten Produkte erfolgte nach GC-Trennung an Hand ihrer ¹H-NMR-Spektren. — GC, analytisch: 41-m-Glaskapillarsäule, Siliconöl OV 101; 1. **24**, 2. **23**, 3. **25a**. — GC, präparativ: 2 m, 10% Siliconöl OV 17 auf Chromosorb P; 1. **24**, 2. **25a**. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) von **24**: δ = 1.00, 1.07 (2 s, 6H, 4-CH₃), 3.01 (m, 1H, 5-H), 3.63 (m, 1H, 1-H), 5.35 (d, 1H, 3-H), 5.71 (dd, 1H, 2-H), 6.09, 6.45 (2 d, 2H, 6-, 7-H); von **25a**: vgl. Tab. 5.

b) Aliquote Teile der Lösung von ca. 3 mg (0.02 mmol) **23** in 0.5 ml Benzol werden jeweils im abgeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen unter den oben beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen bei

fünf Zeiten zwischen 32 und 230 min im Heißluftthermostaten bei 111.1°C thermolysiert. Das Produktverhältnis ist, wie für Parallelreaktionen erwartet, unabhängig vom Umsatz (zwischen 24 und 83%) und beträgt [24]:[25a] = 1.432 ± 0.020. Aus der Zeitabhängigkeit der Abnahme von [23] berechnet sich die Geschwindigkeitskonstante zu $k = (1.32 \pm 0.01) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und unter Berücksichtigung des Produktverhältnisses $k_{23 \rightarrow 24} = (7.79 \pm 0.07) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k_{23 \rightarrow 25a} = (5.45 \pm 0.06) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Thermolyse von 2a: Die Lösung von ca. 10 mg (0.07 mmol) **2a** in 0.5 ml [D₆]Benzol wird unter den bei der Thermolyse von **23** beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 1 h bei 150°C erhitzt. Die beiden neuen Produkte lassen sich durch ¹H-NMR-spektroskopischen und gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Proben als **25a** und **26a** identifizieren. Das Produktverhältnis beträgt [2a]:[25a]:[26a] = 10:25:65 (¹H-NMR) bzw. 11:25:64 (GC; 41-m-Glaskapillarsäule, Siliconöl OV 101; 1. **25a**, 2. **26a**, 3. **2a**). Das Produktgemisch wird gaschromatographisch getrennt (4 m, 15% Siliconöl OV 17 auf Chromosorb P; 1. **25a**, 2. **26a**, 3. **2a**). Die getrennten Produkte werden anhand ihrer ¹H-NMR-Spektren zusätzlich identifiziert (Tab. 5).

Thermolyse von 2b: Die Lösung von ca. 10 mg (0.07 mmol) **2b** in 0.5 ml [D₆]Benzol wird analog zu der von **2a** 90 min bei 140°C thermolysiert. Die GC- und ¹H-NMR-Analyse der Thermolysemischung zeigt ein Verhältnis von [2b]:[25b + 25c]:[26b] zu 42:19:39 bzw. 39:19:42 an. Das Gemisch wird gaschromatographisch aufgetrennt und die Deuterium-Verteilung in **2b**, (**25b** + **25c**) und **26b** ¹H- und ²H-NMR-spektroskopisch ermittelt (Tab. 5). Im ¹H-NMR-Spektrum von zurückisoliertem **2a** wird gegenüber den in Tab. 4 aufgeführten Werten keine Änderung der Deuterium-Verteilung festgestellt. In einem 2. Versuch thermolysiert man eine NMR-Probe von **2b** in C₆H₁₂ 330 min bei 140°C und ermittelt gaschromatographisch das Verhältnis [2b]:[25b + 25c]:[26b] zu 1:33:66 und ¹H- und ²H-NMR-spektroskopisch die Deuterium-Verteilung direkt im Spektrum des Produktgemisches (Tab. 5).

Tab. 5. Intensitätsverhältnis der ¹H- und ²H-NMR-Signale von **25a**, **25b** (400 MHz, CDCl₃, bzw. 61.4 MHz, C₆H₁₂, CDCl₃ als Standard) und **26a**, **26b** (400 MHz, [D₆]Aceton bzw. CD₃OD)

Protonen-Art	25a	¹ H-NMR (δ)		² H-NMR (δ)
		(25b + 25c)		(25b + 25c)
7-CH ₃	6.000	6.000 ^{a)}	6.000 ^{b)}	(1.00)
1-, 6-H	1.982	0.859	0.910	(5.18)
2-, 5-H	1.950	0.621	0.749	(6.09)
3-, 4-H	1.972	0.781	0.941	(6.46)
	26a		26b	26b
CH(CH ₃) ₂	6.00	6.00 ^{a)}	(1.21)	
CH(CH ₃) ₂	1.38 ^{c)}	0.123	(2.38)	1.00 ^{b)}
4-H	0.95	0.130	(7.14)	
3-, 5-H	3.95	2.133	(7.22)	3.61
2-, 6-H			(7.28)	

^{a)} Aus der Thermolyse bei 140°C, 90 min; Produkte gaschromatographisch getrennt. — ^{b)} Aus der Thermolyse bei 140°C, 330 min; Thermolysemischung. — ^{c)} Das Signal fällt mit dem von H₂O zusammen.

Aus der in Tab. 5 angegebenen Deuterium-Verteilung läßt sich das Verhältnis der Regioisomeren **25c** und **25b** berechnen: [25c]:[25b] = [I(1-, 6-D) + I(3-, 4-D) - I(2-, 5-D)]/[2I(2-,

5-D)] = 0.348 ± 0.007 . Die Deuterium-Verteilung in den Spektren von Cumol zeigt, daß bei der Thermolyse von **2b** innerhalb der NMR-Meßgenauigkeit nur **26b** und nicht 2-(2,3,5,6-Tetradeuterio-phenyl)propan entsteht.

Der kinetische Deuterium-Isotopeneffekt der N_2 -Eliminierung von **2a** und **2b**: Aliquote Teile der genau eingewogenen Lösung von 5 mg **2a** bzw. **2b** (0.03 bzw. 0.03 mmol) und 5 μ l Indan als inneren Standard (St) in 0.5 ml Benzol werden unter den beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen bei 140.0°C thermolysiert. Die in Tab. 6 aufgeführten Produktverhältnisse und Massenbilanzen wurden mit Hilfe der aus den GC-Flächenverhältnissen der Nullproben bestimmten GC-Faktoren $f_i = (G_i F_{St}/F_i G_{St}) \times (M_{St}/M_i)$ (G : Einwage; F : Peakfläche; M : Molmasse) ermittelt: $f_{2a} = 1.098$, $f_{2b} = 1.104$, $f_{26a} = 0.998$.

Tab. 6. Zeitabhängigkeit des Produktverhältnisses bei der Thermolyse von **2a** und **2b** bei 140.0°C

Zeit [s]	Produktverhältnis (%)						Massenbilanz (%) ^{a)}	
	[2a]	[25a]	[26a]	[2b]	[25b + 25c]	[26b]		
0	98.8	0.7	0.5	98.9	0.5	0.6	100	100
1800	64.5	9.9	25.6	66.1	1.6	22.3	97	98
3600	41.9	16.1	42.0	44.7	8.7	36.6	96	97
5400	28.1	19.6	52.2	28.3	4.4	47.3	95	96

^{a)} Massenbilanz = $100 \sum (F_{i, norm})_t / (\sum F_{i, norm})_0$.

CAS-Registry-Nummern

1a: 126949-89-1 / **1b**: 126949-95-9 / **1c**: 126949-99-3 / **2a**: 126950-02-5 / **2b**: 126978-38-9 / **6**: 504-60-9 / **7**: 52745-92-3 / **8a**: 50983-21-6 / **8b**: 33077-54-2 / **9**: 50983-23-8 / **10a**: 126949-84-6 / **10b**: 126949-90-4 / **11** ($R^1 = CH_2OH$, $R^5 = H$): 126949-86-8 / **11** ($R^1 = CH_2OMs$, $R^5 = H$): 126949-87-9 / **11** ($R^1 = CH_2OH$, $R^5 = Me$): 126949-91-5 / **11** ($R^1 = CH_2OMs$, $R^5 = Me$): 126949-92-6 / **11** ($R^1 = CD_2OH$, $R^5 = Me$): 126949-97-1 / **11** ($R^1 = CD_2OMs$, $R^5 = Me$): 126949-98-2 / **11a**: 126949-85-7 / **11a** (dibromodihydro): 126949-88-0 / **11b**: 126949-93-7 / **11b** (dibromodihydro): 126949-94-8 / **11c**: 126949-96-0 / **12a**: 2228-73-1 / **12b**: 126950-10-5 / **12c**: 126950-00-3 / **13a**: 2228-74-2 / **13c**: 126950-01-4 / **14**: 104309-42-4 / **20**: 33225-51-3 / **21**: 126950-04-7 / **22**: 126950-05-8 / **23**: 126950-06-9 / **24**: 78706-70-4 / **25a**: 7557-11-1 / **25b**: 126950-07-0 / **25c**: 126950-08-1 / **26b**: 126950-09-2 / ($Me_2CH=N$)₂: 2684-60-8 / $HC \equiv CH$: 74-86-2 / D_2 : 7782-39-0 / Dewar-Benzol: 5649-95-6 / 1,2-Dideuterio-3-cyclobuten-1,2-dicarbonsäureanhydrid: 126950-03-6

- ¹⁾ ^{1a)} Übersicht: F.-G. Klärner, *Top. Stereochem.* **15** (1984) 1. — ^{1b)} R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81** (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 781.
²⁾ ^{2a)} F.-G. Klärner, V. Glock, *Angew. Chem.* **96** (1984) 78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 73; V. Glock, M. Wette, F.-G. Klärner, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1441. — ^{2b)} F.-G. Klärner, V. Glock, H. Figge, *Chem. Ber.* **119** (1986) 794.
³⁾ R. Grewe, J. Hinrichs, *Chem. Ber.* **97** (1964) 443.
⁴⁾ Übersicht: J. Sauer, *Angew. Chem.* **79** (1967) 76, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 16. — ^{4b)} S. Danishefsky, M. P. Prisybilla, S. Hiner, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2918.
⁵⁾ A. C. Day, M. C. Whiting, *Org. Synth.* **50** (1970) 3; S. D. Andrews, A. C. Day, P. Raymond, M. C. Whiting, *Org. Synth.* **50** (1970) 27.

- ⁶⁾ S. Cacchi, L. Cagliotti, *Synthesis* **1979**, 64; A. Bongini, G. Cainelli, M. Contento, F. Manescalchi, *Synthesis* **1980**, 143.
⁷⁾ J. A. Berson, M. R. Willcott, III, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2751; **88** (1966) 2494.
⁸⁾ E. Pearson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 909.
⁹⁾ Übersicht über photochemisch induzierte (3 + 2)-Cycloversionen: G. Branchi, C. DeMicheli, R. Gandolfi, *Angew. Chem.* **91** (1979) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 721.
¹⁰⁾ Für die N_2 -Eliminierung einiger polycyclischer Azo-Verbindungen (Vorstufen für Semibullvalen- und Dihydrosemibullvalen-Derivate) wurden ebenfalls konzentrierte Prozesse postuliert, an denen 6 Elektronen ($\pi^2s + \sigma^2s + \sigma^2s$) beteiligt sind: R. Askani, T. Hornykiewytsch, W. Schwertfeger, M. Jansen, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2154; R. Askani, T. Hornykiewytsch, K. M. Müller, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5513; R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5140; D. E. Reedich, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3360; **110** (1988) 3697.
¹¹⁾ Die Rechnungen wurden mit einem von W. R. Roth zur Handhabung konjugierter Polyene erweiterten MM2-Kraftfeld durchgeführt. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127.
¹²⁾ G. Erker, *Dissertation*, Bochum 1973; M. J. Goldstein, R. S. Leight, M. S. Lipton, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5717.
¹³⁾ E. E. van Tamelen, D. Carty, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6102.
¹⁴⁾ S. Seltzer, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1861.
¹⁵⁾ G. Koltzenburg, P. G. Fuss, J. Leitich, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3409; W. Hartmann, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3974; **104** (1971) 2864; R. Srinivasan, *Org. Photochem. Synth.* **2** (1976) 36; H. D. Martin, B. Mayer, M. Pütter, H. Höchstelte, *Angew. Chem.* **93** (1981) 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 677.
¹⁶⁾ R. W. Hoffmann, F. Frickel, *Synthesis* **1975**, 444; W. Adam, F. Adamsky, F.-G. Klärner, E.-M. Peters, K. Peters, H. Rebollo, W. Rüngeler, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1848.
¹⁷⁾ Die Umlagerung **23** \rightarrow **24** + **25a** erfolgt analog zu der des Stammsystems: W. R. Roth, F.-G. Klärner, W. Grimme, H. G. Köser, R. Busch, B. Muskulus, R. Breuckmann, B. P. Scholz, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2717.
¹⁸⁾ R. J. Crawford, D. M. Cameron, *Can. J. Chem.* **45** (1967) 691; R. J. Crawford, B. H. Al-Sader, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 3301; N. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6838.
¹⁹⁾ J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, *Serena Software*, 1988.
²⁰⁾ S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., J. Wiley & Sons, New York 1976.
²¹⁾ W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1818.
²²⁾ J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. S. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, New York 1986; W. R. Roth, M. Böhm, H.-W. Lennartz, E. Vogel, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1007; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1379.
²³⁾ W. G. Woods, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 110; K. H. Klump, J. P. Chesick, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 130; W. C. Herndon, L. L. Lowry, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1922.
²⁴⁾ Ausnahmen, bei denen auch in Lösung oder in Matrix Folge-reaktionen durch chemische Aktivierung beobachtet werden, findet man bei der Ringöffnung des Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-Systems^{24a)} und der N_2 -Eliminierung einer Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-on-Vorstufe^{24b)}, ^{24a)} M. C. Flowers, H. M. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8636; E. Farneth, M. B. D'Armour, J. I. Braumann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5546; G. D. Andrews, J. E. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4851, 4853; J. E. Baldwin, N. D. Ghatlia, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3319. — ^{24b)} B. F. LeBlanc, R. S. Sheridan **110** (1988) 7250. Im Fall einer durch chemische Aktivierung verursachten 7,7-Dimethylcycloheptatrien \rightarrow Cumol-Umlagerung hätte man auch die Umlagerung von **25b** und damit konkurrierend zur beobachteten D-Verschiebung zu **26b** eine H-Verschiebung zu dem entsprechenden, in der Seitenkette undeutierten Cumol erwartet.
²⁵⁾ J. E. McMurry, J. H. Husser, *Org. Synth.* **56** (1977) 65.
²⁶⁾ J. E. Baldwin, M. S. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3969; **94** (1972) 1348.

[69/90]