

**Der EPR-spektroskopisch ermittelte *D*-Parameter von
Cyclopentan-1,3-diyl-Triplettdiradikalen als Sonde zur
Bestimmung von elektronischen Effekten in Propargyl- und
Heteropropargylradikalen und geminal substituierten
Donor/Donor- und Akzeptor/Donor-Allylradikalen**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Claudius M. Ortega Schulte
aus
Würzburg

Würzburg, 2003

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation.

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

der mündlichen Prüfung.

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Die Intelligenz ist gekennzeichnet durch die uneingeschränkte Macht, nach beliebigem Gesetz zu zersetzen und nach beliebigem System neu zusammenzusetzen.

Bergson: Schöpferische Entwicklung

Danksagung

An erster Stelle muss ich mich bei meinem Mentor, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Waldemar. Adam, für die Betreuung dieser Arbeit und die wissenschaftliche Freiheit bedanken, die er mir bei der Wahl und der Bearbeitung des Themengebietes ließ.

An dieser Stelle danke ich auch PD Dr. Heiko Ihmels für zahlreiche nützliche Anregungen und Diskussionen in der Minigroup.

Prof. Dr. Bernd Engels möchte ich für die interessanten theoretischen Anregungen und die unbürokratische Hilfe zu meiner Arbeit danken. Auch bei Dr. Mathias Grüne und seine NMR-Spektroskopie-Beratung möchte ich mich bedanken, die immer sehr hilfreich gewesen war.

Für das sorgfältige Korrekturlesen der Arbeit ein herzliches Dankeschön an Dr. Rainer. Bargon und Dr. Christian. Librera.

Ein großer Dank gebührt den Mitgliedern der Minigroup (Photo/ DNA/ SDI). Besonderen Dank möchte ich dem Dr. S. Marquardt für seine stete und freundliche Zusammenarbeit aussprechen, die in der Form und Umfang einfach Beispiellos blieb. Recht herzlich danken möchte ich Dr. Vicente Martí Bartual für seine Diskussionsbereitschaft, durch die er mir so einige Zusammenhänge näher gebracht hatte.

Außerdem sei allen Mitarbeitern des AKA und AKI (vor allem auch Agi Kämpf) für ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima gedankt. Zahlreiche gemeinsame Unternehmungen werden mir in bester Erinnerung bleiben.

Nicht schließen möchte ich jedoch, ohne mich bei meiner Mutter und Schwester für ihre Unterstützung bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Publikationsliste

Beiträge in Fachzeitschriften:

1. W. Adam, C. M. Ortega Schulte, "Spin Delocalization in 1-Heteroallyl Monoradicals as a Measure of the Radical Stabilization by Heterovinyl Substituents Assessed through the EPR-Spectral Zero-Field D Parameter of 1,3-Cyclopentanediyli Triplet Diradicals", *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 4569-4573.
2. W. Adam, C. M. Ortega Schulte, "Spin Delocalization by triple-Bonded Functionalities in Propargyl and Heteropropargyl Radicals, Assessed from the EPR-Spectral D Parameter of 1,3-Cyclopentanediyli Triplet Diradicals", *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1007-1011.
3. W. Adam, C. M. Ortega Schulte, "An Effective Synthesis of α -Cyanoenamines by Peterson Olefination", *Synlett* **2003**, 3, 414-416.
4. W. Adam, C. M. Ortega Schulte, "Captodative Stabilization in Radicals Assessed from the EPR-Spectral D Parameter of 1,3-Cyclopentanediyli Triplet Diradicals", Manuskript in Vorbereitung.

INHALTSVERZEICHNIS

Erläuterungen und Abkürzungen	I
ZUSAMMENFASSUNG	V
SUMMARY	IX
1 Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1 Diradikale	1
1.1.1 Definition von Diradikalen	2
1.1.2 Die Multiplizität von 1,3-Cyclopentandiyl im Grundzustand	3
1.2 EPR-Spektroskopie paramagnetischer Verbindungen	5
1.2.1 Prinzipien der EPR-Spektroskopie ²⁰	6
1.2.2 Elektronenspin-Kernspin-Wechselwirkungen - Die Hyperfeinstruktur	7
1.2.3 Spinpolarisation ²⁵	9
1.2.4 Hyperkonjugation ²⁵	11
1.2.5 EPR-Spektren von Triplett-diradikalen	11
1.2.6 Der D-Parameter in lokalisierten Diradikalen	15
1.3 Generierung lokalisierter Triplett-diradikale	16
1.3.1 Erzeugung von Triplett-diradikalen	16
1.3.2 Synthese von Azoalkanen	18
1.4 Stabilisierung von Radikalen	20
1.4.1 Die Radikalstabilisierungsenergie (RSE)	21
1.4.2 Quantifizierung von Substituenteneinflüssen in Benzylradikalen	21
1.5. Der Captodative Effekt	28
2. Problemstellung	35
3. Ergebnisse	40
3.1 Synthesen	40

3.1.1. Synthese der 1,3-Diketone	40
3.1.2. Darstellung der cyclopentanannelierten Azoalkanen nach der Hünigroute	41
3.1.3. Darstellung des Azocarbaldehyds	42
3.1.4. Synthese der propargyl- und heteropropargylsubstituierten Azoalkane A'10 und A'15	43
3.1.5. Synthese der bromsubstituierten Verbindungen B	44
3.1.5. Synthese der Phosphonate und Phosphinoxide P	45
3.1.6. Synthese der Silane S	47
3.1.7. Synthese der Azoalkanen A mit vinyl- substituierten Brückenköpfen	48
3.2. EPR-Spektroskopie der Triplett-diradikale	51
3.3. Quantenmechanische Berechnung der Spindichten der Radikalfragmente M und M'	54
4. Diskussion	56
4.1. Radikalstabilisierung in Propargyl- und Heteropropargyl- Radikale	56
4.3. Radikalstabilisierung in den geminal disubstituierten Allylradikalen M	62
5. Ausblick	71
6 Experimentalteil	74
6.1 Allgemeine Aspekte, verwendete Geräte und Materialien	74
6.2 Synthesen	76
6.2.1 Synthese der 1,3-Diketone	76
6.2.2 4H-Isopyrazole	81
6.2.3 Synthese des Azoaldehyds und des Azoalkans A6 nach der Hünig-Route	83
6.2.4 Synthese der Propargyl- und Heteropropargyl-substituierten Azoalkanen A'10 und A'15	90
6.2.5 Bromverbindungen B	94
6.2.6 Phosphonate und Phosphinoxide P	97
6.2.7 Silane S	100
6.2.8 Azoalkanen mit vinylyschen substituierten Brückenköpfen A	105
6.3 Generierung der Matrix-isolierten Triplett-diradikale T und T'	131
6.9 Quantenmechanische Rechnungen	133

Literaturverzeichnis	134
STRUKTURMATRIX	139
ANHANG	I

Erläuterungen und Abkürzungen

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom Mai 2000 bis Februar 2003 angefertigt und besteht aus einer Publikationsliste, einem Inhaltsverzeichnis und einer deutsch- sowie eine englischsprachige Zusammenfassung. Auf Grund der generellen Bedeutung für das bessere allgemeine Verständnis sind die Grundlagen der EPR-Spektroskopie von Triplett-diradikalen zusammen mit physikalisch-chemischen Aspekten von Azoalkanen und eine Vorstellung der wichtigsten Radikalskalen in der Einleitung zusammengefasst.

Die Literaturhinweise in dieser Arbeit erfolgen durch hochgestellte Zahlen und sind durchgehend nummeriert. Chemische Verbindungen sind durch fettgedruckte Ziffern und Buchstaben gekennzeichnet, die sich in der Strukturmatrix am Ende der Arbeit wiederfinden. Abbildungen, Tabellen, Schemata und Gleichungen sind in jedem Abschnitt unter Voranstellung seiner Abschnittszahl (z.B. 1-1) nummeriert. Laborjournalinträge im Experimentalteil (Drei-Buchstaben-Kürzel) beziehen sich auf folgenden Namen:

COR	Claudio Ortega Schulte
JPB	Joachim Paul Bialas
LEG	Lena Grünwald

Verwendete Abkürzungen:

abs.	Absolut
Ac	Acetyl
Ac ₂ O	Acetanhydrid
AIBN	α,α' - Azoisobutyronitril
AM1	Austin Model 1
AO	Atomorbital
AUHF	Annihilated Unrestricted Hartree-Fock Methode
<i>B</i>	Magnetfeld
B3LYP	Becke-Lee-Young-Parr Parametrisierung
Bu	Butyl

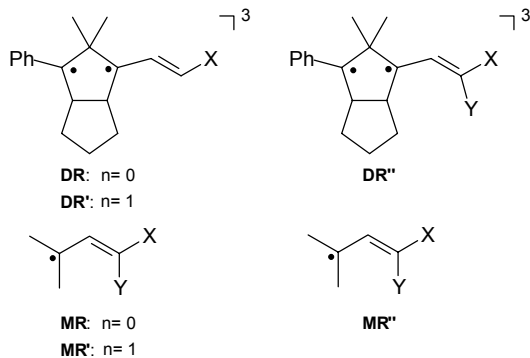
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit
CASSCF	C omplete A ctive S pace S elf- C onsistent F ield
C^{cal}	Berechneter Delokalisierungsparameter
C^{exp}	Experimenteller Delokalisierungsparameter
CI	C onfiguration I nteraction
Cp	Cyclopentadien
<i>D</i>	EPR-Nullfeldaufspaltungsparameter
DBH	2,3- D iazabicyclo[2.2.1]hept-2-en
DC	D ünnschichtchromatographie
DEPT	D istortionless E nhancement P olarization T ransfer
DMSO	D imethylsulfoxid
EA	E lektronenakzeptor
ED	E lektronendonor
EPR	E lektronenparamagnetische R esonanz
Et	E thyl
Ether	Diethylether
<i>g</i>	<i>g</i> -Faktor
G	Gauß
<i>h</i>	Planck'sches Wirkungsquantum
H-COSY	¹ H- C orrelation S pectroscopy
HF	H artree- F ock-Rechnung
HFC	H yperfine- C oupling oder Hyperfein-Kopplung
HMQC	H eteronuclear m ultiple q uantum c oherence
HOMO	H ighest O ccupied M olecular O rbital
HRMS	H igh R esolution M ass S pectroscopy
IC	I nternal C onversion
INADEQUATE	I ncredible n atural a bundance d ouble q uantum t ransfer
IR	I nfrared oder I nfrarot
ISC	I ntersystem C rossing
LDA	L ithium D iisopropylamid
LFER	L inear F ree E nthalpy R ealationship
Lit.	L iteratur
LUMO	L owest U noccupied M olecular O rbital
Me	M ethyl

min	Minute
MO	M olekül o rbital
MTB	M ethyl- t ertiär- b utylether
2-MTHF	2-M ethyl t etra h ydro f uran
NBMO	N icht b indendes M olekül o rbital
NBS	N-B rom s uccinid
NHMDS	N atrium H eax a methyl d isilylazid
NMR	N uclear M agnetic R esonance oder Kernmagnetische Resonanz
OAc	Acetyloxy
OEtAc	Essigsäureethylester
Ph	P henyl
PM3	Modified Intermediate Neglect of Differencial Overlap, P arametrization M ethod 3
ppm	P art p er M illion
Q	McConnell-Konstante
r^2	Korrelationswert
RHF	R estricted H artree- F ock-Methode
RSE	R adical S tabilization E nergy oder Radikalstabilisierungsenergie
Schmp.	S chmelzpunkt
Sdp.	S iedepunkt
SOC	S pin o rbit c oupling
SOMO	S ingly O ccupied M olecular O rbital
STO-3G	S later T ype O rbital angenähert mit 3 G aussians
TBAF	T etra b utyl a mmonium f luorid
TFA	T etra f luor a cetic a cid oder Trifluoeeessigsäure
THF	T etra h ydro f uran
TME	T etra m ethylen e than
TMM	T etra m ethylen m ethan
UHF	U nrestricted H artree- F ock-Methode
UV	U ltraviolett
ZFS	Z ero- F ield S plitting oder EPR-Nullfeldaufspaltung
α, β	Elektronenspin
ΔC	Wechselwirkungsparameter
μ_B	Bohrsches Magneton

μ_0 Permeabilitätskonstante des Vakuums

ZUSAMMENFASSUNG

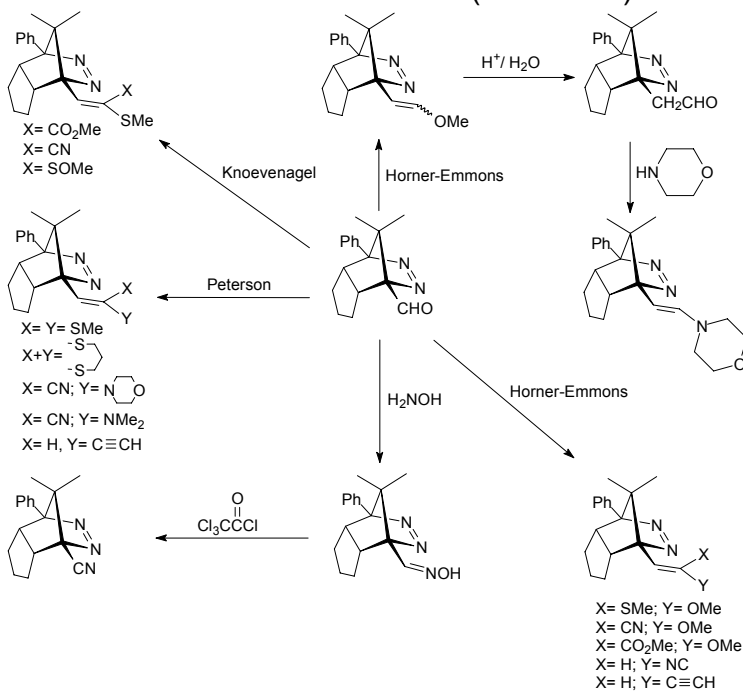
In der vorliegenden Arbeit wurde die Spindelokalisation im Propargylradikal ($X = -C\equiv CH$) im Vergleich mit den Heteropropargylradikalen ($X = CN, -NC$) **MR** bzw. **MR'**, sowie die elektronischen Einflüsse von geminal gebundenen Substituenten [$X, Y = ED$ (Elektronendonator) oder EA (Elektronenakzeptor)] auf die Spinverteilung in Allylradikalen **MR''** untersucht (Abbildung A). Die Spindichte (\square) wurde mit Hilfe des



D-Parameters für die lokalisierten 1,3-Cyclopentandiytriplekt-diradikalen **DR**, **DR'** und **DR''** experimentell bestimmt (EPR-Spektroskopie) und mit den semiempirisch berechneten [PM3(AUHF/CI)-Methode] für die entsprechenden Radikalfragmente **MR**, **MR'** und **MR''**. Die matrixisolierten Triplekt-diradikale **DR**, **DR'** und **DR''** wurden aus den jeweiligen Azoalkanen photolytisch

Abbildung A

generiert. Für die aufwendigen Synthesen der Azoalkanen wurde das formylsubstituierte Azoalkan als Baustein verwendet (Schema A).



Die gute lineare Korrelation (Abbildung B) der *D*-Werte von den direkt gebundenen Triplekt-diradikalen **DR'** mit denen der mit einem Ethenlinker gebundenen Derivate **DR** sagt aus, dass die elektronischen Einflüsse der Substituenten sich in den beiden Reihen gleichartig verhalten. Der Vorteil dieser Korrelation ist die Möglichkeit, den *D*-Wert eines in einer Reihe nicht bekannten Triplekt-diradikalderivates aus der anderen voll-

Scheme A

ständigen Reihe zu extrapolieren. Dies war notwendig für die Bestimmung des *D*-wertes vom isocyanosubstituierten direkt gebundenen Triplekt-diradikal, denn das notwendige Azoalkan war präparativ nicht zugänglich.

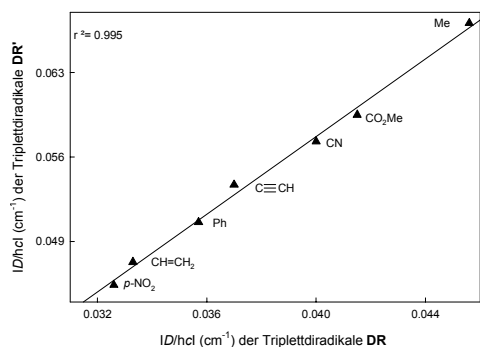


Abbildung C

Wie erwartet, wurde ebenfalls eine exzellente Korrelation der *D*-Werte von den Triplettspesies **DR** und **DR'** mit den entsprechenden Spindichten der Radikalfragmente **MR** bzw. **MR'** erhalten (Abbildung C). Somit werden die elektronischen Effekte der Substituenten zuverlässig wiedergegeben, und die Spindelokalisation kann quantitativ erfasst werden. Aus der Abbildung C ist zu entnehmen, dass die Dreifachbindungssysteme zwischen einer mäßig delokalisierenden Gruppe, wie der Methoxycarbonyl-Gruppe, und einer starken, wie die vinyliche, liegen; die Reihenfolge mit steigender Spindelokalisation ist $-\text{CO}_2\text{Me} < -\text{CN} \approx -\text{NC} < \text{Ph} < \text{CH}=\text{CH}_2$.

Erstmals wurde die Spin-Delokalisationsfähigkeit der Isocyanogruppe studiert, denn derart substituierte Radikale sind schwer zugänglich. Überraschenderweise unterscheiden sich die Heteropropargylderivate kaum voneinander bezüglich ihrer Delokalisationseigenschaften. Sie sind erwartungsgemäß jedoch weniger delokalisiert als das

Tabelle A: Wechselwirkungsparameter (ΔC) der geminal-substituierten Triplett-diradikale **DR''**

X	Y	ΔC
SMe	OMe	- 34
SMe	SOMe	- 22
SMe	SMe	- 22
		- 18
SMe	CO ₂ Me	+ 2
SMe	CN	+ 3
OMe	CN	+42
OMe	CO ₂ Me	+59
CN		+63
CN	NMe ₂	+67

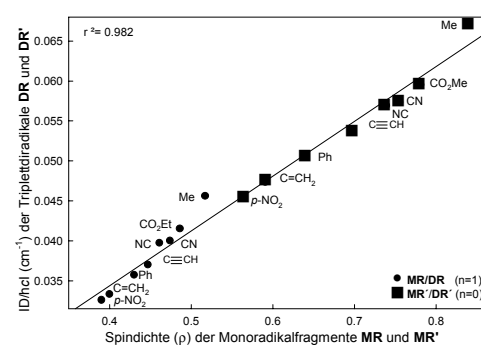


Abbildung D

Propargylradikal. Diese Tatsache stimmt überein mit früheren Ergebnissen von den 1-Azaallylradikalen, die belegen, dass die Elektronegativität des Stickstoffatoms sich ungünstig auf die Spindelokalisation im Vergleich zum Kohlenstoffanalogon auswirkt.

Aufbauend auf früheren Untersuchungen von terminalsubstituierten Alkenyl-Triplett-diradikalen wurden elektronische Wechselwirkungen in geminal substituierten Allylradikalfragmente **MR'** geprüft. Zur Bewertung der Spindelokalisation, die eine geminale X/Y-Kombination [X und Y sind Elektronenakzeptorgruppen (EA) und Elektronendonorguppen (ED)] hervorruft, wurde der Wechselwirkungsparameter (ΔC) definiert, der je nach Wert ein synergetisches ($\Delta C > 0$), additives ($\Delta C = 0$) oder

antagonistisches ($\Delta C < 0$) Verhalten beschreibt. Eine Zusammenstellung der relevanten ΔC -Werte für die untersuchten X/Y-Kombinationen befindet sich in Tabelle A. Die Werte für den Wechselwirkungsparameter (ΔC) in Tabelle A sagen aus, dass die ED/ED-Kombinationen sich destabilisierend auswirken ($\Delta C < 0$), während die EA/ED-Paare eine allgemeine synergetische (captodative) Stabilisierung aufweisen ($\Delta C > 0$). Das Delokalisationsverhalten der untersuchten Substituentenpaare kann aus den Grenzstrukturen der Radikalfragmente verstanden werden. So wurde bei den captodativ wirkenden EA/ED-substituierten Paaren beobachtet, dass die gesteigerte Delokalisation auf zusätzliche Resonanzstrukturen zurückzuführen ist, in denen mittels Elektronentransfer das ungepaarte Elektron auf beide geminalen Substituenten zugleich verteilt ist, wie die mesomeren Grenzstrukturen in Abbildung D exemplarisch für die captodativ am stärksten wechselwirkenden Me_2/CN -Substituenten belegen. Wichtig bei diesem synergetischen Delokalisationsverhalten ist nicht nur, dass die einzelnen EA- und ED-Gruppen zum spintragenden Kohlenstoffatom gut wechselwirken (individuelle Effekte), sondern auch, dass das ungepaarte Elektron gleichzeitig beide funktionellen EA- und ED-Gruppen involviert (captodativer Effekt).

Radikalanionische Grenzstrukturen des Ketyltyps (Abbildung E) scheinen dem Radikal

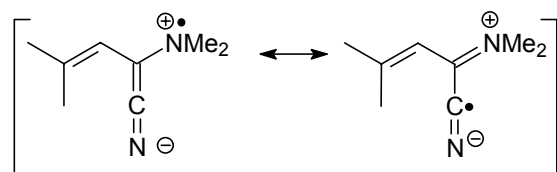


Abbildung D



Abbildung E

eine effektivere Delokalisierung zu verleihen, wie die ΔC -Werte für das $\text{MeO}/\text{CO}_2\text{Me}$ (+59) und MeO/CN -Paar (+42) vermitteln. Bemerkenswert ist das spindelokalierende Verhalten der MeS/EA -Paare. Im Vergleich zu den MeO/EA -Kombinationen, die deutliche synergetischen Kooperationen eingehen können, sind sowohl bei der MeS/CN - als auch der $\text{MeS}/\text{CO}_2\text{Me}$ -Kombination vernachlässigbare Synergien festzustellen ($\Delta C \leq +3$). Die geringen Fähigkeiten des Schwefelatoms, Doppelbindungen einzugehen (Element der dritten Periode), führt dazu, dass captodative mesomere Grenzstrukturen mit CS-Doppelbindungen im Vergleich zu CO-Doppelbindungen kaum beitragen, wie beispielweise in der Abbildung F für die $\text{MeO}/\text{CO}_2\text{Me}$ - und $\text{MeS}/\text{CO}_2\text{Me}$ -Paare

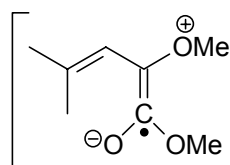


Abbildung F

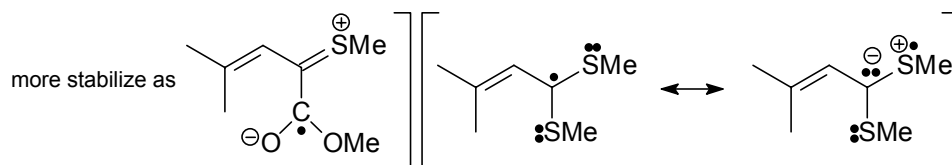


Abbildung G

veranschaulicht ist.

Bei den ED/ED-Systemen kommt es zu einem destabilisierenden Verhalten, da hier bei der Delokalisation beide geminale Substituenten gegeneinander wirken. Während die eine ED-Funktion das benachbarte Radikalzentrum stabilisiert, erfährt die andere eine repulsive Wechselwirkungen mit dem benachbarten anionischen Zentrum (Abbildung G), wodurch ein destabilisiertes Radikal resultiert.

FAZIT:

Die vorliegende Arbeit über die elektronischen Effekte von funktionellen Gruppen erlaubt folgende Schlussfolgerungen:

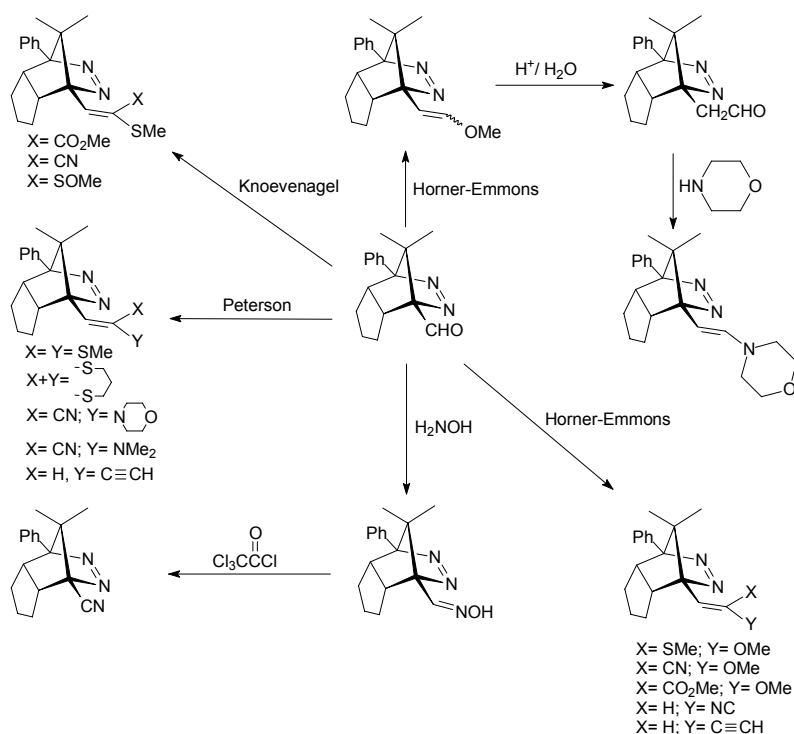
- a) *Das Propargylradikal verfügt über eine geringere Delokalisierungsfähigkeit als das Allylradikal.*
- b) *Die Heteropropargylradikale sind im Vergleich mit Propargylradikale delokalisiert, ein Verhalten, das dem früheren Delokalisationsvermögen der 1-Azaallylradikale entspricht.*
- c) *Der captodative Effekt der einzelnen EA/ED-Kombinationen wird maßgeblich von den zusätzlichen mesomeren Grenzstrukturen geprägt, an denen gleichzeitig beide geminale Gruppen beteiligt sind.*
- d) *Die elektronische Wechselwirkung der Substituenten in der MeO/EA-Kombination ist stark synergetisch (captodativ), jedoch nur additiv im MeS/EA-Paar.*
- e) *Die antagonistischen Wechselwirkungen in den ED/ED-Kombinationen beruhen auf der elektrostatischen Abstoßung des ungepaarten Elektrons mit dem nicht konjugierten Substituenten.*

SUMMARY

In the present Dissertation, the spin delocalization in the propargyl radical **MR** ($X = C \equiv CH$) versus the hetero analogs **MR'** ($X = CN, NC$) was investigated, as well as the electronic influence of geminal substituents ($X, Y = ED, EA$) on the spin distribution in the allylic radicals **MR''** (Figure A). The required spin density (ρ) was experimentally (EPR spectroscopy) determined for the corresponding localized 1,3-cyclopentadienyl triplet diradicals **DR**, **DR'** and **DR''** by means of the D parameter and compared with the semiempirically computed [(PM3(AUHF/C1)-method)] ρ values of the respective radical fragments **MR**, **MR'** and **MR''**. For this purpose, the matrix-isolated triplet diradicals **DR**, **DR'** and **DR''** were generated photo-

Figure A

lytically from the corresponding azoalkanes. For the demanding synthesis of these azoalkanes the formyl substituted azoalkane was used as starting material (Scheme A).



Scheme A

for the acquisition of the D value for the directly bonded isocyanide triplet diradical of the **DR'** series, because the corresponding azoalkane could not be prepared.

The good linear correlation (Figure B) of the D values for the directly bonded triplet diradicals **DR'** with those of the corresponding derivatives **DR**, bonded through an ethylene linker, conveys that the electronic effects of the substituents are equivalent in these two series. The advantage of this correlation is the possibility to extrapolate the D value of a triplet-diradical derivative that is missing in one series from the other complete series. This was necessary

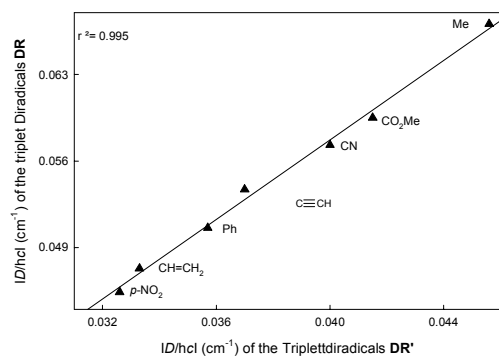


Figure B

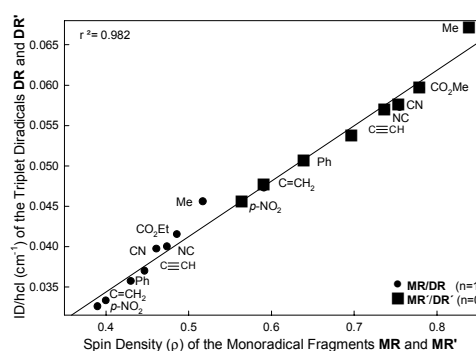


Figure C

As expected, also an excellent correlation of the experimental D values for the **DR** and **DR'** triplet species was obtained with the corresponding computed spin densities of the **MR** and **MR'** radical fragments (Figure C). Consequently, the electronic substituent effects were reliably determined and the spin delocalization quantitatively assessed. Thus, one observes in Figure C that the triply bonded substituents lie all between the relatively moderately delocalizing ester functionality and the strongly delocalizing vinyl group; the order of increasing spin delocalization is $-\text{CO}_2\text{Me} < -\text{CN} \approx -\text{NC} < \text{Ph} < -\text{CH}=\text{CH}_2$.

For the first time, the ability of the isocyanide functionality to delocalize spin has been assessed, since it has been until now difficult to generate such radicals. Surprisingly, the isocyanide- and cyanide-substituted radicals are about equally effective in delocalizing the unpaired electron, but both considerably less efficient than the propargyl radical. This finding matches that of previous results on the 1-aza-substituted allylic radicals, in which the higher electronegativity of the nitrogen affects adversely the

Table A: Interaction parameter (ΔC) for the geminal substituted triplet diradicals **DR''**

X	Y	ΔC
SMe	OMe	- 34
SMe	SOMe	- 22
SMe	SMe	- 22
	$\begin{array}{c} \text{-S} \\ \diagdown \\ \text{-S} \end{array}$	- 18
SMe	CO ₂ Me	+ 2
SMe	CN	+ 3
OMe	CN	+42
OMe	CO ₂ Me	+59
CN	$\begin{array}{c} \text{-N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	+63
CN	NMe ₂	+67

spin delocalization compared to the carbon analog.

Based on previous studies on the terminally monosubstituted alkenyl-type triplet diradicals, the electronic interaction in the geminally substituted allylic radical fragments **MR''** were examined. To evaluate the spin delocalization specific for the geminal X/Y substitution [X and Y are electron-accepting (EA) and electron-donating (ED) substituents], an interaction parameter (ΔC) was defined, which depending on its value may reflect either synergistic ($\Delta C > 0$), additive ($\Delta C = 0$) or antagonistic ($\Delta C < 0$) electronic behavior. A listing of the relevant ΔC values for a variety of X/Y combinations is given in Table A. As is evident in this table, the ΔC values for the ED/ED combinations indicate a destabilizing influence ($\Delta C < 0$) on the

unpaired electron, whereas the EA/ED pairs expectedly express a general synergistic (captodative) stabilization ($\Delta C > 0$).

The delocalizing efficacy of the here examined geminal substituent pairs may be understood in terms of the contributing resonance structures. For the captodative EA/ED-substituted pairs, the increased delocalization is attributed to additional mesomeric structures, in which by means of electron transfer the unpaired electron is distributed simultaneously on both geminal substituents. This captodativity is exemplarily shown in Figure D for the strongest interacting $\text{Me}_2\text{N}/\text{CN}$ pair. Important in this synergistic delocalizing behavior is not only that the individual EA and ED groups interact well with the spin-carrying site (individual effects), but that the unpaired electron is delocalized over both geminal substituents (captodative effect).

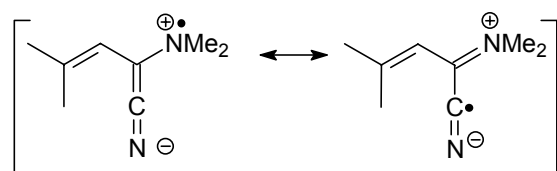


Figure D

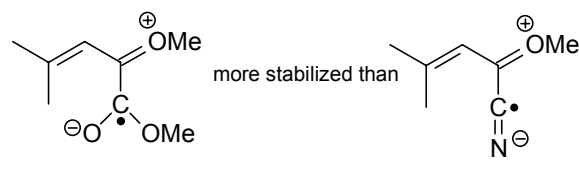


Figure E

Radical-anion structures of the ketyl type (Figure E) appear to delocalize spin particularly well, as the ΔC values for the $\text{MeO}/\text{CO}_2\text{Me}$ (+59) and MeO/CN (+42) pairs indicate. Remarkable is the delocalizing ability of the MeS/EA versus MeO/EA pair: Whereas the MeO/EA combinations display a pronounced synergistic interaction ($\Delta C \geq +42$), the corresponding MeS/EA pairs express essentially additive behavior ($\Delta C \leq +3$). The lower propensity of sulfur to engage in double-bond formation (sulfur belongs to the third period) has as consequence that the captodative structures with CS double bonds contribute less effectively in the spin delocalization compared to CO double bonds, as shown exemplarily for the $\text{MeS}/\text{CO}_2\text{Me}$ versus MeO/CN pairs in Figure F.

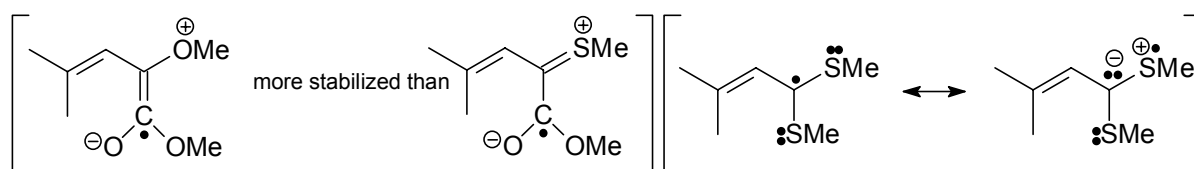


Figure F

Figure G

In the case of the ED/ED systems, an antagonistic effect operates, since here the unpaired electron cannot profit simultaneously from the delocalization of the spin by both geminal substituents.

Whereas one ED group stabilizes the spin by electron donation, the other experiences a repulsive interaction with the incipient negative charge at the radical site, as illustrated exemplarily for the MeS/MeS combination in Figure G.

Conclusions

The present work on the spin-delocalizing ability of the geminal substituents allows to highlight the following general facts:

- a) The propargyl radical possesses a lower ability to delocalize spin than the allylic radical.*
- b) The hetero propargyl radicals are less delocalized than the parent propargyl radical, a behavior that is analogous to the previously established delocalizing efficacy of the 1-aza-substituted allylic radicals.*
- c) The captodative behavior of the EA/ED combination derives primarily from the additional electron-transfer-type mesomeric structures, in which the odd electron is delocalized over both geminal substituents.*
- d) The electronic interaction of the geminal substituents in the MeO/EA combination is strongly synergistic (captodative), but only additive in the MeS/EA pair.*
- e) The antagonistic interaction in the ED/ED combinations derives from the electrostatic repulsion of the unpaired electron with the non-conjugating donor substituent.*

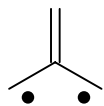
1 Einleitung und Kenntnisstand

Radikalische Prozesse treten in fast allen Bereichen der Chemie in vielfältiger Weise auf. Sie sind daher in den letzten Jahren in zunehmendem Maße zum Gegenstand intensiver Forschung geworden. Im Bereich der Organischen Chemie sind es besonders photochemische Reaktionen, die vielfach über Diradikale oder Radikalpaare als Zwischenstufen verlaufen.^{1,2} Zu den wichtigsten Reaktionen zählen photochemisch induzierte *cis/trans*-Isomerisierung von Doppelbindungen,³ die Norrish-Typ-I⁴ und Typ-II⁵ Reaktionen sowie die Barton-⁶ und Paterno-Büchi-Reaktion.⁷ Bei nahezu allen unimolekularen photochemischen Reaktionen wird davon ausgegangen, daß sie über Diradikale oder Diradikaloide als Intermediate verlaufen.⁸

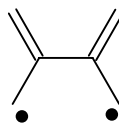
Von Interesse ist aber nicht nur die Tatsache, ob Diradikale als Intermediate auftreten, sondern auch deren Multiplizität, da sie einen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer der Radikalspezies und somit auch auf das chemische Verhalten des Intermediates hat. Während Diradikale mit Singulett-Grundzustand in der Regel sehr kurzlebig sind und deshalb nur durch aufwendige μs -, ns- oder fs-Spektroskopie charakterisiert werden können, zeichnen sich Diradikale mit Triplett-Grundzustand durch ihre Langlebigkeit aus, die im wesentlichen durch den quantenmechanisch verbotenen Intersystem-Crossing-Prozeß (ISC) bedingt wird.

1.1 Diradikale

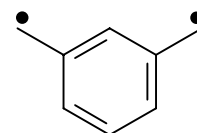
Zu den prominentesten Vertretern der Diradikale zählen Cyclopentan-1,3-diyl,⁹ Trimethylenmethan,¹⁰ Tetramethylenethan (TME) \mathbf{C}^{11} und das *meta*-Xylylen, auch



(TMM)



(TME)



1,3-Benzochinondimethan genannt.¹²

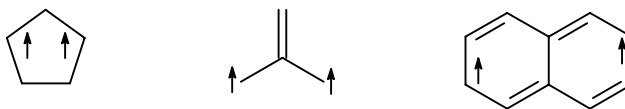
1.1.1 Definition von Diradikalen

Während Radikale als Verbindungen mit einem ungepaarten Elektron definiert werden, ist die Beschreibung von Diradikalen wesentlich aufwendiger. Als Diradikale sind zunächst alle Verbindungen definiert, die zwei ungepaarte Elektronen besitzen. Diese beiden Elektronen besetzen zwei annähernd energetisch entartete nicht-bindenden Orbitale (NBMO's), die in schwacher Wechselwirkung miteinander stehen.¹³ Ist die Wechselwirkung stark genug, kommt es zur Spinpaarung der Elektronen, sodass ein Singulettzustand ausgebildet wird. Wenn andererseits überhaupt keine Wechselwirkung zwischen den beiden Orbitalen besteht, spricht man von einem Doppelradikal. Hier orientieren sich die Elektronenspins völlig unabhängig voneinander, und in den entsprechenden EPR-Spektren sind lediglich Dublett-Spinzustände zu beobachten. In einem Diradikal hingegen werden abhängig von der relativen Orientierung der Spins dieser beiden Elektronen (parallel oder antiparallel zueinander) Singulett- und Triplettzuständen gebildet. Der Energieunterschied zwischen dem tiefsten Singulett- und Triplettzustand in einem Diradikal darf dabei nach Wirz¹⁴ nicht größer als 10 kJ/mol sein, sonst bezeichnet man es als ein Radikalpaar.

Um einen Übergang zwischen beiden Spinzuständen zu ermöglichen, muss daher erst eine Spinumkehr (ISC) stattfinden, die quantenmechanisch verboten und daher wenig wahrscheinlich ist.¹⁵ In den dieser Arbeit zugrunde liegenden Cyclopentan-1,3-diyl-Triplett-diradikalen wird diese Spinumkehr aufgrund des geringen Abstands zwischen den beiden Radikalzentren weitgehend von der Spin-Bahn-Kopplung (SOC) bewirkt.^{13,15} Diese beschreibt in einem vereinfachten Bild die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Elektronenspins und dem durch die Bewegung des Elektrons im jeweiligen Orbital erzeugten Magnetfeld.

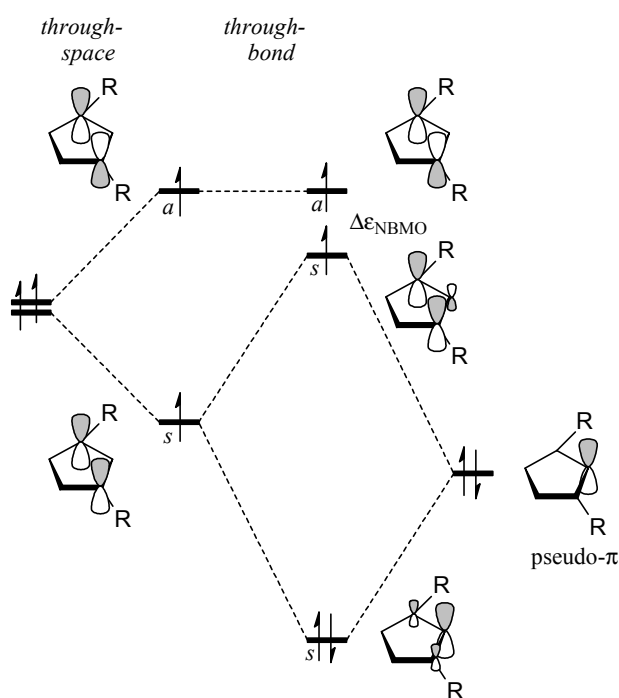
Diradikale lassen sich generell in verschiedene Klassen einteilen. Zunächst unterscheiden sich lokalisierte und delokalisierte Diradikale dadurch, dass bei ersteren die beiden Radikalzentren nicht über π -Bindungen miteinander verbunden sind. Das Cyclopentan-1,3-diyl stellt ein typisches lokalisiertes Diradikal dar. Die Gruppe der delokalisierten Diradikale wiederum kann weiter in konjugierte und kreuzkonjugierte Diradikale mit non-Kekulé-Struktur aufgeteilt werden. Beispiele für

diese beiden Gruppen sind triplettangeregtes Naphthalin (konjugiert) sowie Trimethylenmethan (TMM) und Tetramethylenethan (TME) beide kreuzkonjugiert.



1.1.2 Die Multiplizität von 1,3-Cyclopentandiyl im Grundzustand

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Derivate des lokalisierten 1,3-Cyclopentandiyltriplett-diradikals untersucht werden. Daher soll dieses Diradikal einführend diskutiert werden. Die Multiplizität des diradikalischen Grundzustandes ist neben ihrem Einfluss auf das chemische Verhalten des Diradikals auch für seine EPR-spektroskopische Nachweisbarkeit von grundsätzlicher Bedeutung, da sie das magnetische Verhalten entscheidend prägt. Wie es bei dem lokalisierten Diradikal **A** zur Entstehung der beiden nahezu entarteten NBMO's kommt, ist in Schema 1-1 dargestellt.¹⁶ Ausgehend von zwei Radikalorbitalen werden durch Linearkombination ein symmetrisches (*s*) und ein antisymmetrisches (*a*) Molekülorbital gebildet. Die energetische Aufspaltung dieser beiden Kombinationen (Schema 1-1) wird als



Schema 1-1: Orbital-Wechselwirkungs-Diagramm für die *through-space*- und *through-bond*-Wechselwirkung der nicht-bindenden Molekülorbitale (NBMO) im Diradikal.¹⁶

through-space-Kopplung bezeichnet. Darüber hinaus muss die *through-bond*-Kopplung zwischen dem pseudo- π -Orbital und dem symmetrischen NBMO berücksichtigt werden.^{17,18} Hierdurch wird die symmetrische Kombination energetisch angehoben. Sind beide Wechselwirkungen in etwa gleich stark, so wird der Energieunterschied zwischen den beiden NBMO's ($\Delta\varepsilon_{\text{NBMO}}$) klein und es kommt zur Ausbildung eines Triplett-Grundzustandes, der dreifach entartet ist (T_0, T_-, T_+ ; dies sind die Eigenzustände der Drehimpulsoperatoren). Überwiegt jedoch entweder die *through-space*- oder die *through-bond*-Wechselwirkung, wird $\Delta\varepsilon_{\text{NBMO}}$ groß und der Singulettzustand (S_0) wird energetisch bevorzugt.

Neben diesem quantenmechanischen Ansatz lässt sich besonders für delokalisierte Diradikale die Multiplizität des Grundzustandes relativ einfach voraussagen. Formal müssten auch hier wiederum die Wechselwirkung zwischen den beiden nichtbindenden Molekülorbitalen (Überlappungs- und Austauschintegral) berechnet werden. Als Vereinfachung kann jedoch die von Ovchinnikov¹⁹ aufgestellte Formel (Gl. 1-1) verwendet werden, um den Grundzustand zu ermitteln. Diese Regel ist auf

$$S = \frac{|n^* - n^\circ|}{2} \quad \text{mit } n^* \text{ und } n^\circ: \text{ Anzahl der mit } * \text{ bzw. } \circ \text{ markierten Atome} \quad (1-1)$$

Kohlenwasserstoffe mit planarem π -System anwendbar und besagt folgendes: Ausgehend von einem Radikalzentrum werden den Atomen des π -Systems abwechselnd zwei unterschiedliche Symbole (* und \circ) zugeordnet. Über Gleichung 1-1 kann nun die Gesamtspinquantenzahl S aus der Anzahl der mit unterschiedlichen Symbolen markierten Atome des π -Systems berechnet werden. Für $S = 0$ ergibt sich ein Singulett- und für $S = 1$ ein Triplettgrundzustand. Für Diradikale lässt sich die Regel dahingehend noch weiter vereinfachen, dass immer dann ein Triplett-Grundzustand zu erwarten ist, wenn beide Radikalzentren mit dem gleichen Symbol (* oder \circ) markiert sind. Unterscheiden sich die Symbole an den Radikalzentren, so ist ein Singulett-Grundzustand zu erwarten. Für die restlichen Diradikale ergeben sich die Multiplizitäten in Abbildung 1-1.

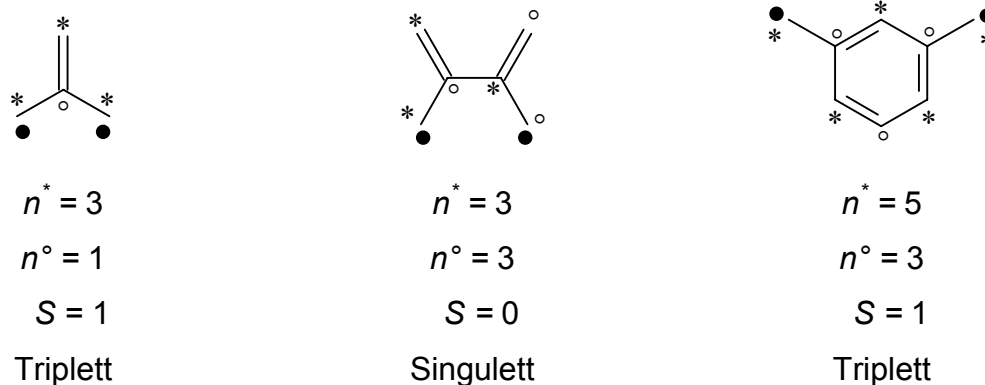


Abbildung 1-1: Vorhersage des Spin-Grundzustandes nach der Ovchinnikov-Regel (Gl. A-1).¹⁹

1.2 EPR-Spektroskopie paramagnetischer Verbindungen

Als gängigste Methode zur Charakterisierung paramagnetischer Verbindungen, d.h. Verbindungen mit ungepaarten Elektronen, hat sich die elektronenparamagnetische Resonanz (EPR) etabliert.²⁰ Prinzipiell basiert die EPR-Spektroskopie auf den gleichen Grundlagen wie die NMR-Spektroskopie, es gibt jedoch einige wesentliche Unterschiede: Während die NMR-Spektroskopie auf Atome mit einem von Null verschiedenen Kernspin beruht, müssen EPR-aktive Verbindungen ungepaarte Elektronen einen von Null verschiedenen Elektronenspin besitzen.

Auch die Meßmethoden zur Aufnahme von EPR und NMR-Spektren unterscheiden sich grundlegend, denn bei der EPR-Spektroskopie wird die Anregungsfrequenz im Mikrowellenbereich konstant gehalten und das anliegende Magnetfeld variiert, während bei der NMR-Spektroskopie gerade umgekehrt das Magnetfeld konstant gehalten und die Anregungsfrequenz verändert wird. Außerdem werden bei einem EPR-Spektrum üblicherweise nicht die Absorptionssignale direkt, sondern die erste Ableitung aufgetragen. Absorptionsmaxima werden somit zu Nulldurchgängen und sind daher besser zu erkennen.

Mit Hilfe der EPR-Spektroskopie erhält man sowohl Aussagen über die Spinmultiplizität (Dublett, Triplet, etc.) des Radikals, wie auch über dessen elektronischen Aufbau (Konformation, Konfiguration, etc.).

1.2.1 Prinzipien der EPR-Spektroskopie²⁰

Paramagnetische Verbindungen besitzen auf Grund ungepaarter Elektronen einen von Null verschiedenen Gesamtelektronenspin S und weisen $2S+1$ entartete Zustände mit den magnetischen Quantenzahlen m_S ($m_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$) auf, die sich bezüglich eines äußeren Magnetfeldes anordnen können (Abbildung 1-2).

$$E_{m_S} = g \mu_B m_S B \quad (1-2)$$

g : g -Wert des Elektrons (≈ 2.0023 für Kohlenstoff-zentrierte Radikale)

μ_B : Bohrsches Magneton = $9.27408 \cdot 10^{-28} \text{ J G}^{-1}$

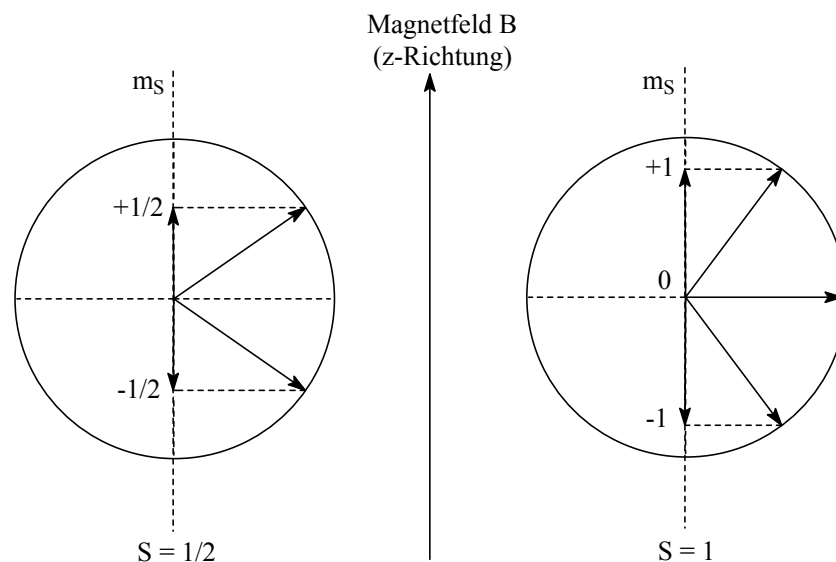


Abbildung. 1-2: Orientierung eines Gesamtelektronenspins bezüglich der Magnetfeldrichtung

Daraus resultieren die durch Gl. 1-2 definierten Energieniveaus (Zeemann-Aufspaltung). Die quantenmechanische Auswahlregel ($\Delta m_S = \pm 1$) für die Energieabsorption führt damit zur Resonanzbedingung (Gl. 1-3) für die erlaubten

$$\Delta E = g_e \mu_B B \quad (1-3)$$

Übergänge. Damit, ist der Energieunterschied zwischen den beiden Zeeman-Niveaus proportional zum Magnetfeld B (Abbildung. 1-3). Durch Variation der

Magnetfeldstärke werden bei der EPR-Spektroskopie gerade dann Übergänge

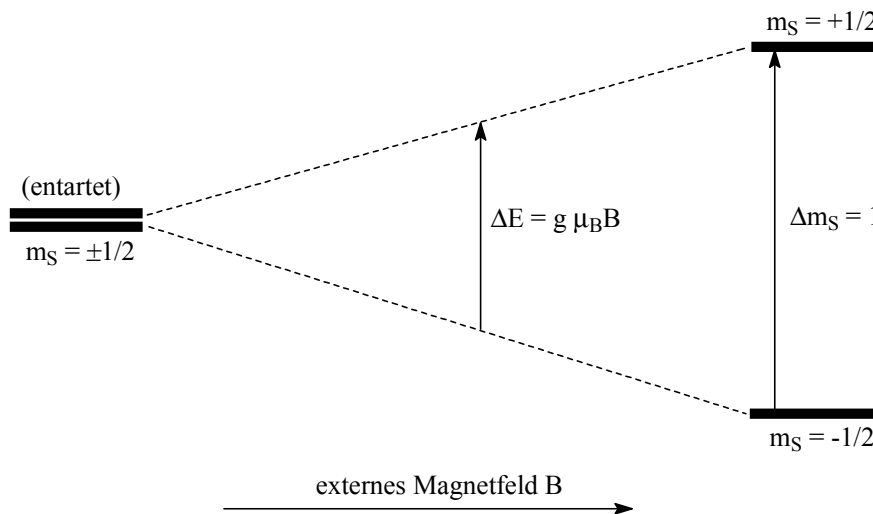


Abbildung. 1-3: Aufspaltung der Spinzustände beim Dublettsystem im externen Magnetfeld B .

zwischen den Zeeman-Niveaus induziert, wenn die durch Gl. 1-3 definierte Energiedifferenz ΔE identisch mit der Energie ($h\nu_0$) der vom EPR-Gerät verwandten Mikrowellenstrahlung ist. Die damit verbundene Energieabsorption wird im EPR-Experiment nachgewiesen. In Kohlenstoff-zentrierten Radikalen unterscheidet sich der g -Wert in Folge innerer Polarisierung geringfügig von dem des freien Elektrons, was zu einer Verschiebung des Resonanzsignals im EPR-Spektrum relativ zum freien Elektron führt (vgl. chemische Verschiebung im NMR). Darüber hinaus weist das EPR-Spektrum eine Hyperfeinstruktur auf, deren Ursache im Folgenden hergeleitet werden soll.

1.2.2 Elektronenspin-Kernspin-Wechselwirkungen - Die Hyperfeinstruktur

Aus den zuvor angestellten Betrachtungen ist zu erwarten, dass ein Monoradikal mit einem ungepaarten Elektron lediglich ein Signal im EPR-Spektrum bei der die Resonanzbedingung (Gl. 1-3) erfüllenden Feldstärke zeigt. Das wirkliche Spektrum zeigt jedoch häufig eine als Hyperfeinstruktur bezeichnete Aufspaltung, die von der Wechselwirkung des Elektronenspins mit benachbarten Kernspins I magnetisch aktiver Atome herrührt. In organischen Verbindungen sind dies hauptsächlich ^1H ($I = 1/2$) und ^{14}N ($I = 1$) Kerne, wohingegen ^{13}C ($I = 1/2$) auf Grund seiner geringen natürlichen Häufigkeit kaum eine Rolle spielt. Die Größe dieser Signalaufspaltung wird analog zur Kopplungskonstante J im NMR als Hyperfeinkopplungskonstante

$a(\text{hfc})$ bezeichnet. Je nach Stellung der koppelnden Wasserstoffatome in α - oder β -Position zum Radikalzentrum bezeichnet man sie mit α - bzw. β -Hyperfeinkopplungskonstante. Sie gibt über die empirisch aufgestellte McConnell-Gleichung (Gl. 1-4)^{21,22} Auskunft über die Spindichte ρ an dem entsprechenden

$$\alpha\text{-Hyperfeinkopplung: } a_{\alpha} = Q_{\alpha} \cdot \rho \quad (1-4a)$$

$$\beta\text{-Hyperfeinkopplung: } a_{\beta} = Q_{\beta} \cdot \rho \quad (1-4b)$$

mit Q_{α} und Q_{β} als empirische McConnell-Konstanten²¹

Radikalzentrum. Wenn der paramagnetische Elektronenzustand mit mehreren N äquivalenten Protonen wechselwirkt, erhält man ein EPR-Spektrum mit $N+1$ Hyperfeinstruktur-Linien, deren Anzahl und Intensität aus dem Pascal'schen Dreieck abgeleitet werden können. So zeigt bereits ein Methylradikal²² (Abbildung 1-4) nicht eine starke, sondern vier Linien im Intensitätsverhältnis 1:3:3:1. Bei komplexeren Verbindungen kann die starke Aufspaltung sogar soweit führen, daß die Signale, besonders bei geringer Radikalkonzentration, kaum noch vom Grundrauschen unterscheidbar sind.

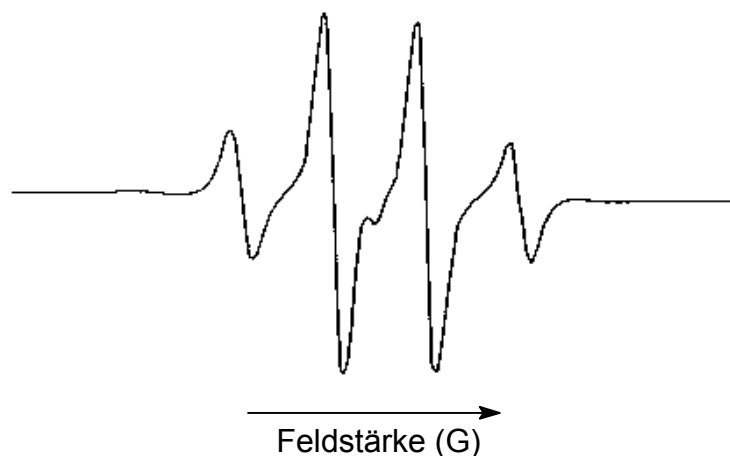


Abbildung. 1-4: EPR-Spektrum des Methylradikals.²³

Wie aus den Gleichungen Gl. 1-4 ersichtlich, ist die Größe der Hyperfeinkopplung proportional der Spindichte ρ am Radikalzentrum und wird durch magnetisch aktive Kerne (z.B. H, N) in seiner Nachbarschaft bewirkt. Um eine derartige Linienaufspaltung zu erhalten, sind Kopplungsmechanismen notwendig, durch die

der meist kohlenstoffzentrierte Elektronenspin auf die Protonen in organischen Verbindungen übertragen wird. Für α -Protonen ist dies die Spinpolarisation,^{24,25} während bei β -Protonen die Hyperkonjugation²⁵ verantwortlich gemacht wird.

1.2.3 Spinpolarisation²⁵

Betrachtet man z.B. das Methylradikal, so befindet sich das ungepaarte Elektron zunächst am Kohlenstoffatom, welches selbst keinen Kernspin aufweist und somit keine Aufspaltung verursachen kann. Hier tritt nun der Mechanismus der indirekten Kopplung durch die CH-Bindung, auch Spinpolarisation der CH-Bindung genannt, auf. Das ungepaarte Elektron mit α -Spin befindet sich im einfachsten Fall in einem p_z -Orbital am Kohlenstoff. Durch dieses Elektron werden die beiden CH-Bindungselektronen, die sich in einem σ -Orbital aufhalten, so polarisiert, dass sich das Elektron mit gleichem Spin (α) bevorzugt in der Nähe des Kohlenstoffatoms aufhält, während sich das Elektron mit entgegengesetztem Spin (β) bevorzugt in der Nähe des Protons konzentriert. Es liegt also die in Abbildung 1-5 gezeigte

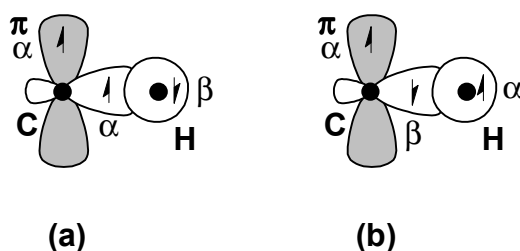


Abbildung. 1-5: Spinpolarisation in CH-Bindungen²⁴; α „up-Spin“ und β „down-Spin“.

Anordnung vor. Bedingt wird die Spinpolarisation durch die Korrelationseigenschaften zweier Elektronen gleichen Spins, die sich in den beiden räumlich überlagernden Orbitalen befinden (Pauli-Prinzip). Weil sich zwei Elektronen mit gleichem Spin dynamisch meiden, ist ihre durchschnittliche Coulomb-Abstoßung geringer, als wenn sie voneinander unterschiedlichen Spin haben. Dadurch wird die in Abbildung 1-5a gezeigte Elektronenkonfiguration energetisch günstiger als die in Abb. 1-5b. Durch den im p_z -Orbital am Kohlenstoff lokalisierten α -Spin wird als Folge der Spinpolarisation auf dem Wasserstoff β -Spin induziert.

Nach einem vergleichbaren Mechanismus, wie hier für σ -Bindungen beschrieben, kommt es auch in π -Bindungen zur Spinpolarisation und damit zur Induktion von Spindichte an Positionen des π -Systems, wo nach der Hückel-Theorie Knotenebenen

vorliegen. Ein einfaches Beispiel stellt das Allylradikal dar. Wie aus Abbildung 1-6 hervorgeht, befindet sich im SOMO (NBMO) des Allylradikals an Position 2 ein

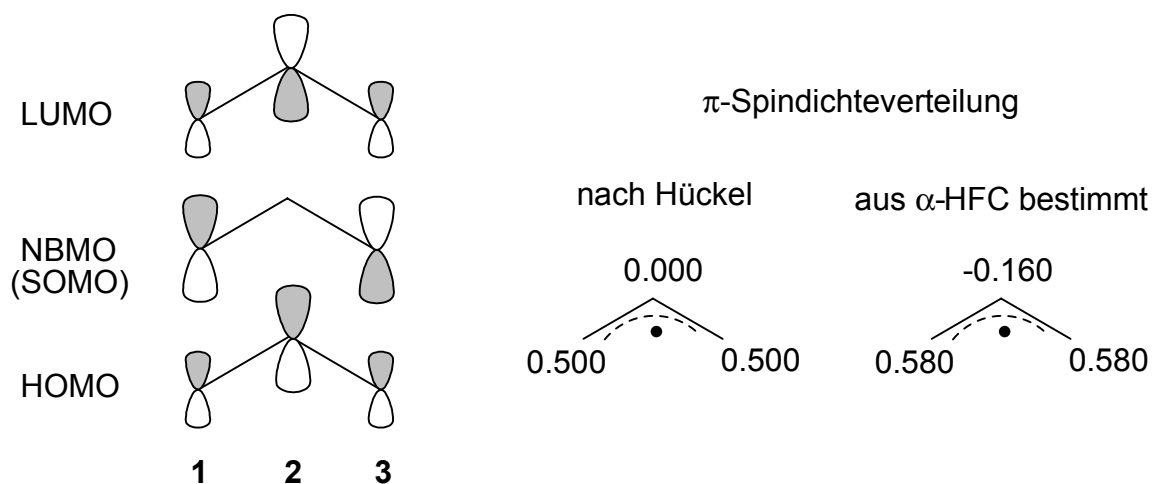


Abbildung 1-6: Grenzorbitale und Spindichteverteilung im Allylradikal²⁶

Knoten. Es sollte also keine α -H-Kopplung zum Proton an C-2 zu beobachten sein, da der Spin je zur Hälfte auf den Positionen 1 und 3 lokalisiert ist. Das EPR-Spektrum zeigt jedoch neben den Hyperfeinkopplungen der äußeren vier Wasserstoffe auch eine Kopplung des Wasserstoffs an C-2.²⁶ Die dafür notwendige Spindichte an der C-2 Position wird folgendermaßen induziert: Durch die α -Spindichte an C-1- und C-3 wird das Elektronenpaar im HOMO so polarisiert, dass sich das eine α -Elektron wiederum bevorzugt an den Positionen 1 und 3, das andere β -Elektron jedoch bevorzugt an Position 2 aufhält. Es resultiert für die beiden äußeren Positionen eine gegenüber der einfachen Hückel-Betrachtung erhöhte α -Spindichte, während auf der Position 2 β -Spindichte induziert wird. Diese β -Spindichte kann ihrerseits wieder mit dem an Position 2 gebundenen Wasserstoffatom über Spinpolarisation der σ -Bindung in Wechselwirkung treten. Ähnlich wie im Allylradikal verhält es sich auch im Benzyl- und Cumylradikal, und die Spinpolarisation bewirkt das Auftreten von β -Spindichte in den *ipso*- und *meta*-Positionen dieser Systeme, die sich nach Hückel eigentlich in Knotenebenen befinden.

1.2.4 Hyperkonjugation²⁵

Neben der Spinpolarisation kann ein EPR-Signal auch durch die Hyperkonjugation mit einem benachbarten Proton (β -Proton) aufgespalten werden.²⁵ So wird das EPR-Signal eines Ethylradikals nicht nur durch die zwei Protonen der Methylengruppe, sondern zusätzlich durch die drei Protonen der Methylgruppe aufgespalten (Abbildung. 1-7). Die Stärke dieser Hyperkonjugation ist dabei von der Anordnung des Radikalorbitals und der in Wechselwirkung tretenden

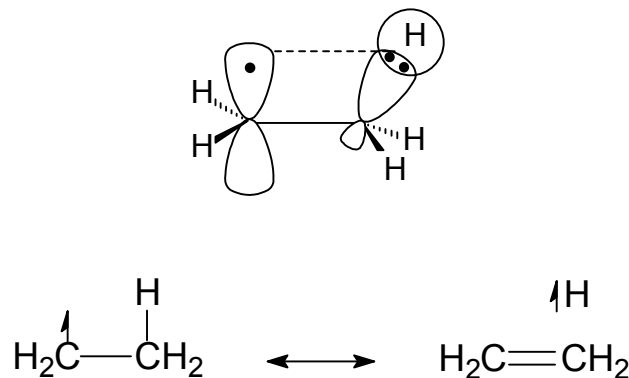


Abbildung. 1-7: Spindichteübertragung durch Hyperkonjugation

CH-Bindung abhängig.²⁵ Für eine frei drehbare Methylengruppe ist die resultierende β -Hyperfeinkopplungskonstante (a_β) wiederum proportional zur Spindichte ρ am Radikalzentrum (Gl. 1-4b).

1.2.5 EPR-Spektren von Triplett-diradikalen

Ebenso wie Monoradikale lassen sich auch Triplett-diradikale aufgrund ihrer paramagnetischen Eigenschaft durch die EPR-Spektroskopie detektieren, wobei die Matrixisolation der Probe bei kryogenen Temperaturen (4-77 K) nötig ist.

Wie in Abschnitt 1.2.2 gezeigt erhält man für ein Monoradikal auf Grund der Dublett-Multiplizität im EPR nur ein Signal, welches lediglich durch die Hyperfeinkopplung des Elektronenspins mit dem Kernspin aufgespalten wird. Im Gegensatz dazu sind die Verhältnisse in einem Diradikal mit Triplett-Multiplizität wesentlich komplizierter.

Jedes ungepaarte Elektron besitzt auf Grund seines Spins ein magnetisches Dipolmoment, das ein ortsabhängiges, magnetisches Feld erzeugt. Im Fall eines Triplett-diradikals befindet sich nun ein weiteres ungepaartes Elektron in diesem Feld, welches ebenfalls ein magnetisches Feld erzeugt. Als Folge kommt es zur

Wechselwirkung zwischen den beiden Dipolmomenten der ungepaarten Elektronen.²⁰

Die Folge dieser Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist, dass die Entartung der drei Spin-Zustände T_0 , T_- und T_+ selbst bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes aufgehoben wird (Abbildung. 1-8). Diese Nicht-Entartung der Tripletzustände wird

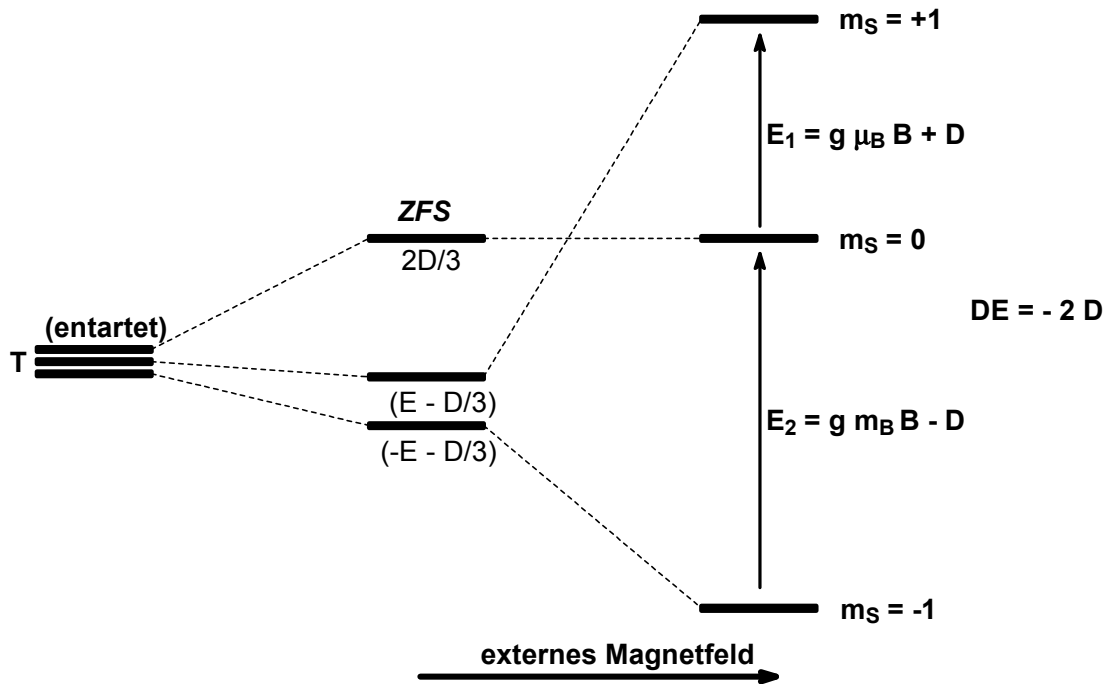


Abbildung. 1-8: Aufspaltung der Spinzustände im Magnetfeld B für ein Triplettsystem.

als Nullfeldaufspaltung (zero-field splitting, ZFS) bezeichnet. Mit Hilfe der quantenmechanischen Herleitung auf Basis der Störungstheorie (perturbation theory) wird die Nullfeldaufspaltung durch die beiden Parameter D und E beschrieben,²⁷ die als Erwartungswerte der beiden Operatoren \hat{D} und \hat{E} (Gleichungen 1-5 und 1-6)

$$\hat{D} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{3g^2 \mu_B^2 (r_{1,2}^2 - 3z_{1,2}^2)}{4r_{1,2}^5} \quad (1-5)$$

$$\hat{E} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{3g^2 \mu_B^2 (y_{1,2}^2 - x_{1,2}^2)}{4r_{1,2}^5} \quad (1-6)$$

berechnet werden können. Beide Gleichungen zeigen, dass die Spinerwartungswerte der beiden Operatoren, die Parameter D und E , von der räumlichen Verteilung der

Elektronen abhängig sind. Damit lassen sich folgende von der Symmetrie des Diradikals bestimmte Aussagen treffen:^{20a}

axiale Symmetrie (z.B. D_{4h} , D_3): $D \neq 0$, $E = 0$

Symmetrie niedriger als axial: $D \neq 0$, $E \neq 0$

Den Aussagen über den E -Parameter liegen folgende Überlegungen zugrunde: Die x^2 - und y^2 -Terme in Gl. 1-6 werden bei Systemen mit hoher Symmetrie (mindestens dreizählige Drehachse C_3) identisch und heben sich auf. Daraus folgt, dass der E -Parameter gleich Null wird. Da der E -Parameter also in hohem Maße von der Symmetrie des Diradikals abhängt, wird er gemeinhin auch als Symmetrieparameter bezeichnet. Er ist jedoch auch stark vom Abstand ($\sim r^{-5}$) zwischen den beiden wechselwirkenden Radikalzentren abhängig. Für große Abstände, zum Beispiel für das in dieser Arbeit untersuchte Cyclopentan-1,3-diyl-Triplettdiradikal ($r = 238$ pm), geht E also ebenfalls sehr schnell gegen Null.²⁷

Aber auch der D -Parameter lässt sich für lokalisierte Diradikale unter der Annahme zweier Punktladungen mit dem Abstand r vereinfachen. Mit $z \approx r$ folgt aus Gl. 1-5, dass D proportional zu r^{-3} ist (Gl. 1-7).²⁵ Aus dieser Gl. 1-7 leitet sich dann

$$D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{3g^2 \mu_B^2}{2r_{1,2}^3} \quad (1-7)$$

auch die Bezeichnung von D als dem der E -Parameter wesentlich empfindlicher auf eine Abstandsänderung zwischen den beiden Radikalzentren reagiert (Abnahme mit r^5 versus r^3).

Das Auftreten der Nullfeldaufspaltung (Nicht-Entartung) für die Tripletzustände hat Auswirkungen auf die Struktur der EPR-Spektren von Diradikalen. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes kommt es, zusätzlich zur Nullfeldaufspaltung im Triplettdiradikal zur Zeeman-Aufspaltung der ($m_S = \pm 1$)-Spin-Zustände. Entsprechend der Auswahlregel, $\Delta m_S = 1$, für die Energieabsorption sind folglich zwei Übergänge erlaubt (Abb. 1-8),²³ die durch die Energien E_1 ($m_S 0 \rightarrow +1$) und E_2 ($m_S -1 \rightarrow 0$) gekennzeichnet sind. Die Energiedifferenz dieser beiden Übergänge E_1 und E_2 ist dabei gerade das Doppelte der ZFS ($\Delta E = 2 |D|$). Da EPR-Spektren bei konstanter Mikrowellen-Leistung gemessen werden und das äußere Magnetfeld variiert wird,

treten die beiden Resonanzen (Z-Signale) bei verschiedenen Magnetfeldern B_1 und B_2 auf (Abb. 1-9), wobei die Differenz ($B_1 - B_2$) gerade $2 D'$ (in Gauß) ergibt.

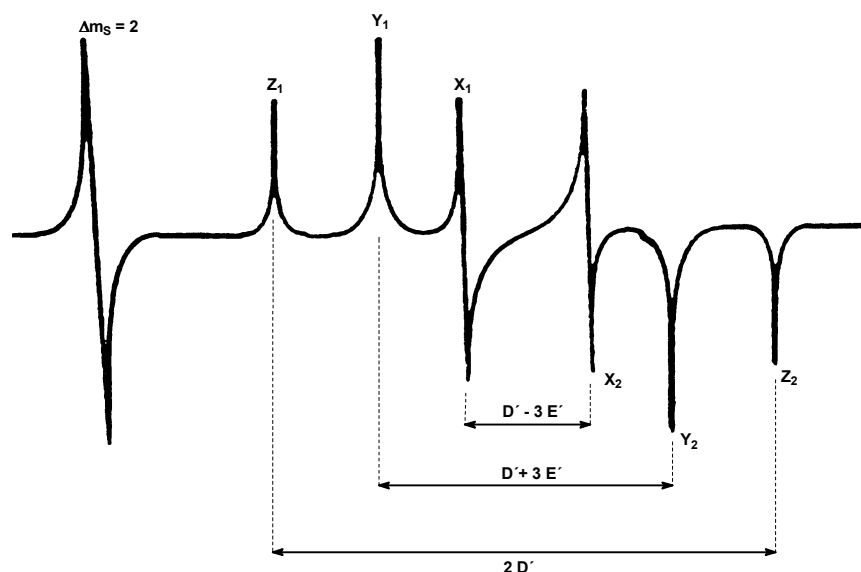


Abbildung. 1-9: Triplet-EPR-Spektrum (Schematische Auftragung der ersten Ableitung).

Den D -Parameter, der gewöhnlich in cm^{-1} angegeben wird, erhält man aus D' über Gl. 1-8. Die bisher gemachten Aussagen gelten jedoch nur dann, wenn sich

$$|D/hc| = |D'| \cdot (9.347942 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{G}) \quad (1-8)$$

alle Diradikale gleich bezüglich einer Hauptachse ausrichten (d.h. die Moleküle orientiert sind). Wie aus Gleichungen 1-5 und 1-6 folgt, sind die beiden Parameter D und E anisotrop. Ihr Beitrag zur Aufspaltung ist abhängig von der Orientierung des Spinsystems²⁵ im Magnetfeld. Es resultieren dann zusätzliche Signale (X- und Y-Signale in Abb. 1-9). Analog zur Differenz zwischen den beiden Z-Signalen $g(2 D')$ sind die Differenzen zwischen den X-Signalen gleich $D' - 3 E'$ und den Y-Signalen gleich $D' + 3 E'$.

In vielen Diradikalen, z.B. dem hier zugrunde liegenden Cyclopentan-1,3-diyli-Triplettdiradikal, ist der Abstand zwischen den beiden Radikalzentren so groß ($d = 238 \text{ pm}$), dass der E -Parameter gegen Null geht und die X- und Y-Signale zusammenfallen. Es werden daher im EPR für das 1,3-Cyclopentan-

diyltriplett-diradikal nur vier Signale beobachtet, die den ($\Delta m_S = 1$)-Übergängen zugeordnet werden können.

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Signalen erscheint in einem EPR-Spektrum eines Hochspinsystems das sogenannte Halbfeldsignal als weiteres charakteristisches Signal. Es resultiert aus dem quantenmechanisch verbotenen ($\Delta m_S = 2$)-Übergang ($m_S = -1 \rightarrow +1$). Die Energie dieses Übergangs entspricht der Zeeman-Aufspaltung der ($m_S = \pm 1$)-Zustände. Dessen Auftreten ist ein eindeutiges Charakteristikum für das Vorliegen eines Hochspinzustandes (Triplett oder höher), da nur hier ein solcher verbotener Übergang möglich ist.²²

1.2.6 Der D -Parameter in lokalisierten Diradikalen

Im Folgenden sollen nur noch die lokalisierten 1,3-Cyclopentandiyltriplett-diradikale betrachtet werden, die in 1- und 3-Position arylsubstituiert sind. Für diese Systeme, bei denen beide Radikalzentren nicht über π -Bindungen miteinander verbunden sind, wurde durch quantenmechanische Herleitungen gezeigt, dass der auf der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung beruhende D -Parameter im wesentlichen auf die Wechselwirkung zwischen den beiden radikalischen Zentren A und B im Fünfring reduziert werden kann (Abb. 1-10).²⁸ Das Diradikal sollte vereinfacht als Kombination aus zwei räumlich fixierten, monoradikalischen Untereinheiten angesehen werden können.

Es ergibt sich, dass der D -Parameter direkt proportional zu den Spindichten ρ_A und ρ_B und zum Abstand d_{AB} zwischen den beiden Radikalzentren A und B ist (Gl. 1-9).

$$D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{3g^2 \mu_B^2}{4} \frac{\rho_A \rho_B}{d_{AB}^3} = \text{const} \frac{\rho_A \rho_B}{d_{AB}^3} \quad (1-9)$$

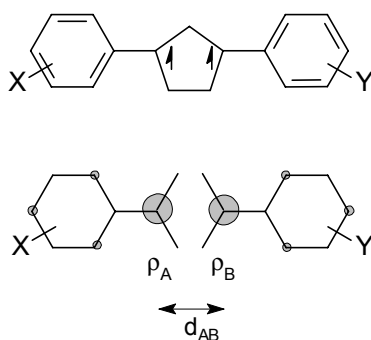


Abbildung 1-10: Das 1,3-diarylsubstituierte Cyclopentan-1,3-diyl-Triplett-diradikal als die Kombination zweier monoradikalischer Untereinheiten.

Der D -Parameter stellt damit für den Fall, dass der Abstand d_{AB} zwischen den Radikalzentren konstant ist, ein empfindliches Maß für die Spindichte an den Radikalzentren dar.^{28,29} Darüber hinaus ist der D -Parameter dann eine gute Sonde für den Interspinabstand³⁰, wenn die Spindichten ρ_A und ρ_B konstant gehalten werden. Für diesen Fall ist der D -Parameter proportional zu d^{-3} .

1.3 Generierung lokalisierter Triplett-diradikale

Nachdem in den vorherigen Abschnitten Diradikale definiert und ihre EPR-spektroskopische Charakterisierung eingehend erläutert wurden, soll nun auf die Erzeugung von Radikalen eingegangen werden.

1.3.1 Erzeugung von Triplett-diradikalen

Zur Erzeugung von Hochspinsystemen stehen prinzipiell verschiedene Möglichkeiten zur Auswahl. Die wichtigste Methode stellt die Photolyse matrixisolierter Vorstufen dar, die besonders effizient durch photochemische Stickstoffabspaltung gelingt.^{9,31} Als Vorstufen werden dazu Diazoverbindungen (Erzeugung von Carbenen) oder cyclische Azoalkane (Erzeugung der entsprechenden 1,n-Diradikale) benötigt. Die Bildung der substituierten Cyclopentan-1,3-diyl-Triplett-diradikale, die dieser Arbeit zugrunde liegen, erfolgte durch Photolyse der entsprechenden substituierten Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ene (DBH). Der Mechanismus der einzelnen Abspaltungswege (direkt und triplettensensibilisiert) wurde bereits eingehend untersucht^{31,32} und soll daher nur kurz erklärt werden (Schema 1-2).

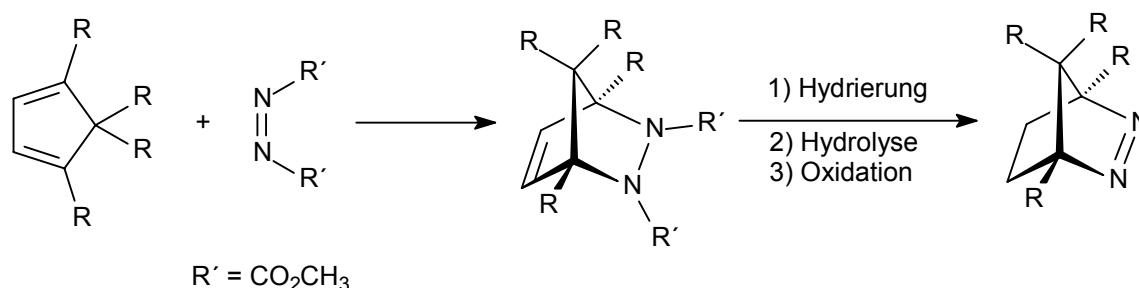
Der Azochromophor dieser Azoalkane zeigt im Bereich von 350-370 nm eine schwache (n,π^*)-Absorption,³¹ die sich zur photochemischen Stickstoffabspaltung ausnutzen lässt. Die Stickstoffabspaltung erfolgt bei diesen Systemen stufenweise, wobei sich zunächst aus dem angeregten Azoalkan ($[^1n, \pi^*]$ oder $[^3n, \pi^*]$) durch α -CN-Bindungsbruch ein $^1D'$ - bzw. $^3D'$ -Diazenyldiradikal bildet. Dieses kann unter Stickstoffabspaltung in das Cyclopentan-1,3-diyl-Diradikal ($^1D_{\pi\pi}$ bzw. $^3D_{\pi\pi}$) übergehen (Schema1-2).

Der triplettangeregte Zustand $[^3n, \pi^*]$ des Azoalkans kann durch triplettensensibilisierte Photolyse (z.B. mit Benzophenon) erreicht werden. Darüber hinaus zeigen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen, dass speziell die an der

photochemische Anregung des Azoalkans über den $[^1n, \pi^*]$ -Zustand das Triplett-diradikal ($^3D_{\pi\pi}$) effektiv gebildet werden. Problematisch wird die Generierung der Diradikale jedoch für den Fall, dass auf Grund ihrer geringen Persistenz tiefe Matrixtemperaturen notwendig sind. Somit wird die für den Prozess der Stickstoffabspaltung notwendige Energie nicht mehr aufgebracht und die Photolyse findet nicht mehr statt.

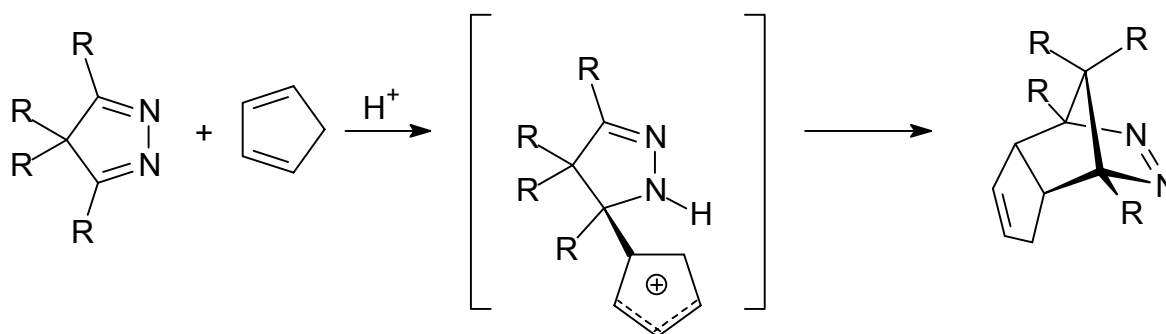
1.3.2 Synthese von Azoalkanen

Für die Synthese von brückenkopfsubstituierten DBH-Derivaten, die als Ausgangsverbindungen zur Generierung der Cyclopentan-1,3-diyd-Triplett-diradikale dienen, sind in der Literatur verschiedene Wege beschrieben. Die am häufigsten verwandte Route zur Azoalkansynthese stellt die Diels-Alder-Reaktion von Azodienophilen an Diene (Criegee-Synthese, Schema 1-3) dar.³³ Als Azodienophile dienen für diese



Schema 1-3: Criegee-Synthese von DBH-Derivaten.³³

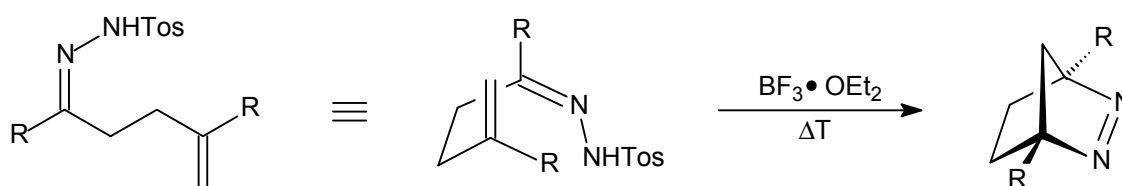
Synthese Azodicarbonsäureester und Triazolin-3,5-dion. Durch Hydrierung mit anschließender oxidativer Hydrolyse gelangt man vom primären Cycloadditionsprodukt zum Azoalkan. Jedoch sind gerade diese Schritte problematisch, wenn empfindliche funktionelle Gruppen im Molekül vorhanden sind. Als Alternative zu dieser Methode bietet sich die Diels-Alder-Reaktion von 4*H*-Pyrazolen mit Dienophilen an (Arnold/Hünig-Synthese, Schema 1-4).^{34,35} Jedoch



Schema 1-4: Arnold/Hünig-Synthese von DBH-Derivaten.^{34,35}

gelingt diese Reaktion nur mit hochreaktiven Dienen³⁶ wie Cyclopentadien oder Triazolindindionen. Hünig *et al.*³⁴ haben gezeigt, dass diese Cycloaddition unter Säurekatalyse oder hohem Druck auch mit gespannten, elektronenreichen Dienophilen durchführbar ist. Die Reaktivität des Dienophils sinkt dabei in der Reihenfolge Cyclopentadien, Norbornen, Norbornadien und Cyclopenten.³⁷ Die Reaktivität der 4*H*-Pyrazole ist bei dieser Synthese abhängig von dem sterischen Anspruch der Brückenkopfsubstituenten R. Die größte Reaktivität weist das unsubstituierte System (R = H) auf, gefolgt von Methyl- und Phenylresten. Wie experimentelle Daten zeigen, handelt es sich bei der Cycloaddition sehr wahrscheinlich um einen stufenweisen Prozess, in dem das 4*H*-Pyrazol das elektronenarme Dien darstellt, das mit der elektronenreichen Dienophilkomponente reagiert (Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf).³⁴

Als dritte Methode sei noch die Cyclisierung von Tosylhydrazonen unter Lewisäure-Katalyse genannt (Wilson-Route, Schema 1-5).^{38,39} Für diese Cyclisierung wird



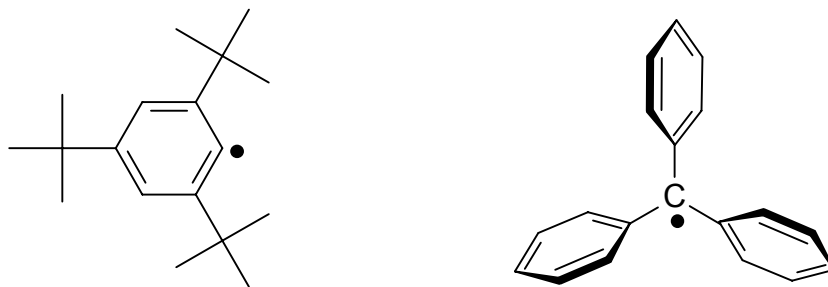
Schema 1-5: Wilson-Synthese von DBH-Derivaten.^{38,39}

jedoch eine thermische Aktivierung benötigt, wodurch sie für thermolabile Produkte nicht praktikabel ist. Abgesehen von Ausnahmefällen stellt die Wilson-Synthese die praktikabelste Methode dar, um brückenkopfsubstituierten DBH-Derivate zu synthetisieren, die an der Methanobrücke keine Substituenten tragen.

1.4 Stabilisierung von Radikalen^{40,41}

Die Radikalstabilisierung kann sehr unterschiedliche Ursachen haben, wobei zwischen der kinetischen und der thermodynamischen Stabilisierung unterschieden wird.

Eine kinetische Stabilisierung liegt dann vor, wenn die Paarung zweier Radikalzentren in Folge sterische Abschirmung beispielsweise durch *tert.*-Butyl- oder Phenylgruppen behindert wird (persistente Radikale, $\tau_{1/2} > 10^{-3}$ s). Das wohl bekannteste Beispiel



für eine kinetische Stabilisierung ist das Triphenylmethylradikal. Hier ist auf Grund der propellerartigen Anordnung der drei Phenylringe eine Dimerisierung sterisch gehindert.

Weiterhin können Radikale auch thermodynamisch stabilisiert sein. Diese thermodynamische Stabilisierung wird zum einen durch die Natur des Atoms bestimmt, an welchem das ungepaarte Elektron zentriert ist. Zum anderen kann das Radikal durch Delokalisierung des ungepaarten Elektrons von diesem Zentrum thermodynamisch stabilisiert werden. Diese Delokalisation wird durch stark konjugierende Substituenten bewirkt. Anders ausgedrückt heißt das, dass im Fall der thermodynamischen Stabilisierung durch Substituenten die Gesamtenergie des Radikalsystems im Vergleich zum unsubstituierten System abgesenkt wird. Unterschieden wird hinsichtlich der Halbwertszeiten der Radikale ($\tau_{1/2}$) zwischen thermodynamisch stabilisierten ($\tau_{1/2} > 10^{-3}$ s) und thermodynamisch nicht-stabilisierten Radikalen ($\tau_{1/2} < 10^{-3}$ s).⁴⁰

Bei den hier untersuchten diaryl-1,3-substituierten Cyclopentandiyl Triplett-diradikalen beruht die Stabilisierung hauptsächlich auf der π -Konjugation zwischen dem planaren (sp^2 -hybridisierten) Radikalzentrum und dem jeweiligen Substituenten. Dieses stellt zugleich die wichtigste und auch effektivste Möglichkeit der Spindelokalisation dar.

Eine zum Teil weit weniger effektive Möglichkeit ist die Wechselwirkung des Radikalzentrums mit α -CH-Bindungen (Hyperkonjugation) oder freien α -Elektronenpaaren.

1.4.1 Die Radikalstabilisierungsenergie (RSE)

Ein Maß für die thermodynamische Stabilisierung durch π -Konjugation ist die Radikalstabilisierungsenergie (RSE),^{42,43} die beispielweise für das Cumylradikal aus der Rotationsbarriere der terminalen Isopropyliden-Gruppe bezüglich der CC-Bindung abschätzbar ist (Abbildung 1-11). Die RSE kann aus der Differenz

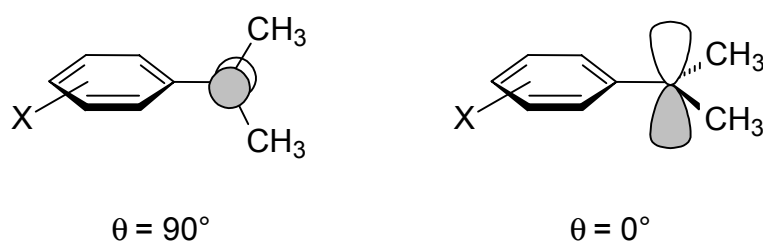


Abbildung 1-11: Modell zur quantenmechanischen Berechnung der Radikalstabilisierungsenergie (RSE).

zwischen den Bildungsenergien von vollständig entkoppelten ($\theta = 90^\circ$) und vollständig konjugierten Konformationen ($\theta = 0^\circ$) gemäß Gl. 1-10 berechnet werden.⁴²

$$\text{RSE} = \Delta H_f(90^\circ) - \Delta H_f(0^\circ) \quad (1-10)$$

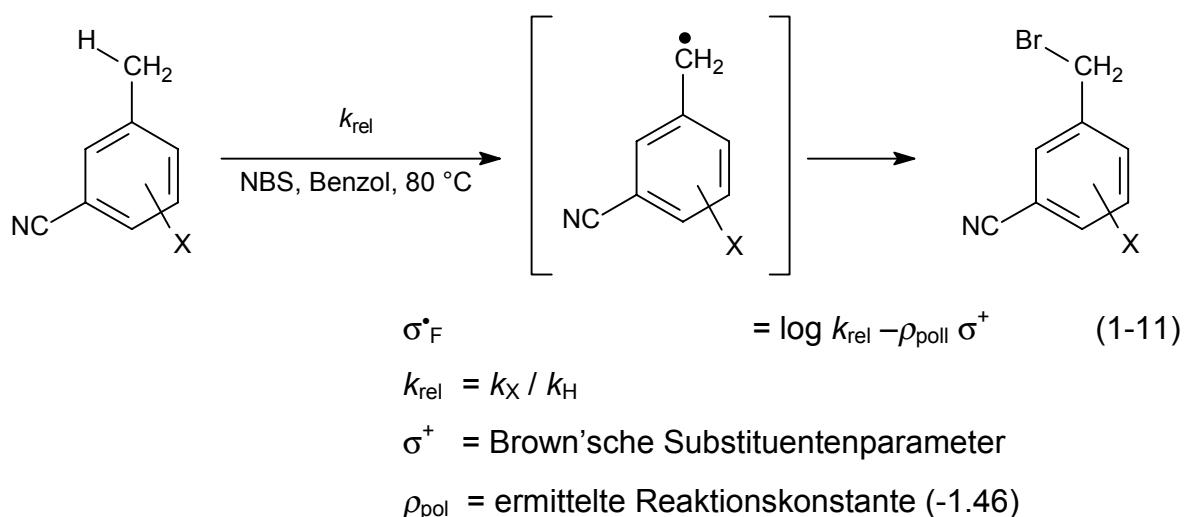
1.4.2 Quantifizierung von Substituenteneinflüssen in Benzylradikalen

Zur systematischen Untersuchung der Effekte von Substituenten auf die Reaktivität bzw. Persistenz⁴⁰ von Radikalen, die über π -Konjugation stabilisiert sind, bietet sich die Anwendung linearer freier Energiebeziehungen (LFER) an. Dieses Verfahren für homolytische Fragmentierungsreaktionen ist vergleichbar mit der Hammett-Beziehung für heterolytische Spaltungen. Jedoch ist für die Auswertung bei Radikalreaktionen die Einführung eines Zusatzterms notwendig, der polare Einflüsse

auf die Radikalreaktion korrigiert. Die wichtigsten dabei entwickelten Skalen sollen folgend kurz vorgestellt werden.⁴⁴

a) σ_F^* Skala nach Fisher⁴⁵

Die von *Fisher* 1978 entwickelte σ_F^* -Skala resultiert aus der ältesten Untersuchung von Substituenteneffekten auf die Radikalstabilisierung in Benzylradikalen. Der Skala liegt die Bildung von Benzylradikalen aus entsprechend substituierten Toluolderivaten durch Wasserstoffabstraktion mittels elementarem Brom zugrunde (Gl. 1-11). Um polare Effekte im Übergangszustand der Abstraktion zu reduzieren,

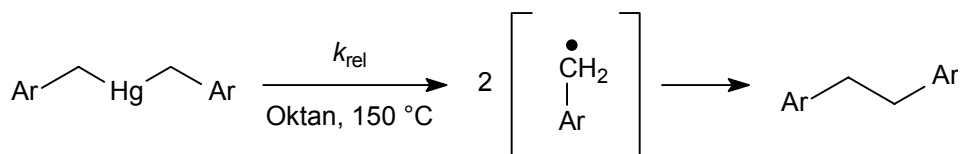


tragen die Toluolderivate neben dem zu untersuchenden Substituenten eine Cyangruppe in *meta*-Position relativ zu Methylgruppe. Durch die Messung der Geschwindigkeitskonstanten des substituierten Aromaten (k_X) relativ zu *meta*-Cyantoluol (k_H) wird der σ_F^* -Wert des jeweiligen Substituenten bestimmt, der jedoch noch durch einen polaren Term ($\rho_{\text{pol}} \sigma^+$) korrigiert werden muss. Der Nachteil dieses Systems liegt darin, dass die Cyangruppe mit Substituenten in *para*-Position sterisch wechselwirken kann, wodurch deren Anordnung relativ zum π -System gestört wird.

b) σ_J^* –Skala nach Jackson^{44,46}

Die 1979 von *Jackson* vorgeschlagene σ_J^* -Skala basiert auf der relativen Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung von Dibenzylquecksilber-Verbindungen

(Gl. 1-12). Unter der Annahme, dass *meta*-Substituenten in dieser Reaktion lediglich



$$\sigma^{\bullet}_J = \log k_{\text{rel}} - \rho_{\text{pol}} \sigma^0 \quad (1-12)$$

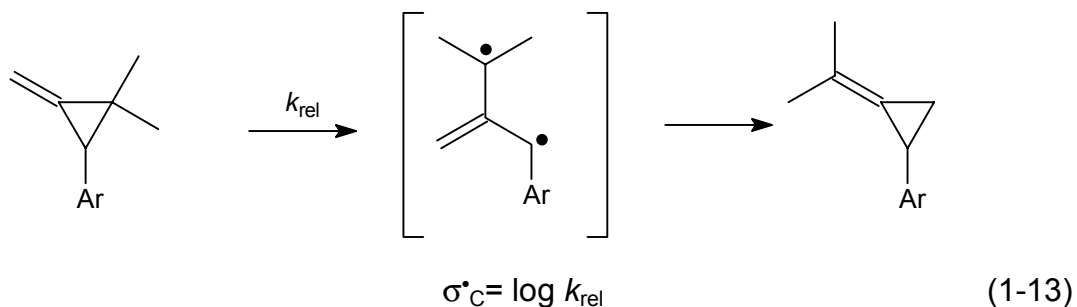
σ^0 = Taft'sche induktive Substituentenparameter

ρ_{pol} = ermittelte Reaktionskonstante (-0.63)

einen polaren aber keinen radikalstabilisierenden Beitrag leisten, kann der polare Korrekturfaktor ($\rho_{\text{pol}} \sigma^0$) für die jeweiligen *para*-Substituenten mit Hilfe der Taft'schen Substituentenparameter σ^0 ermittelt werden.^{46b}

c) σ^{\bullet}_C -Skala nach Creary⁴⁷

Ein sehr großer Datensatz (Tabelle 1-1) wurde die Bestimmung der relativen Isomerisierungsgeschwindigkeit substituierter 2-Aryl-3,3-dimethylmethylencyclopropane ermittelt werden (Gl. 1-13). Für den geschwindigkeitsbestimmenden

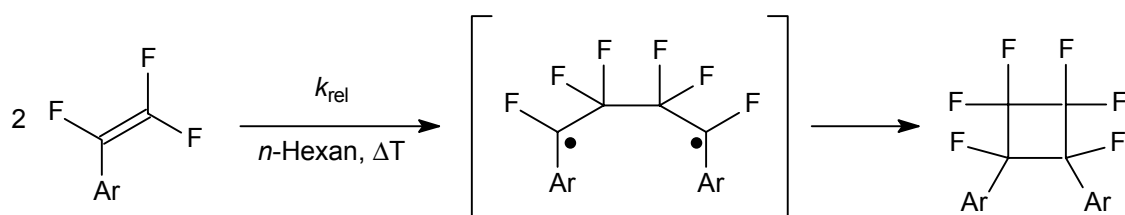


$$\sigma^{\bullet}_C = \log k_{\text{rel}} \quad (1-13)$$

Schritt der Bildung des Diradikals sind polare Effekte nahezu auszuschließen. Somit können die σ^{\bullet}_C -Werte direkt aus den kinetischen Daten bestimmt werden, ohne dass ein polarer Korrekturterm nötig ist. Jedoch ist die Synthese der benötigten Cyclopropane umständlich.

d) σ_{JJ}^* -Skala nach Jiang und Ji⁴⁸

Die σ_{JJ} -Skala beruht auf der relativen Geschwindigkeit der thermischen Dimerisierung von substituierten Trifluorstyrolen (Gl. 1-14). Die σ_{JJ} -Werte werden dabei mit Hilfe von ^{19}F -NMR-Daten ermittelt.



$$\sigma_{\text{F}}^* = \log k_{\text{rel}} - \rho_{\text{pol}} \sigma^{\text{p}} \quad (1-14)$$

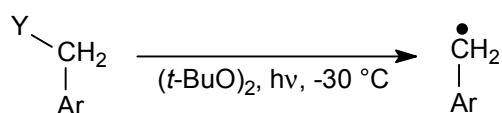
σ^{p} = Substituentenparameter ermittelt aus ^{19}F -NMR-Spektraldaten

ρ_{pol} = ermittelte Reaktionskonstante (-0.43)

Polare Substituenteneffekte können hierbei unter der Annahme, dass die *meta*-Methylgruppe keinen radikalstabilisierenden Einfluß hat [$\sigma_{JJ}(\textit{meta}\text{-Me}) = 0$], abgeschätzt werden.

e) σ_{α}^* -Skala nach Arnold^{42,49}

Bei der Arnold-Skala wird die Spindichte am Radikalzentrum substituierter Benzylradikale direkt durch Messung der α -Hyperfeinkopplungskonstanten (hfc) a_{α} bestimmt (Gl. 1-15). In dieser spektroskopischen Skala werden die hierfür benötigten



Y = H oder Halogen

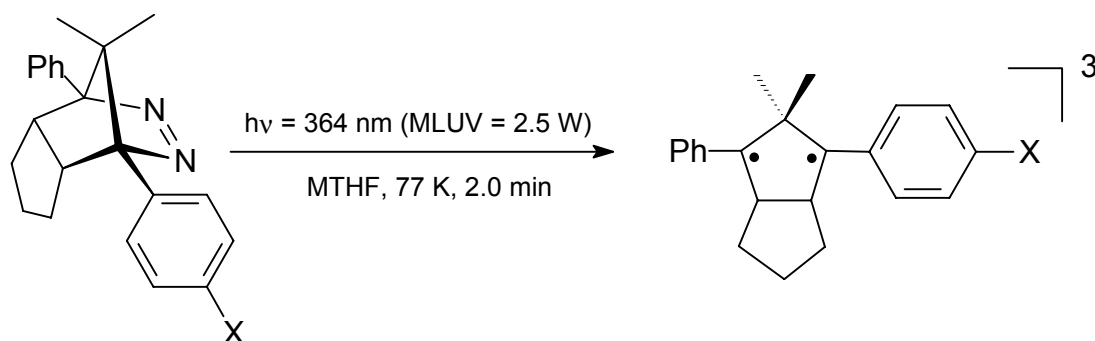
$$\sigma_{\alpha} = 1 - (\alpha_{\text{X}} / \alpha_{\text{H}}) \quad (1-15)$$

Radikale aus den analogen Benzylhalogeniden oder Toluolderivaten erzeugt. Gerade in der Generierung liegt jedoch auch der Nachteil dieser Methode. So sind unter den

Reaktionsbedingungen beispielsweise die Substituenten Amino und Nitro, aber auch Iod und Brom nicht persistent.

f) Die ΔD -Skala nach Adam^{27,28,30,50}

Bei dieser EPR-spektroskopischen Methode, die jüngste aller Radikalskalen (veröffentlicht in 1993) werden aus den entsprechenden Azoalkanen durch Photolyse in einer 2-MTHF Matrix bei 77 K die persistenten 1,3-disubstituierten Cyclopentan-1,3-diyl-Triplettdiradikale generiert. Durch EPR-Messung wird für diese der jeweilige substituentenabhängige Nullfeldaufspaltungsparameter D bestimmt. Polare Effekte fallen dabei nicht ins Gewicht, so dass der gemessene D -Wert ohne Einführung eines Korrekturterms direkt proportional zur Spindichte an den Radikalzentren ist und damit ein Maß für die Stabilität entsprechend substituierter Monoradikale darstellt. Zur leichteren Interpretation kann aus den D -Werten für das substituierte Diradikal und Stammsystem ($X = H$) nach Gl. 1-16 der ΔD -Wert berechnet werden. Auf Grund der milden Reaktionsbedingungen, die zur Generierung der Diradikale benötigt



$$\Delta D = 100 (D_H - D_X) \quad (1-16)$$

werden, sind mittels dieser Methode Daten von Substituenten zugänglich, die in anderen Ansätzen Probleme bereiten (z.B. Nitro, Amino). Daher handelt es sich bei der ΔD -Skala um die bei weitem umfangreichste σ^* -Skala, die den größten Substituentenbereich umspannt.

Eine repräsentative Auswahl von σ^* -Werten von verschiedenen Benzylradikalen ist in Tabelle 1-1 zusammengestellt.

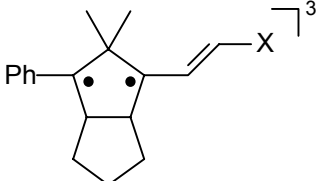
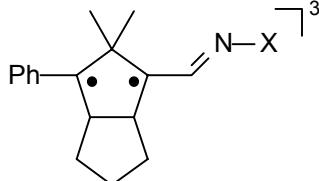
Tabelle 1-1: Radikalische Substituentenkonstanten für Benzyl- bzw. Cumylradikale

X	$\sigma_F^{a)}$	$\sigma_J^{b)}$	$\sigma_C^{c)}$	$\sigma_{JJ}^{d)}$	$\sigma_\alpha \times 10^{e)}$	$\Delta D^{f)}$
3,5-NH ₂	-	-	-	-	-	-0.19
3,5-OMe	-	-	-	-	+0.04 ^{g)}	-0.16
<i>m</i> -C≡CPh	-	-	-	-	-	-0.13
<i>m</i> -NMe ₂	-	-	-	-	-	-0.11
<i>m</i> -OH	-	-	-	-	-	-0.11
3,5-Me	-	-	+0.07	-	+0.09 ^{g)}	-0.10
<i>m</i> -NH ₂	-	-	-	-	-	-0.08
<i>p</i> -F	-0.25	+0.12	-0.08	-0.02	-0.11	-0.08
<i>m</i> -OMe	-	-	-0.02	+0.10	-0.01	-0.08
<i>m</i> -CN	-0.10	-	-0.12	+0.11	-0.26	-0.07
<i>m</i> -NHAc	-	-	-	-	-	-0.07
<i>m</i> -F	-	-	-0.05	+0.03	-0.09	-0.06
<i>p</i> -OAc	-	-	-	-	-0.05	-0.05
<i>m</i> -OAc	-	-	-	-	-	-0.05
<i>m</i> -Me	+0.03	-	+0.03	±0.00	+0.02	-0.04
<i>m</i> -Cl	-	-	-0.04	-0.05	-0.07	-0.04
<i>m</i> -CH ₂ CH ₂ Ph	-	-	-	-	-	-0.03
<i>m</i> -NO ₂	-0.04	-	-0.11	±0.00	-	-0.03
<i>p</i> -OH	-	-	-	-	-	-0.02
<i>p</i> -OMe	-0.12	+0.43	+0.24	+0.23	+0.18	-0.02
<i>m</i> -CF ₃	-	-	-0.07	-0.07	-0.17	-0.02
H	±0.00	±0.00	±0.00	±0.00	±0.00	±0.00
<i>p</i> -Me	-0.02	+0.39	+0.11	+0.15	+0.15	+0.01
<i>p</i> -O ⁻	-	-	-	-	-	+0.01
<i>p</i> -I	+0.16	-	-	-	-	+0.02
<i>p</i> -Br	+0.17	+0.20	+0.13	+0.23	-	+0.02
<i>p</i> -NH ₃ ⁺	-	-	-	-	-	+0.04
<i>p</i> -Cl	+0.08	+0.18	+0.12	+0.22	+0.11	+0.05
<i>p</i> -CF ₃	-	-	+0.08	-0.01	-0.09	+0.05
<i>p</i> -SOEt	-	-	+0.18 ^{h)}	+0.50 ^{h)}	+0.18 ^{h)}	+0.08
<i>p</i> -POPh ₂	-	-	-	-	-	+0.09
<i>p</i> -NHAc	-	-	-	-	-	+0.11
<i>p</i> -SO ₂ Et	-	-	+0.18	+0.41	+0.05	+0.13
<i>p</i> -SEt	-	+0.49	+0.43	+0.62	+0.63	+0.14
<i>p</i> -NH ₂	-	-	-	-	-	+0.15
<i>p</i> -NMe ₂	-	-	+0.90	+1.00	-	+0.16
<i>p</i> -CO ₂ Me	-	-	+0.35	+0.33	+0.43	+0.26
<i>p</i> -CN	+0.34	+0.41	+0.40	+0.42	+0.40	+0.27
<i>p</i> -NO ₂	+0.27 ⁱ⁾	+0.76	+0.57	+0.36	-	+0.45

a) Lit.⁴⁵ b) Lit.^{44,46} c) Lit.⁴⁷ d) Lit.⁴⁸ e) Lit.^{42,49} f) Lit.^{27,30,50} g) Korrigierte Werte nach Jackson, Lit.^{49b,c,50e} h) SOMe-Substituent. i) Wert zu klein wegen sterischer Wechselwirkung mit der benachbarten Cyano-Gruppe.

Das Konzept des *D*-Parameters als empfindliche Sonde zur Bestimmung von Substituenteneffekten wurde später durch eine zweite „Generation“ von Triplett-diradikalen des 1,3-Cyclopentandiyltyps grundlegend verbessert. So wurde anhand der *D*-Parameter Skala festgestellt, dass die Effekte eines beliebigen Substituenten X viel stärker an der spintragenden Position des 1,3-Triplett-diradikals übermitteln werden können, wenn bei diesen Systemen eine Doppelbindung als Spintransmitter eingesetzt wird. Dieses Konzept wurde auch auf strukturell verwandte 1-Azaallylsysteme ausgeweitet, wobei in diesen Derivaten eine generelle Verringerung der Spindelokalisation festgestellt wurde, die auf den Einbau des elektronegativeren Stickstoffatoms zurückzuführen ist.⁵² Darüber hinaus wurde auch der „superdelocalisierende“⁵¹ Effekt bei den Hydrazonen und Oximen beobachtet. In Tabelle 1-2 sind die *D*-Werte der entsprechenden untersuchten 1,3-Triplett-diradikale aufgeführt.

Tabelle 1-2: *D*-Werte von Triplett-diradikalen mit Allyl- und Heteroallylsubstitution

	ID/hcl^a (cm^{-1}) ⁵²		ID/hcl^a (cm^{-1}) ⁵³
H	0.0473	Me	0.0496
OMe	0.0478	OH	0.0441
Me	0.0456	OMe	0.0440
SiMe ₃	0.0456	NHC(O)H	0.0413
SnMe ₃	0.0450	NHC(O)NH ₂	0.0410
I	0.0451	Ph	0.0405
SOMe	0.0447	NMe ₂	0.0400
Br	0.0446	NH ₂	0.0393
SO ₂ Me	0.0442	NHPh	0.0350
Cl	0.0437		
CO ₂ Me	0.0414		
SMe	0.0407		
CN	0.0400		

^a Die 1,3-Triplett-diradikale wurden aus den entsprechenden Azoalkanen durch Bestrahlung mit einer Argon-Ion-Laserlinie bei 77 K generiert und deren *D*-Werte wurden EPR-spektroskopisch mit einer Genauigkeit von $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ erfasst.

1.5. Der Captodative Effekt

Historisch betrachtet war Dewar höchstwahrscheinlich der Erste (1952), der das Konzept des captodativen Effekts formulierte.⁵⁴ In seiner berühmten Monographie über die MO-Störungstheorie widmete er eines der Kapitel der Radikalchemie. Im Theorem 65 wird postuliert:

„A +E substituent R and a -E substituent can T conjugate mutually through an odd alternant hydrocarbon radical S if R, T are both attached to the active atom S”.

Diese knappe und nüchternen Formulierung des captodativen Effekts besagt lediglich, dass die Wechselwirkung zwischen einem ED (+E substituent R) und einem EA (-E substituent T) stattfindet, falls ED und EA zum gleichen Radikalzentrum (*an odd alternant hydrocarbon radical S*) verknüpft sind. Von der Dewar'schen Formulierung des captodativen Effekts war allerdings nicht zu konkret entnehmen, welche Art von Wechselwirkung (stabilisierend oder destabilisierend) die miteinander sich beeinflussenden funktionellen Gruppen (EA und ED) erfahren. Bei der Untersuchung von Merocyaninen erkannte *Katritzky* und *Baldock et al* unabhängig voneinander erkennen, dass diese Systeme eine bemerkenswerte Stabilisierung aufweisen, was auf den Radikalcharakter dieser EA/ED-substituierten Spezies hindeutet.⁵⁵ Diese stabilisierende Wechselwirkung wurde „Merostabilisierung“ genannt.

Aus den relevanten VB-Strukturen, die die Stabilisierung von Carbanionen durch (+M) Substituenten und die von Carbanionen durch (-M) Substituenten beschreiben, erkannte *Viehe*, dass Radikale eine zusätzliche Stabilisierung erfahren, wenn sie sowohl mit einem ED- als auch an einem EA-Substituenten gleichzeitig verknüpft sind (Abbildung 1-12).⁵⁶ Mittels dieses Stabilisierungskonzepts definierte *Viehe* der solche Akzeptor/Donor-substituierte Radikale als *captodativ*, wobei *capto* die Akzeptor- und *dativ* die Donoreigenschaften des Substituenten bezeichnen. Über die individuellen Effekte hinaus erfährt das captodative Radikal Stabilisierung durch die zusätzliche Mesomeriestruktur, in der beide Substituenten EA und ED miteinander konjugieren (siehe Abbildung 1-12). Diese Stabilisierung, die größer ist als die

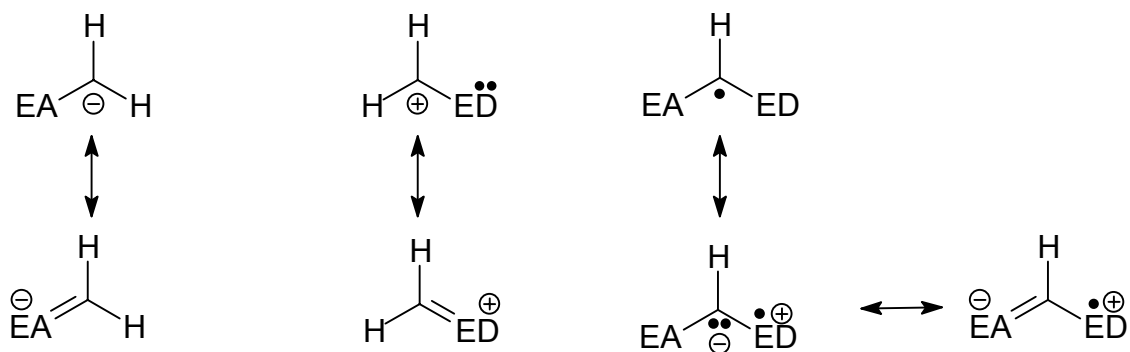


Abbildung 1-12: VB-Strukturen zur Beschreibung der elektronischen Stabilisierung in Carbanionen (EA), Carbokationen (ED), und captodativen Radikalen (EA/ED); EA heißt Elektronenakzeptor (+M) und ED Elektronendonator (-M).

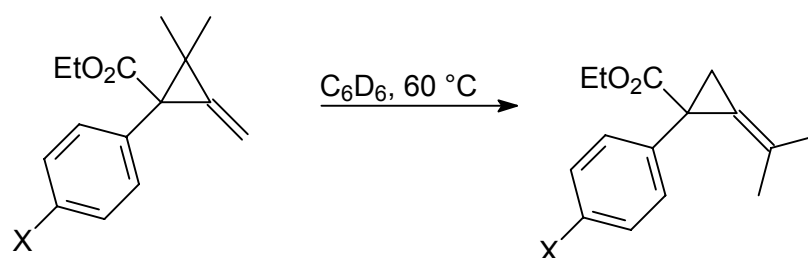
Summe der einzelnen Substituentenbeiträge, beeinflusst stark das chemische Verhalten solcher Akzeptor/Donor-Spezies.

Viehe lieferte auch eine qualitative Beschreibung des captodativen Effekts auf der Basis der FMO-Wechselwirkung zwischen den Grenzorbitalen der Substituenten und dem SOMO eines kohlenstoffzentrierten Radikals. Eine quantitative Beschreibung des captodativen Effekts, als Maß der „Captodativität“ für verschiedene Akzeptor/Donor-Kombinationen lieferten ab-initio-Rechnungen der Reaktionswärmen relevanter isodesmischer Reaktionen.⁵⁷⁻⁵⁸ Daher wurde allgemein gezeigt, dass bestimmte Kombinationen von funktionellen Gruppen eine höhere Stabilisierung aufweisen als monosubstituierte Systeme. Obwohl eine captodative Stabilisierung im Sinne von Viehe (Abbildung 1-12) nur bei den NH_2/CN , $\text{CO}_2\text{H}/\text{OH}$ Kombinationen zu erwarten ist, wurde jedoch auch bei CN/CN und NH_2/NH_2 eine stabilisierende Wechselwirkung festgestellt.⁵⁷ Pasto untersuchte ebenfalls den captodativen Effekt durch ab-initio-Rechnungen, unter Verwendung anderer isodesmischer Gleichungen und beobachtete, dass die CN/CN -, CN/NMe_2 - und CN/OH -Paare synergetisch wechselwirken wohingegen die CN/CHO -, CHO/CHO - und OH/OH -Paare sich antagonistisch beeinflussen.⁵⁸

Unter den experimentellen Studien wurden einige interessante Ansätze zur Quantifizierung des captodativen Effekts unternommen. Creary hat seine σ_c^+ -Skala als quantitatives Maß des captodativen Effekts erfolgreich angewendet.⁵⁹ Der Donorsubstituent wurde an der *para*-Stellung eines Phenylrings platziert und der

Akzeptor am Cyclopropanring (Tabelle 1-3). Bei diesem Ansatz wurde ein messbarer Unterschied zwischen den CO₂Et/OMe- und CO₂Et/SMe-Kombinationen aufgedeckt: Die im Vergleich zu der MeS-Gruppe schlechter stabilisierende OMe-Gruppe wirkt in Kombination mit einer Methoxycarbonylfunktion besser stabilisierend als das entsprechende SMe/CO₂Et-Paar, ein unerwarteter Befund.

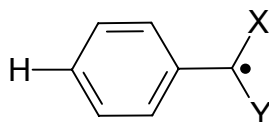
Tabelle 1-3: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die thermische Umlagerung von 1,1-Dimethyl-2-methylencyclopropanenderivaten.⁵⁸



X	k_{rel} (monosubst.) ^a	k_{rel} (disubst.) ^b
H	1.00	1.00
CO ₂ Et	2.45	1.63
CH ₃	1.30	1.89
OMe	1.72	4.35
SMe	2.61	3.83
SOMe	1.52	1.22

^a $k_{\text{rel}} = k(\text{X}/\text{H})/k(\text{H}/\text{H})$, UV-spektroskopisch bestimmt. ^b $k_{\text{rel}} = k(\text{CO}_2\text{Et}/\text{X})/k(\text{H}/\text{H})$, ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Eine Vielzahl von Substituentenkombinationen wurde in der EPR-spektroskopischen Studie von Korth und Sustmann⁶⁰ zusammengestellt, die ursprünglich auf Arbeiten von Viehe anschliesst.⁵⁶ Dieser Ansatz verwendet die Arnold'sche Skala^{42,49} ($\sigma_{\alpha}^{\bullet}$) (siehe Abschnitt 1.4.2.e), wobei ein zweiter Substituent an der Benzylstellung eingeführt wurde, um die captodative Wechselwirkungen zu bestimmen. Der C^{exp} -Wert stellt den experimentellen Delokalisationsparameter dar (Gl. 17a-c). und beschreibt den Entzug der Spindichte aus einem benachbarten Radikalzentrum (Benzylradikal) durch eine X/H,- Y/H- oder X/Y- Substituentenkombination



$$C_{XH}^{\text{exp}} = 1 - \left(\frac{a(\text{hfc})_{XH}}{a(\text{hfc})_{HH}} \right) \quad (1-17a)$$

$$C_{YH}^{\text{exp}} = 1 - \left(\frac{a(\text{hfc})_{YH}}{a(\text{hfc})_{HH}} \right) \quad (1-17b)$$

$$C_{XY}^{\text{exp}} = 1 - \left(\frac{a(\text{hfc})_{XY}}{a(\text{hfc})_{HH}} \right) \quad (1-17c)$$

Die Veränderungen der Hyperfeinkopplung $[a(\text{hfc})]$ zu dem *para*-Wasserstoffkern dient als Sonde zur Ermittlung der Spindichteabnahme an der Benzylsposition. Die zunehmende Spindelokalisation, die durch die Überlagerung der radikalstabilisierenden Effekte zweier Substituenten verursacht wird, lässt sich nicht durch eine arithmetische Summe ermitteln, sondern bedarf der Behandlung der Fischer'schen Substituenten-Inkrement Methode (Gl. 1-18).⁶¹ $\Delta(X_i)$ ist dem

$$\rho = \prod_{i=3}^1 [1 - \Delta(X_i)] \quad (1-18)$$

$\Delta(X_i)$: Empirische ermittelte Konstante für einen beliebigen Substituenten X_i .

experimentellen Delokalisationsparameter C^{exp} proportional, und unter Verwendung der Fischer'schen Beziehung und der McConnell-Gleichung Gl.(1-4a) lässt sich ein theoretischer oder berechneter Delokalisationsparameter (C_{XY}^{cal} , Gl. 1-19) ermitteln.

Dieser beschreibt

$$C_{XY}^{\text{cal}} = 1 - [(1 - C_{XH}^{\text{exp}})(1 - C_{YH}^{\text{exp}})] \quad (1-19)$$

den maximalen Spindichteanteil, den die X- und Y-Funktionen unabhängig voneinander aus dem gemeinsamen Radikalzentrum (Benzylradikal) entziehen können. Aus den C_{XY}^{cal} - (Gl. 1-17a-c) und C_{XY}^{exp} -Werten (Gl. 1-19) kann deren Differenz (ΔC) entsprechend Gl. (1-20). ermittelt werden. Diese Beziehung stellt ein Maß für die verschiedenen Wechselwirkungen dar, welche die beteiligten funktionellen

Gruppen aufeinander ausüben. Der Wechselwirkungsparameter (ΔC) kann positive Werte ($\Delta C > 0$), Nullwerte ($\Delta C = 0$) und negative Werte ($\Delta C < 0$) einnehmen, was bei verschiedenen Gruppen-Kombinationen entweder einer synergetischen, additiven oder antagonistischen Wechselwirkung entspricht (1-20).

$$\Delta C = \frac{C_{XY}^{\text{exp}} - C_{XY}^{\text{cal}}}{C_{XY}^{\text{cal}}} \times 100 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta C > 0: \text{synergetisch} \\ \Delta C = 0: \text{kein Effekt} \\ \Delta C < 0: \text{antagonistisch} \end{array} \right. \quad (1-20)$$

In Tabelle 1-4 sind ausgewählte mono- und α,α -disubstituierten Benzylradikalen, die nach ihren ΔC -Parametern evaluiert wurden, zusammengestellt.

Tabelle 1-4: Experimenteller (C^{exp}) und berechneter Delokalisationsparameter (C^{cal}) sowie Wechselwirkungsparameter (ΔC) von α -substituierten Benzylradikalen $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{XY}$

X	Y	C_{XY}^{exp} ^a	C_{XY}^{cal}	ΔC
H	H	0		
OMe	H	0.074		
CO ₂ Me	H	0.126		
CN	H	0.150		
NH ₂	H	0.187		
SEt	H	0.195		
SMe	H	0.199		
CO ₂ Me	CO ₂ Me	0.115		
OMe	OMe	0.026		
CN	CN	0.187	0.278	-33
SMe	SMe	0.323	0.358	-10
CO ₂ Me	OMe	0.313	0.191	+64
CO ₂ Me	SMe	0.320	0.300	+7
CN	OMe	0.339	0.213	+59
CN	NH ₂	0.375	0.309	+21
CN	SEt	0.405	0.316	+28

^a C^{exp} wurde aus den EPR-spektroskopischen Hyperfeinkopplungen [$a(\text{hfc})$] des in *para*-Stellung befindlichen Wasserstoffkerns entsprechend Gl. 17a-c berechnet. ^b C^{cal} und ΔC wurde nach Gl. 1-19 bzw. Gl. 1-20 berechnet.

ED/ED oder EA/EA-Substituentenkombinationen, haben demnach ED/ED- und einen destabilisierenden Einfluss ($\Delta C < 0$) und werden als antagonistisch

bezeichnet. Dagegen beobachtet man, dass die captodative Kombinationen (EA/ED) synergetisch ($\Delta C < 0$) wirksam sind. Es wurden für MeO/EA-Systeme die stärksten captodative Effekte festgestellt (siehe Einträge 12 und 14), wobei die MeS/EA-Paare (siehe Einträge 13 und 16) geringe bis moderate Stabilisierungen aufweisen.

Wie in Abschnitt 1.4.2 gezeigt wurde, liefern sowohl die kinetischen als auch die spektroskopischen Radikalskalen ein Maß für die Radikalstabilisierungsenergie (RSE), jedoch stellen diese Radikalskalen keine direkte Beziehung mit der in Abschnitt 1.4.1 definierten RSE dar. Um RSE in Gl. 1-10 zu entsprechen, muss man die Bindungsdissoziationsenergien berücksichtigen. Allerdings ist die Quantifizierung von Radikalstabilisierungsenergien, die sich aus thermochemischen Messungen von C-H oder C-C Bindungsenergien ableiten lassen, zweifelhaft. Zum einen sind kleine Radikalstabilisierungsenergien mit dieser Methode schwer erfassbar, da die kalorimetrisch ermittelten Bindungsenergien in der Regel meistens mit einem zu hohen Messfehler behaftet sind.⁶⁴ Dazu kommt noch ein inhärentes Problem dieser Methode: Wenn auch die exakten C-C oder C-H Bindungsenergiewerte experimentell zur Verfügung ständen, bedarf ein zuverlässiger Vergleich der aus den C-H-Bindungsenergien von $XYCH_2$ (oder aus den C-C-Bindungsenergie von $XYCH-CHXY$) berechneten Radikalstabilisierungsenergien, mit den Grundzustandsenergien für die diamagnetischen Ausgangsverbindungen, wie es sich in der Abbildung 1-13 für die Methanderivate anschaulich verdeutlicht wird. Diese Methode lässt sich jedoch nicht anwenden, wenn man die Radikalstabilisierungsenergien dissubstituierter Radikale berechnen möchte. Aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten der diamagnetischen Ausgangsverbindungen, die die geminalgebundenen Substituenten bereits ausüben (z.B. anomerer-, oder captodativer Effekt)⁶², ist eine erhebliche Variation in den Grundzustandsenergien der einzelnen Radikalvorläufer zu erwarten, wodurch die Bestimmung der RSE nach Abbildung 1-13 nicht mehr zulässig ist.

Dieses Problem⁶³ wird teilweise umgangen, indem quantenmechanische Methoden oder Kraftfeldrechnungen herangezogen werden. So werden bei den Ruchard'schen RSE-Werten⁶⁴ [$RSE = BDE(XYHC-CHXY) - BDE(H_3C-CH_3)$] die Beiträge von Spannungsenergie, van-der-Waal'schen Wechselwirkungen, Entropie, etc. aus Kraftfeldrechnungen und kinetischen Daten ermittelt und die berechnete Radikalstabilisierungsenergie mit diesen Beiträgen korrigiert.

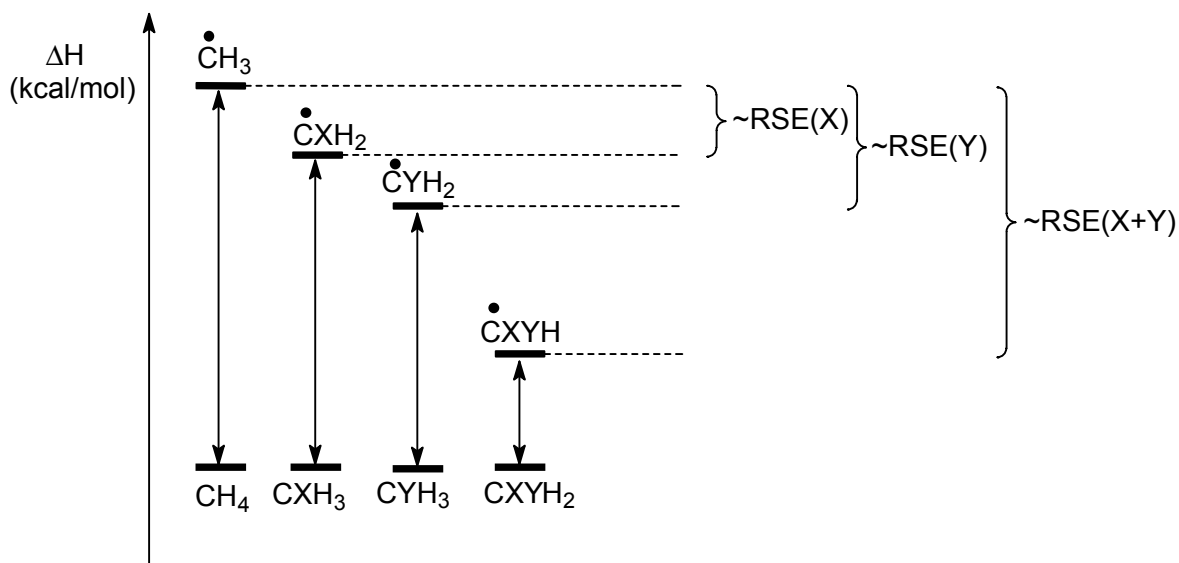
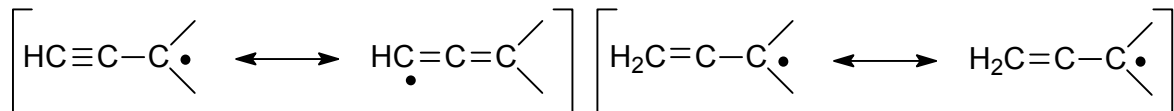


Abbildung 1-13: Repräsentatives Energieschema zur Berechnung der RSE-Werte für substituierte Methylradikale aus den C-H-Bindungsenergien mit der Voraussetzung identischer Grundzustandenergien für die diamagnetischen Radikalvorläufer.

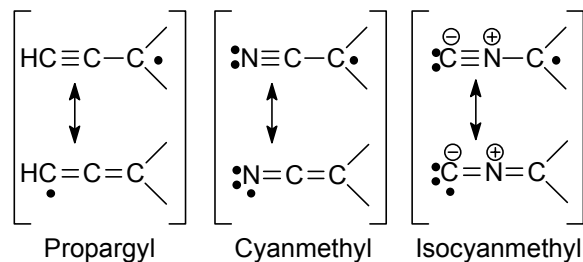
Die Bestimmung der RSE-Werte aus Rotationsbarrieren von temperaturabhängigen EPR-spektroskopischen Messungen⁶⁵ wird nicht nur durch die experimentellen Einschränkungen limitiert, sondern auch dadurch, dass die substituierten Radikale sperrige Alkylgruppen tragen müssen, um überhaupt untersucht werden zu können. Die daraus resultierenden sterischen Wechselwirkungen stellen den Hauptanteil der Rotationsbarriere dar, welche die gewünschten elektronischen Effekte überdecken. So müssen Korrekturfaktoren eingeführt werden, die aus Konformationsanalysen sterisch ähnlich gehinderter Verbindungen stammen, so dass die berechneten RSE-Werte fraglich sind.

2. Problemstellung

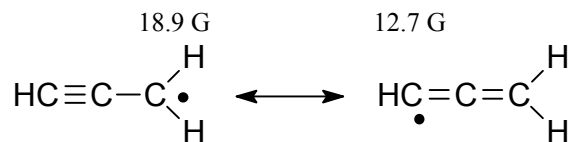
In dieser Dissertation sollten zwei unabhängige Ansätze überprüft werden, mit denen elektronische Einflüsse von Substituenten auf Radikale mittels des EPR-spektroskopischen *D*-Parameters von entsprechenden Triplett-diradikalen bestimmt werden: Im ersten Abschnitt sollte die Spindelokalisierung im Propargylradikal mit derjenigen im Allylradikal verglichen werden.⁵² Weiterhin sollte der Heteroatom-



Effekt innerhalb der Propargyl-, Cyanmethyl- und Isocyanmethylradikalreihe analog unserer Studie über Heteroallylradikale bestimmt werden.⁵³ Frühere EPR-



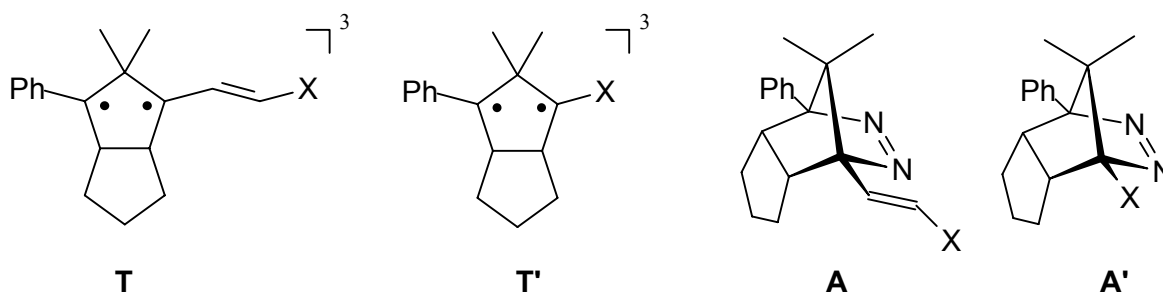
spektroskopische Untersuchungen von Propargylradikalen bestätigen, dass die Delokalisation für die propargylische Mesomerie gegenüber der allenylischen überwiegt.⁶⁶ Bei dem Cyanmethylradikal weisen die Hyperfeinkopplungskonstanten *a*(hfc) darauf hin,⁶⁷ dass dieses Heteropropargylsystem über eine verringerte



Spindelokalisation verfügt als das Propargylstammsystem. Im Vergleich gibt es kaum Daten bezüglich der Spindelokalisation im Isocyanmethylradikal⁶⁸, da hier die starken anisotropen Effekte die Messung von *a*(hfc) ungünstig beeinträchtigen.

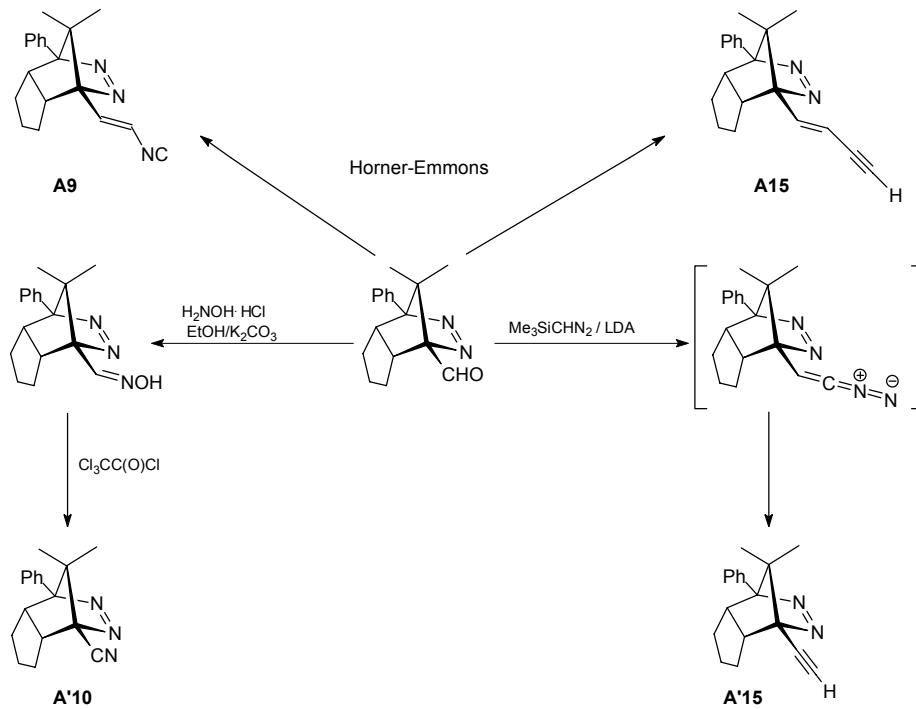


Aus den EPR-spektroskopisch ermittelten *D*-Werten der 1,3-Triplettdiradikale sollten sich zunächst die Unterschiede in der Spindelokalisation, die mittels der $a(\text{hfc})$ zwischen Propargyl- und Allylradikal beobachtet wurden,⁶⁵ ebenso wie die geringere Spindelokalisationsfähigkeit des Cyanmethylradikals bestätigt werden.^{66,67} Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte vor allem die Spinverteilung in dem kaum untersuchten Isocyanradikal gemessen werden. Ein Vergleich der cyan- und isocyan-substituierten Derivate mit dem Propargylradikal sollte die Bestimmung des elektronischen Effekts des elektronegativeren Stickstoffatoms auf die Spinverteilung ermöglichen. Es wäre vorteilhaft, die funktionellen Gruppen direkt am Radikalzentrum des 1,3-Triplettdiradikal zu fixieren, da hier die stärksten elektronischen Wechselwirkungen des Substituenten mit dem Radikalzentrum zu erwarten sind. Für die Messung der *D*-Werte sollen die Triplettdiradikale **T** aus den jeweiligen Azoalkanen **A** generiert werden, in denen der Substituent X mittels eines Ethenlinkers am Radikalzentrum verbunden ist. Der Vorteil der **T**-Derivate ist, dass in

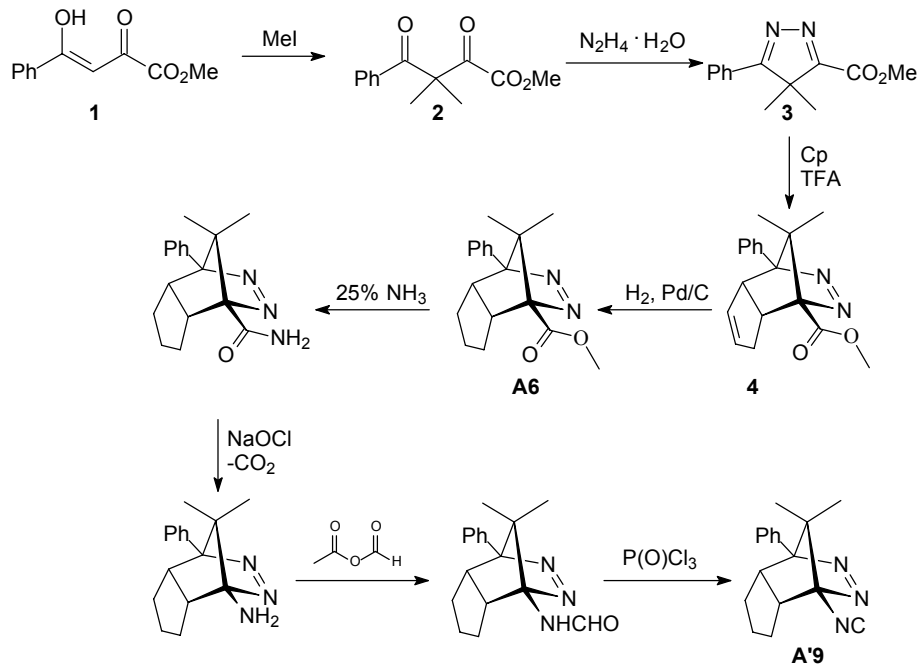


vorhergehenden Studien⁵² eine Reihe von X-Substituenten untersucht wurde und damit ein Vergleich der elektronischen Einflüsse mit dem Propargyl- und Heteropropargyl-Radikalderivaten möglich wäre. Der Nachteil ist jedoch, dass durch „Spinverdünnung“, die elektronischen Effekte verringert würden und möglicherweise im *D*-Parameter nicht erkennbar wären. Als Alternative sollten die am Radikalzentrum direkt gebundenen Triplettdiradikale **T'** generiert und deren *D*-Werte bestimmt werden, wofür die entsprechenden Azoalkane **A'** synthetisiert werden sollten. Die Synthese solcher Azoalkane ist herausfordernd, denn bisher waren sie nicht bekannt. Die Darstellung der notwendigen Azoverbindungen **A** und **A'** als

Quellen für die Tripletdiradikale **T** bzw. **T'** sollten entsprechend der Schemata 2-1a-b durchführbar sein.

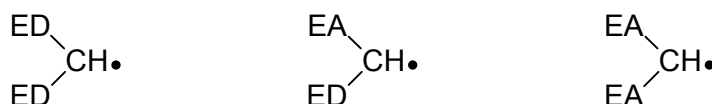


Schema 2-1a: Syntheseroute für die Darstellung der Azoalkane **A9/A15** und **A'10/A'15** aus der bekannten Aldehydvorstufe.

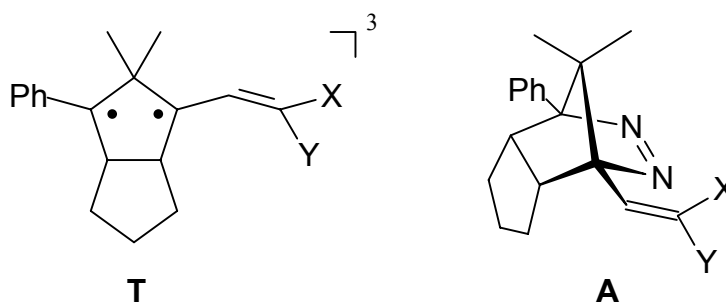


Schema 2-1b: Syntheseroute für die Darstellung des isocyanosubstituierten Azoalkans **A'9**.

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit sollte die Spindelokalisierung in geminal disubstituierten Allylradikalen gemessen werden, um zu prüfen, ob gewisse Akzeptor (EA)/ Donor (ED)-Substituentenpaare eine synergetische (captodativer Effekt)⁵⁶⁻⁶⁰ oder antagonistische Wechselwirkung aufeinander ausüben. Mit einer gezielten Variation des Substituentenmusters sollte es möglich sein, die unterschiedlichen elektronischen Einflüsse zu erörtern.



Um den gemeinsamen elektronischen Einfluss von zwei am Radikalzentrum geminal verbundenen Substituenten X und Y mittels des *D*-Parameters zu bestimmen, sollen die X/Y-substituierten 1,3-Triplettdiradikale **T** untersucht werden, die aus den entsprechenden Azoalkanen **A** zu generieren wären. Die Absicht hier ist synergetische (captodativer Effekt)⁵⁴⁻⁶⁰ und antagonistische elektronische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten X und Y aufzudecken.



Analog der ausführlichen Studie von Sustmann und Korth,⁶⁰ die auf das grundlegende Konzept von Viehe aufbaut,⁵⁶ soll der experimentell bestimmte Delocalisationsparameter (C^{exp}) nach der Gleichung 2-1 erstellt werden, wofür

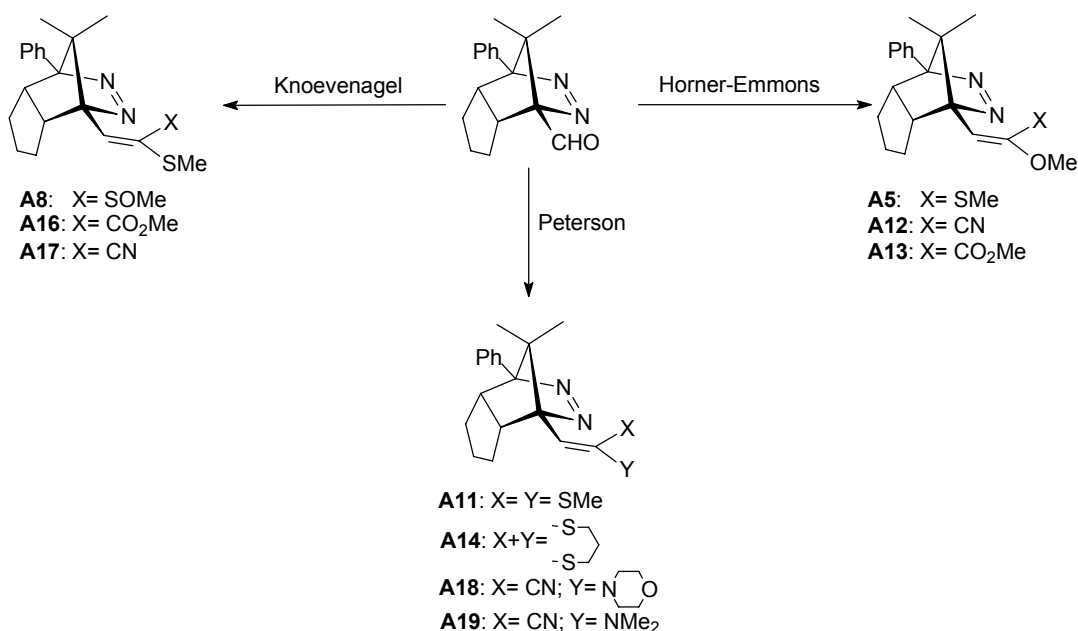
$$C_{\text{XH}}^{\text{exp}} = 1 - \left(\frac{|D_{\text{XH}}|}{|D_{\text{HH}}|} \right) \quad (2-1a)$$

$$C_{\text{YH}}^{\text{exp}} = 1 - \left(\frac{|D_{\text{YH}}|}{|D_{\text{HH}}|} \right) \quad (2-1b)$$

$$C_{\text{XY}}^{\text{exp}} = 1 - \left(\frac{|D_{\text{XY}}|}{|D_{\text{HH}}|} \right) \quad (2-1c)$$

die gemeinsamen D -Werte der entsprechenden Triplett-diradikalen eingesetzt werden. Aus den C^{exp} -Werten sollen dann analog nach Gl. 1-19 die C^{cal} -Werte und nach Gl. 1-20 die entsprechenden Wechselwirkungsparameter (ΔC) berechnet werden.

Aus den erhaltenen ΔC -Werten sollten dann Aussagen über die Additivität von Substituenteneffekten getroffen werden, sowie in der Literatur berichteten Ergebnisse über synergetische ($\Delta C > 0$) versus antagonistische ($\Delta C < 0$) Interaktionen bestätigt oder gegebenenfalls widerlegt werden. Die Azoalkane **A**, die hierfür als Diradikalquelle in Frage kommen, sollten aus dem formylsubstituierten Azoalkan durch verschiedene Olefinierungsreaktionen (Horner-Emmons, Peterson, Knoevenagel) synthetisierbar sein.



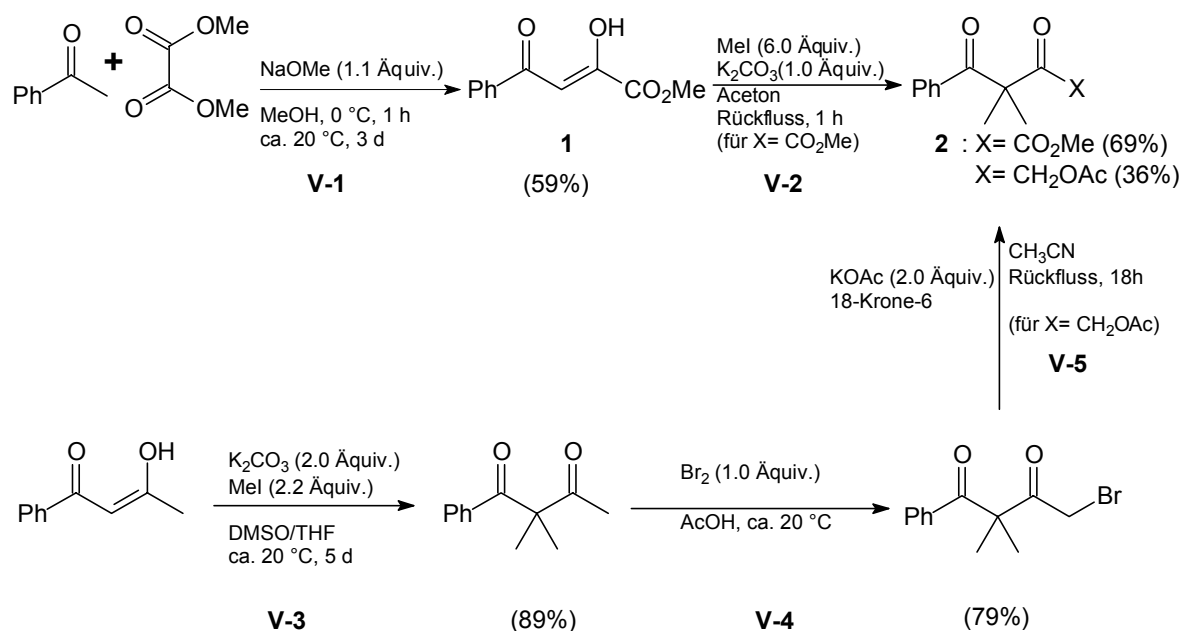
Schema 2-2: Syntheseroute für die verschiedenen Azoalkane **A**.

3. Ergebnisse

3.1 Synthesen

3.1.1. Synthese der 1,3-Diketone

Die Hünig-Route,⁶⁹ die sich als effiziente Methode zur Bildung von Azoalkanen des DBH-Typs (Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en) etabliert hat, wurde in dieser Arbeit als synthetischer Grundstock zum Aufbau polycyclischer Azoalkane angewendet. Voraussetzung für die Durchführung der Hünig-Route ist die Synthese von 1,3-Diketone (Schema 3-1).



Schema 3-1: Darstellung des Ketoesters **2** (X = CO₂Me) und des acetoxysubstituierten Dions (X = CH₂OAc).

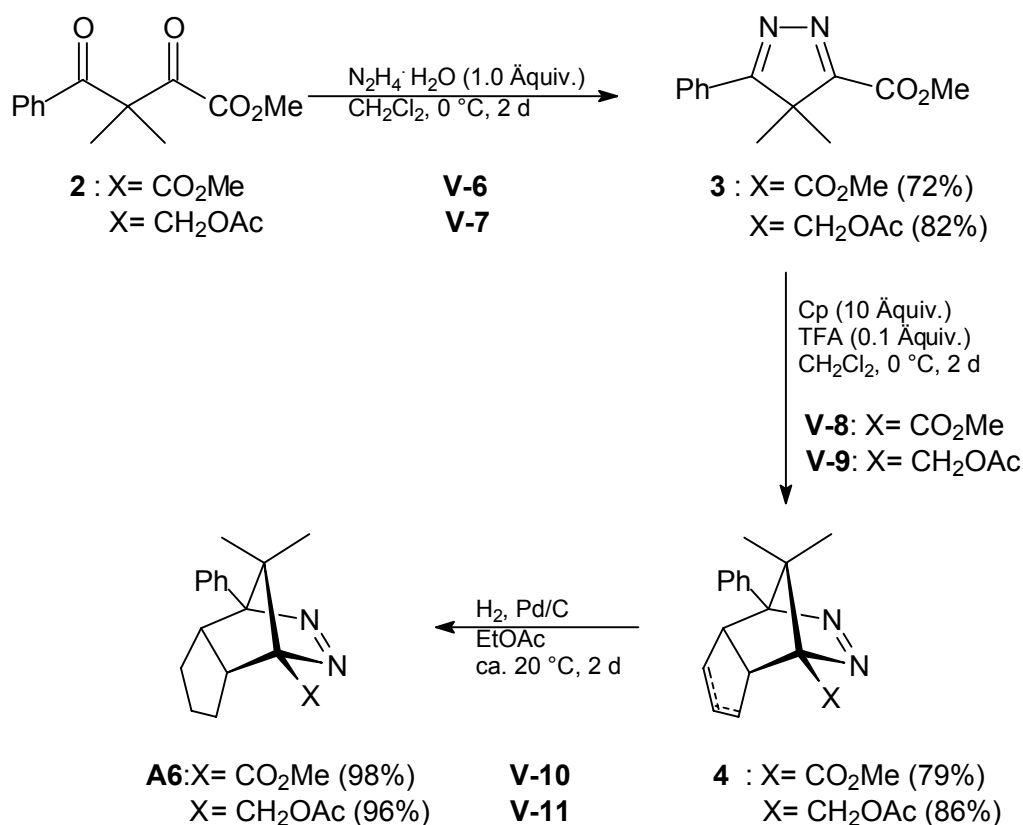
F\u00fcr die Bildung von Dion **1** (V-1) wurde eine Claisen-analoge Kondensation von Acetophenon und Dimethyloxalat unter Einwirkung von Natriummethanolat durchgef\u00fchrt.⁷⁰ Entscheidend f\u00fcr den erfolgreichen Verlauf dieser Reaktion war, dass die Reaktionstemperatur bei dieser Umsetzung niedrig gehalten wurde, da sonst das entsprechende Dion unerw\u00fcnschte Folgereaktionen eingeht.⁷¹ Die aktive Methyleneinheit des Dions **1** sowie des Benzoylacetons musste zun\u00e4chst mit Methylgruppen blockiert werden, um sp\u00e4ter die Darstellung der ben\u00f6tigten

4*H*-Pyrazole zu ermöglichen. Das in Enolform vorliegende Benzoylacetone wurde mit Kaliumcarbonat deprotoniert und mit Methyljodid als in einem DMSO/THF-Gemisch weiter zum zweifachmethylierten Dion umgesetzt (V-3).⁷²

Analog wurde auch die Darstellung von Ketoester **2** (X= CO₂Me) versucht, ohne dabei eine nennenswerte Umsetzung feststellen zu können. Daraufhin wurden die Reaktionsbedingungen soweit verändert, dass eine Ausbeute von 36% an gewünschtem Produkt erhalten wurde (V-2). Es ist bekannt, dass β -Ketocarbonsäure bei zunehmender Temperatur zu Decarboxylierungsreaktionen neigen.⁷³ Außerdem kann unter den herrschenden basischen Bedingungen die Esterfunktion verseift werden. Beide Faktoren dürften für die mäßige Ausbeute verantwortlich sein. Anschließend wurde die Acetylgruppe des dimethylierten Benzoylacetons in Eisessig bromiert. Bei der Bromierung im sauren Medium (V-4) muss die Reaktionstemperatur bei der Zugabe von Brom genau kontrolliert werden (max. 20 °C), da polybromierte Nebenprodukte entstehen können. Die Acetoxygruppe wurde durch die Reaktion mit wasserfreiem Kaliumacetat in Gegenwart von katalytischen Mengen von Kronenether in abs. Acetonitril eingeführt (V-5).

3.1.2. Darstellung der cyclopentanannelierten Azoalkanen nach der Hünigroute

Das methoxycarbonylsubstituierte (V-6) Isopyrazol **3** und die entsprechende acetoxysubstituierte Verbindung (V-7) wurde in einer Dichlormethanolösung bei einer Reaktionstemperatur zwischen 0-20 °C in sehr hohen Ausbeuten erhalten (Schema 3-2). Der entscheidende Schritt in der Hünig-Route entspricht einer nicht konzertierten säurekatalysierten Cycloaddition der 4*H*-Pyrazole mit Cyclopentadien. Es entstanden hierbei ausnahmslos die kinetisch begünstigten *endo*-Produkte. Bei der Cycloaddition mit den unsymmetrisch substituierten 4*H*-Pyrazolen wurden aufgrund der Doppelbindung des annelierten Cyclopentenrings zwei unterschiedliche Regioisomere gebildet. Im Falle von Ketoester **3** wurde nur ein Regioisomer (> 95%) des Azoalkans **4** beobachtet, was auf die erhöhte Reaktivität eines der beiden möglichen Isopyrazoliumkationen, die *in situ* gebildet werden, zurückzuführen ist.

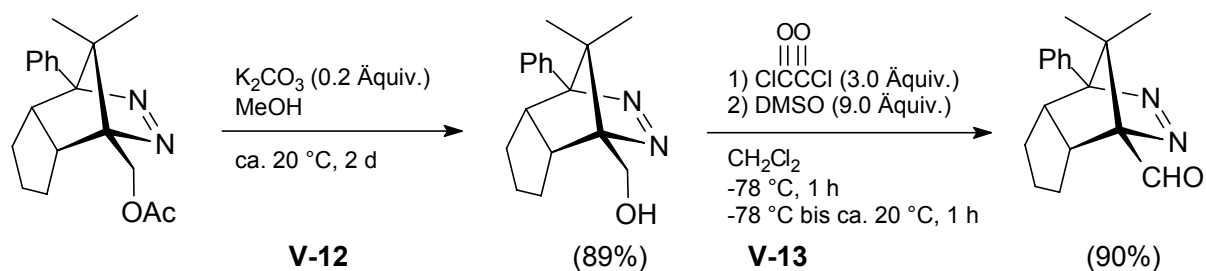


Schema 3-2: Darstellung von methoxycarbonyl- (**A6**) und acetoxymethylsubstituierten Azoalkanen nach der Hünigroute.

Über analoge Regioselektivitäten unsymmetrisch substituierter 4*H*-Pyrazole wurde schon berichtet.⁷⁴ Die hier durchgeführte Cycloaddition des Isopyrazols **3** (X = CO₂Me) bestätigt weiterhin die elektronischen Steuerungsprinzipien, die bei der säurenkatalysierten Cycloaddition von 4*H*-Pyrazol mit Cyclopentadien vorherrschen. Die Doppelbindung des Cyclopentenrings in Azoalkan **4** (X = CO₂Me) und des acetoxymethylsubstituierten (X = CH₂OAc) Derivats wurden mit Pd/C bei Normaldruck hydriert (V-10 bzw. V-11) und die entsprechenden gesättigten Azoalkane in hohen Ausbeuten erhalten.

3.1.3. Darstellung des Azocarbaldehyds

Für die Synthese des Azocarbaldehyds wurde die Acetylgruppe des Acetoxymethylfunktionalisierten Azoalkans in einer methanolischen Kaliumcarbonatsuspension abgespalten (V-12). Durch eine Swern-Oxidation (V-13) bei tiefen Temperaturen wurde der für die Olefinierungen benötigte Azoaldehyd erhalten (Schema 3-3).

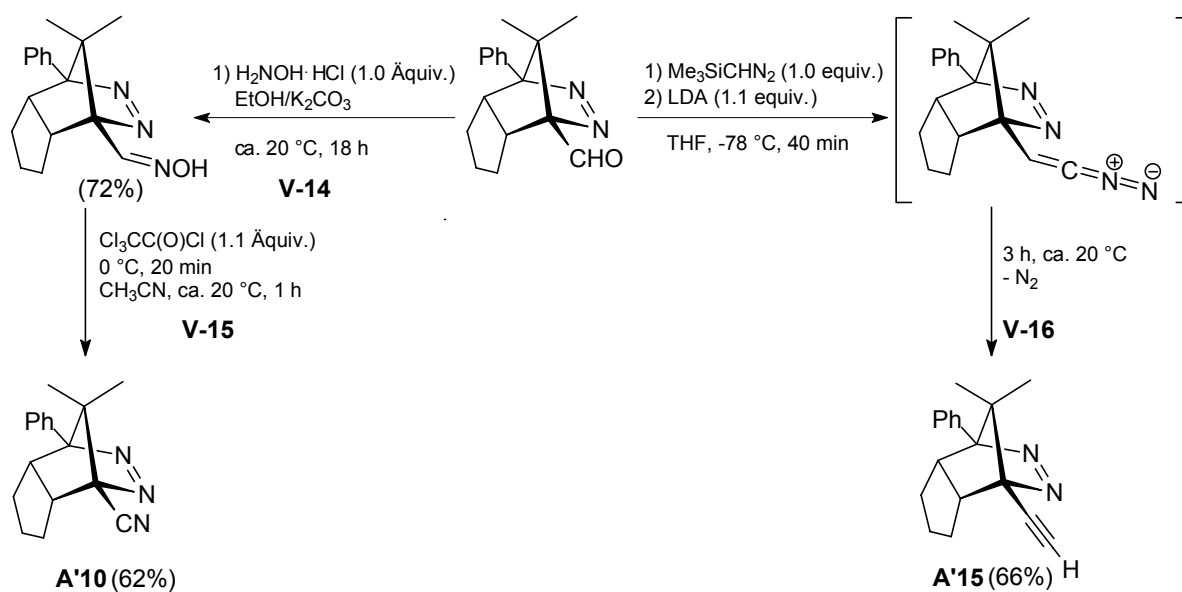


Schema 3-3: Synthese des Azoaldehyds.

Die weiteren Azoalkane **A** mit enständigen Substituenten in der Vinylgruppe wurden durch Olefinierungsreaktionen des Azoaldehyds mit verschiedenen Phosphonaten oder Silanen realisiert, deren Synthese in den Abschnitten 3.1.4 und 3.5.7 detailliert beschrieben wird.

3.1.4. Synthese der propargyl- und heteropropargylsubstituierten Azoalkane **A'10** und **A'15**

Die Synthesen für den Aufbau der unterschiedlichen propargyl- und heteropropargylsubstituierten Azoalkane gehen alle von dem gemeinsamen Azocarbaldehyd aus. Die verschiedenen funktionellen Gruppen konnten durch eine Reihe von sorgfältig ausgewählten Reaktionstypen in unterschiedlichen Ausbeuten eingeführt werden (Schema 3-4).

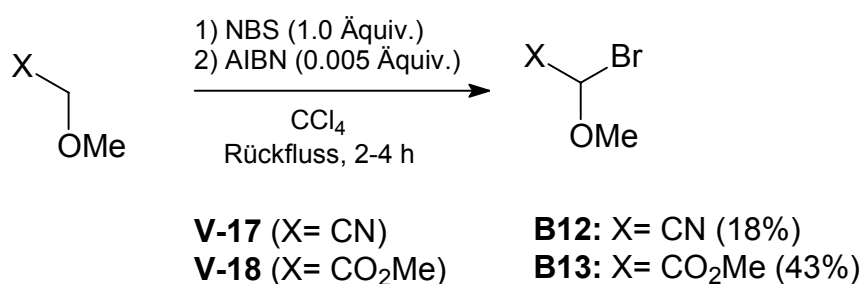


Schema 3-4: Synthese der Azoalkane **A'10** und **A'15**.

Nach der Umwandlung des Azocarbaldehyds in das Aldoximderivat (V-14) wurde die Oximfunktion mittels des Trichlormethylchloroformiats unter milden Bedingungen dehydratisiert und das gewünschte cyanosubstituierte Azoalkan **A'10** erhalten (V-15). Für die Einführung der Acetyleneinheit zum Azoalkan **A'15** musste eine Peterson-Olefinierung, in der gleichzeitig eine Diazomethaneinheit eingeführt wird, vorgenommen werden. Das unmittelbar gebildete Peterson-Produkt spaltet dann während des Erwärmens auf Raumtemperatur molekularen Stickstoff ab, wodurch ein Methylidencarben-Intermediär generiert wird, das sofort unter Bildung der Dreifachbindung eine 1,2-Wasserstoff-Wanderung zum Azoalkan **A'15** eingeht (V-16).

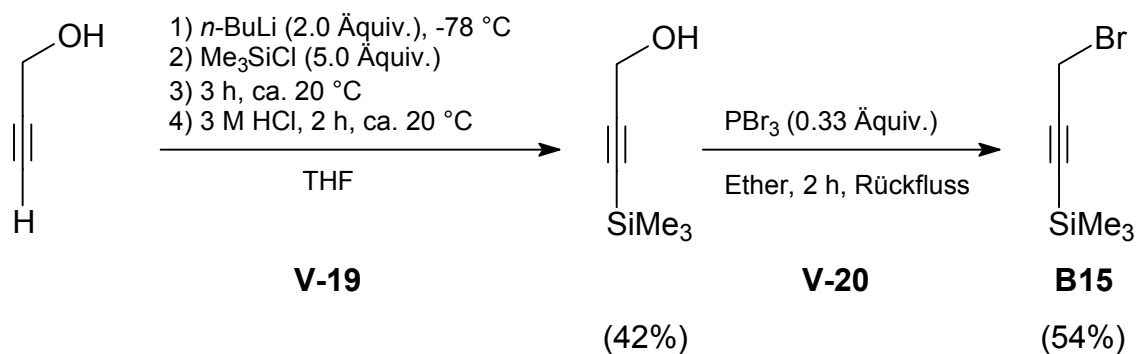
3.1.5. Synthese der bromsubstituierten Verbindungen **B**

Im Folgenden werden die Synthese der bromsubstituierten Verbindungen Bromverbindungen, aus denen sich die Phosphonate ableiten lassen, vorgestellt. Diese werden anschließend für die Anfertigung der Azoalkane **A** weiter verwendet. Die einfachste Methode für die Generierung der benötigten Bromverbindungen besteht darin, die entsprechenden Akzeptor/Donor-substituierten Ausgangsverbindungen mit NBS (V-17 und V-18) in einer Radikalkettenreaktion selektiv an der α -Position zu bromieren (Schema 3-5).⁷⁵



Schema 3-5: Die Synthese der Bromverbindungen **B12** und **B13** mittels NBS-Bromierung.

Für die Bildung der Bromverbindung **B15** konnte eine NBS-Bromierung nicht angewandt werden, worauf die in Schema 3-6 beschriebene Syntheseroute ausgewählt wurde.

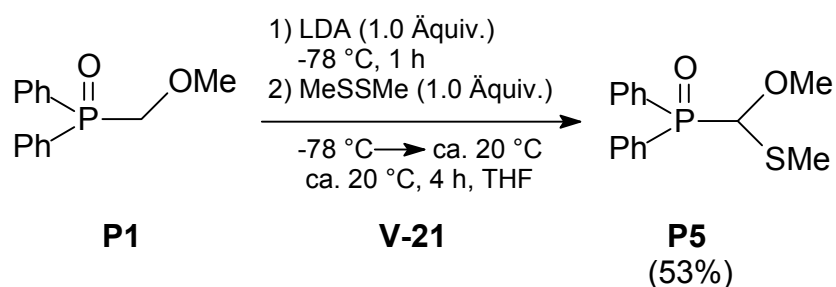


Schema 3-6: Darstellung des Brommethyl-trimethylsilylacetylens **B15**.

Hierzu wurde zunächst der Propargylalkohol sowohl in der Acetylen-Stellung als auch am Sauerstoffatom mit Trimethylsilylchlorid geschützt. Anschließend wurde ohne Produktisolierung die *O*-Silyl-Schutzgruppe selektiv mittels 3-M Salzsäure abgespalten und die monosilylierte Acetylenverbindung destillativ gewonnen (V-19). Diese wurde dann durch Einwirkung von Phosphortribromid in die entsprechende Bromverbindung **B15** umgewandelt und ebenfalls durch Destillation isoliert (V-20).

3.1.5. Synthese der Phosphonate und Phosphinoxide **P**

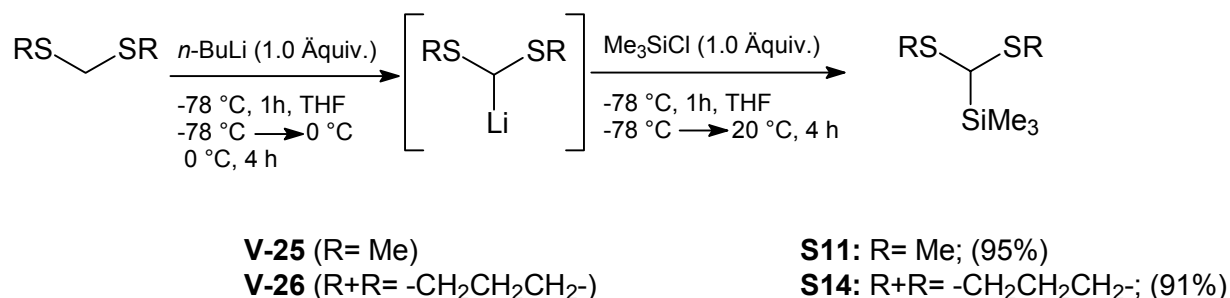
Für die Generierung der diversen Phosphonate und Phosphinoxide konnte kein allgemeines einheitliches Syntheseverfahren angewandt werden. So wurde das Phosphinoxid **P5** (V-21) aus dem monofunktionalisierten Phosphinoxid **P1** synthetisiert (Schema 3-7), wobei nach Deprotonierung des methoxysubstituierten



Schema 3-7: Darstellung des Phosphinoxids **P5**.

3.1.6. Synthese der Silane S

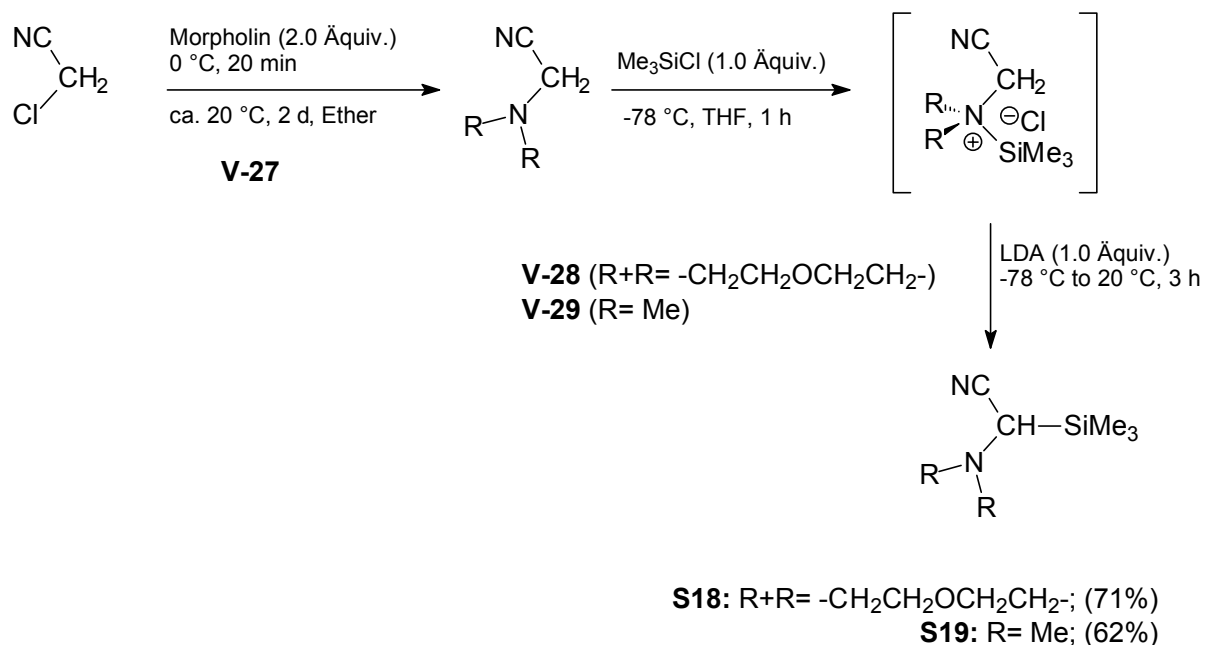
Die Silane **S11** (V-25) und **S14** (V-26) wurden nach der Seebach-Methode⁷⁸ aus den entsprechenden S,S-Acetalen synthetisiert. (Schema 3-10). Die Einführung der Trimethylsilylgruppe wurde durch Addition der entsprechenden deprotonierten



Schema 3-10: Silylierungsreaktion zur Darstellung der Silane **S11** und **S14**.

S,S-Acetale an Trimethylsilylchlorid vollzogen Die Silane **S11** und **S14** wurden anschließend nach wässriger Aufarbeitung destillativ in hoher Ausbeute gewonnen.

Für die Synthese der Silane Synthese **S18** und **S19** (Schema 3-11) konnte die

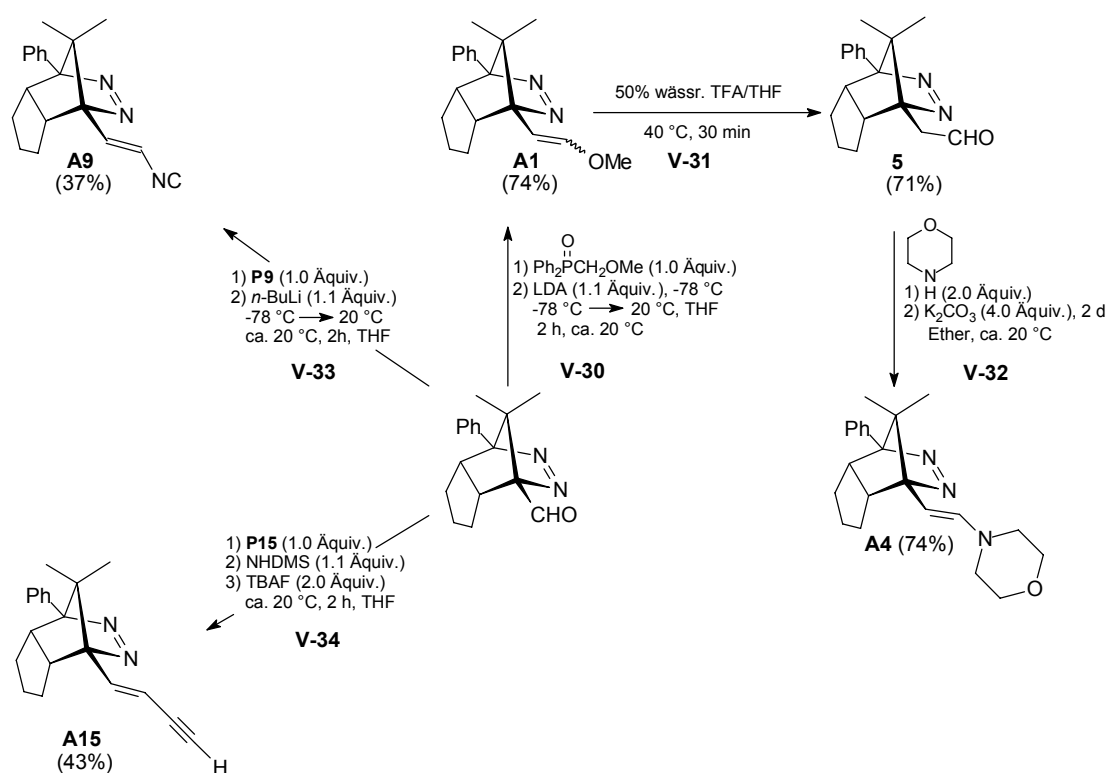


Schema 3-11: Darstellung der Silane **S18** und **S19** aus den entsprechenden Aminoacetonitrilen

Reaktionsequenz in Schema 3-10 nicht ohne weiteres übernommen werden. Zunächst wurden die Aminoacetonitrile mittels Trimethylsilylchlorid bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in die entsprechenden Silaammoniumsalze umgewandelt, aus denen durch Deprotonierung mit LDA die entsprechenden Stickstoffylide *in situ* generiert wurden. Diese gehen eine Stevens-Umlagerung ein, in der die Silylgruppe hochselektiv zum Kohlenstoffatom wandert (V-28 und V-29).⁷⁹

3.1.7. Synthese der Azoalkane **A** mit vinyl- substituierten Brückenköpfen

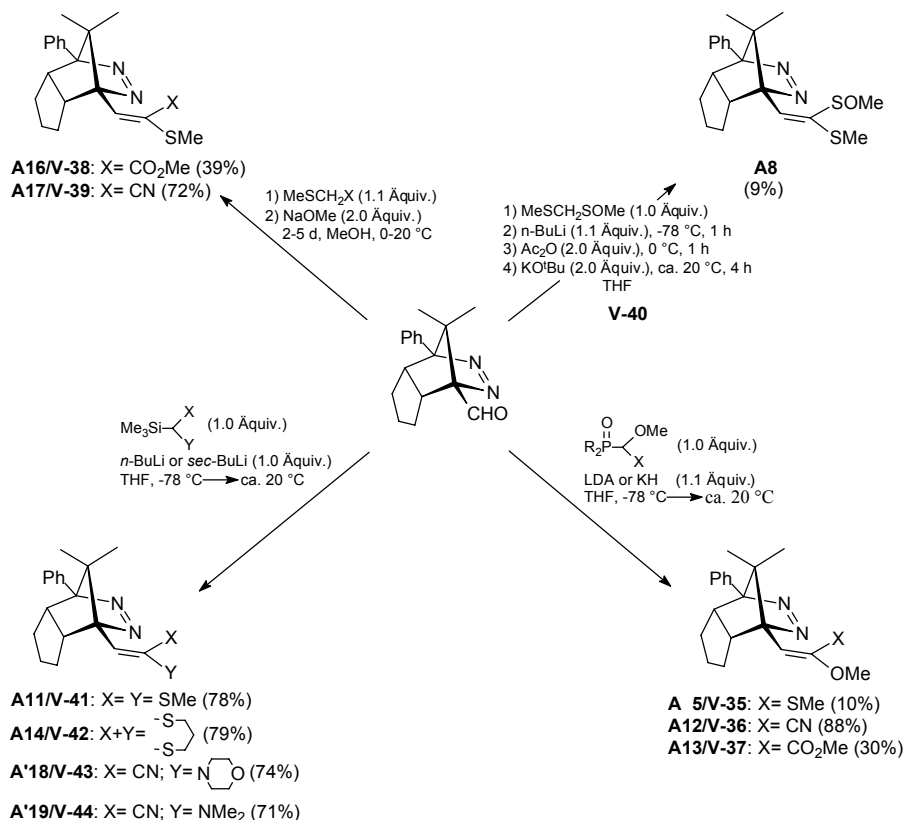
Für die Synthese der Azoalkane **A** musste auf ein breites Repertoire von Olefinierungsreaktionen zurückgegriffen werden, die sich allgemein in drei Kategorien einordnen lassen, nämlich die Horner/Emmons-, die Peterson- und die Knoevenagel-Kondensation. Die Azoalkane **A** mit dem terminal gebundenen Substituenten im Vinylrest wurde entsprechend Schema 3-12 dargestellt.



Schema 3-12: Synthesesequenz für die Darstellung der monosubstituierten Azoalkane **A** mit terminal gebundenen Funktionalitäten.

Um den Azocarbaldehyd in das entsprechende Enamin **A4** zu verwandeln, musste zunächst die Aldehydfunktion einer Homologisierung unterworfen werden, da eine

direkte Einführung der Enamingruppe durch eine Horner/Emmons-Reaktion nicht möglich ist. Für die Homologisierung wurde zuerst der Azocarbaldehyd in den entsprechenden Enoether **A1** (Schema 3-12) mittels einer Horner-Reaktion transformiert (V-30), wobei wesentlich höhere Ausbeuten (76%) verglichen mit der Wittig-Reaktion (28%) erzielt wurden.⁸⁰ Anschließend wurde durch Säurehydrolyse der Enoether **A1** zum homologisierten Aldehyd **5** umgesetzt (V-31). Aus dem Aldehyd **5** wurde dann das Enamin **A4** (Schema 3-12) in hoher Ausbeute (74%) erhalten, wofür Morpholin in einer Kaliumcarcarbonat Suspension eingesetzt wurde. Für die Synthese der Azoalkane **A19** und **A15** wurde ebenfalls die Horner/Emmons-Reaktion eingesetzt. Nach Deprotonierung der entsprechenden Phosphonate (**P9** bzw. **P15**) bei ca. 20 °C wurde der Azoaldehyd zugegeben und weiter zu den gewünschten Azoalkanen umgesetzt (V-33 und V-34). Im Fall von **A15** wurde anschließend im gleichen Eintopf-Verfahren die Abspaltung der Trimethylsilylgruppe mittels TBAF durchgeführt. Die Darstellung der Azoalkane **A**, mit einem zweiten Substituenten am Vinylterminus (Schema 3-13) war synthetisch aufwendig. Da in der Literatur entsprechende



Schema 3-13: Syntheschema für die Darstellung von disubstituierten Azoalkanen **A**.

Synthesemethoden kaum oder unzureichend beschrieben sind, musste im Rahmen dieser Arbeit neue, optimierte Synthesen entwickelt werden. Die Horner/Emmons-Reaktion wurde für die Bildung der Azoalkanen **A5**, **A12** und **A13** eingesetzt. Bei allen diesen Derivaten, mit Ausnahme von **A13**, wurden die entsprechenden Phosphonat- und Phosphinoxidationen bei -78 °C in THF mittels LDA generiert und mit dem Azocarbaldehyd weiter umgesetzt (V-35 bis V-37). Im Falle von **A13** gelang die Olefinierung nur, indem die Deprotonierung des Phosphonats **P13** mittels KH/18-Krone-6 durchgeführt wurde. Für die Bildung der Azoalkane **A16** und **A17** wurde die Knoevenagel-Reaktion¹ eingesetzt (V38 bzw. V-39). Diese Kondensationen gehen von den entsprechenden Akzeptor/Donor-substituierten Methyl-derivate aus und wurden in einer NaOMe-Lösung zwischen 0-20 °C durchgeführt. Die unterschiedliche Ausbeute der Azoalkane **A16** und **A17** hängt direkt von der Reaktionsgeschwindigkeit ab, mit der diese Kondensationen ablaufen. Es muss beachtet werden, dass bei jeder der hier vorgestellten Olefinierungsreaktionen immer eine parallel dazu ablaufende Denitrogenierungsreaktion des labilen Azocarbaldehyds stattfindet, die die Ausbeute des olefinierten Produkts **A** beachtlich einschränkt. Obwohl die Synthese des Azoalkans **A8** (V-40) keine klassische Knoevenagel-Kondensation darstellt, lässt sich bei dieser Umsetzung in einem Eintopf-Verfahren eine aktive Methylen-Einheit unter basischen Bedingungen in mehreren Reaktionsfolgen an einer Carbonylfunktion kondensieren.⁸¹ Die niedrige Ausbeute an Knoevenagel-Produkt (9%) ist hauptsächlich auf die schon erwähnte Zersetzung des Azocarbaldehyds durch Stickstoffabspaltung zurückzuführen.

Hingegen wurden die Azoverbindungen **A11**, **A14**, **A18** und **A19** (V-41 bis V-44) in guten Ausbeuten durch Peterson-Reaktionen synthetisiert (Schema 3.13). Die Silane **S11** und **S14** wurden bei Tieftemperatur mit *n*-BuLi deprotoniert und die entsprechenden Carbanionen mit dem Azocarbaldehyd zu den Azoalkanen **A11** und **A14** umgesetzt.

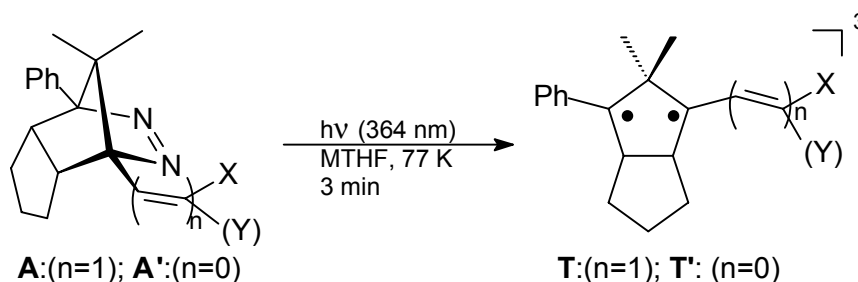
Diese Peterson-Synthese, die so gute Resultate bei der Darstellung der Thioketenacetale **A11** und **A14** erbrachte hat, konnte nicht ohne weiteres für die

¹ Bei der klassischen Knoevenagel-Reaktion des Azocarbaldehyds mit Malondinitril oder α -Cyanessigsäuremethylester und katalytischen Mengen Piperidin war stets eine vehemente Stickstoffabspaltung zu beobachten, worauf die Synthese der Azoalkane **A** mit Akzeptor(EA)/Akzeptor(EA)-Substitution nicht weiter versucht wurde.

Bildung der α -Cyanenamine **A18** und **A19** übernommen werden. So musste für die Darstellung der α -Cyanenamine ein neues Synthesekonzept ausgearbeitet werden, da die Einführung solcher Akzeptor/Donor-Funktionalitäten nach Peterson in der Fachliteratur zuvor nicht beschrieben worden ist. Die für die Peterson-Olefinierungen notwendigen Carbanionen wurden hochselektiv durch α -Deprotonierung in **S18** und **S19** mittels *sec*-BuLi bei tiefer Temperatur generiert. Anschließend wurde der Azocarbaldehyd zugegeben und dieser zu den entsprechenden α -Cyanoenaminen **A18** und **A19** umgesetzt. Zu bemerken ist, dass die Verwendung sowohl von *n*-BuLi als auch LDA viel schlechtere Ausbeuten an α -Cyanoenamine ergab. Diese neuartige Synthesemethode für α -Cyanoenamine wurde mit anderen Carbonylverbindungen getestet, und die Ergebnisse dieser Olefinierung sind im Anhang ausführlich dargestellt.

3.2. EPR-Spektroskopie der Triplett-diradikale

Die Triplett-diradikale **T** und **T'** wurden aus den entsprechenden Azoalkanen **A** und **A'** durch Bestrahlung mit den drei UV-Linien eines Argonionenlasers (333, 351 und 364 nm) in einer 2-Methyltetrahydrofuran Matrix (MTHF) bei 77 K generiert (Schema 3-14).^{82,83} Die Matrix blieb bei der Bestrahlung klar, verfärbte sich jedoch



Schema 3-14: Tieftemperaturphotolyse zur Generierung der Triplett-diradikale **T** bzw. **T'**.

meist gelb-grün. Die Farbe, die bei 77 K über Tage zu beobachten war, verschwand jedoch sofort beim Auftauen der Matrix und ist der Eigenabsorption der bei 77 K persistenten Diradikale **T** und **T'** zuzuschreiben. Die hohe Persistenz der Diradikale bei 77 K spiegelt sich in der Tatsache wider, dass alle nach dieser Methode generierten Proben ein für Triplett-diradikale typisches EPR-Spektrum zeigen,

welches selbst nach mehreren Tagen bei 77 K nahezu unveränderte Signalintensitäten aufweist.

Als eindeutiger Beweis für das Vorliegen eines Triplett-EPR-Spektrums ist das Auftreten des quantenmechanisch verbotenen Halbfeldsignals ($\Delta m_S = \pm 2$) im Bereich von 1653-1662 G (Mikrowellenfrequenz 9.43 G) zu werten (Abbildung 3-1).

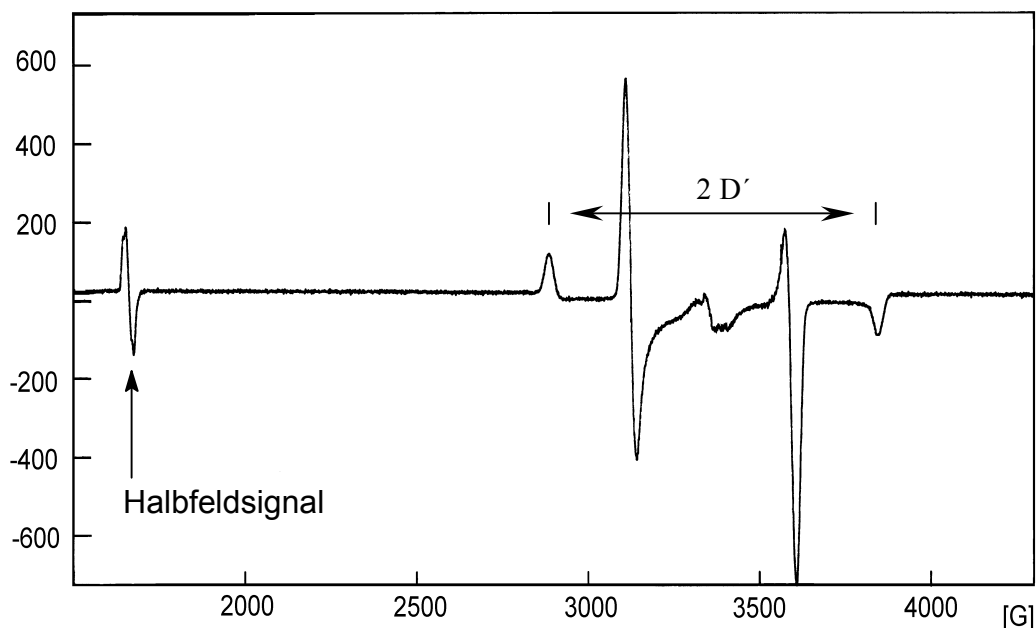


Abbildung. 3-1: Repräsentatives EPR-Spektrum eines Triplett-dirakals **T**.

Da der E -Parameter in hohem Maße von der Symmetrie des Diradikals abhängt, wird er üblicherweise auch als Symmetrieparameter bezeichnet. Er ist jedoch auch stark vom Abstand ($\sim r^{-5}$) zwischen den beiden wechselwirkenden Radikalzentren abhängig. Für große Abstände, zum Beispiel für das in dieser Arbeit untersuchte Cyclopentan-1,3-diyl-Triplett-diradikal ($r = 238$ pm), geht E ebenfalls sehr schnell gegen null.²⁷

Gemäß Gl. 3-1 kann der D -Parameter aus dem Abstand D' (in Gauß) zwischen den

$$|D/hc| = D' \cdot 9.347942 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ G}^{-1} \quad (3-1)$$

beiden Z-Signalen im Bereich $\Delta m_S = \pm 1$ -Bereich berechnet werden, der genau $2D$ beträgt. Die in Tabelle 3-1 zusammengefassten EPR-spektroskopischen Daten zeigen eine deutliche Abhängigkeit des D -Wertes von den jeweiligen Substituenten.

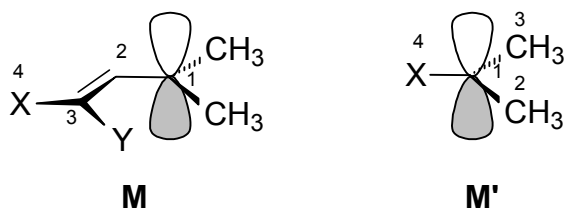
Tabelle 3-1: EPR-spektroskopische Daten der Triplett-diradikale **T** versus **T'**^a

T	V.-Nr	$\Delta M_S = 2^b$	$\Delta M_S = 1$		$D^{d)}$	$ D/hc ^{e)}$	$g^f)$
			$B_{X,min}^{c)}$	$B_{X,max}^{c)}$			
T' 6	V-46	1655.8	2726.6	4001.5	637.5	0.0595	2.0039
T' 9	V-47	1653.6	2752.6	3979.6	613.5	0.0573	2.0035
T'14	V-48	1654.2	2785.4	3935.8	575.2	0.0537	2.0019
T 1	V-49	1654.5	2848.5	3873.4	512.4	0.0479	2.0020
T 2	V-50	1648.2	2855.2	3867.5	506.0	0.0473	2.0022
T 4	V-51	1654.3	2890.7	3883.7	482.4	0.0443	2.0093
T 5	V-52	1658.9	2905.8	3830.5	493.2	0.0432	2.0020
T 8	V-53	1660.6	2924.9	3799.0	437.0	0.0408	2.0026
T10	V-54	1655.6	2935.9	3785.3	424.7	0.0397	2.0019
T11	V-55	1650.8	2959.2	3765.9	403.3	0.0377	2.0030
T12	V-56	1654.7	2957.8	3760.7	401.4	0.0375	2.0011
T13	V-57	1653.9	2963.3	3760.7	398.7	0.0373	2.0027
T14	V-58	1653.9	2965.9	3764.8	399.4	0.0373	2.0047
T15	V-59	1660.6	2967.3	3759.3	396.0	0.0370	2.0035
T16	V-60	1651.4	2981.0	3738.8	378.9	0.0354	2.0014
T17	V-61	1652.8	2993.4	3726.9	367.2	0.0343	2.0019
T18	V-62	1655.6	3023.7	3693.9	335.1	0.0312	2.0008
T19	V-63	1654.1	3034.4	3695.1	330.3	0.0309	2.0022

^a In 2-MTHF-Matrix bei 77 K, $\nu_0 = 9.43$ GHz, $|E/hc| \leq 0.002$ cm⁻¹. ^b Halbfeldsignal in Gauß ^c In Gauß.
^d $D_X' = (B_{X,max} - B_{X,min})/2$ in Gauß. ^e In cm⁻¹. ^f $g = h\nu_0 / \mu_B B$.

3.3. Quantenmechanische Berechnung der Spindichten der Radikalfragmente **M** und **M'**

Die Dipol/Dipol-Wechselwirkungen, die den *D*-Parameter der Diradikale **T** und **T'** verursachen, werden durch die Interaktion der beiden Radikalzentren im Cyclopentandiyl-Fünfring bestimmt. Der *D*-Wert wird mittels der Formel in Gl. 3-1 für solche lokalisierte Tripletspezies beschrieben, und ist ein Maß für die Spindichte in analog substituierten Monoradikalen der Struktur **M** und **M'**. Zur Korrelation der experimentellen *D*-Werte mit elektronischen Eigenschaften der Triplett-diradikale **T** und **T'** wurden mit Hilfe quantenmechanischer Rechenmethoden die Spindichteverteilungen entsprechend substituierter Monoradikale **M** und **M'** bestimmt.⁸⁴ Für die Berechnung der Spindichteverteilung in den Allylradikalen **M** wurde der Diederwinkel der Isopropylidengruppe bezüglich des π -Systems und für den Radikalfragment **M'** bezüglich der Gruppe X auf 0° fixiert (Abbildung. 3-2).



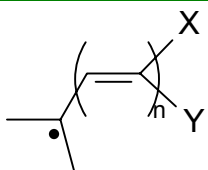



$$\theta(1,2,3,4) = 0$$

Abbildung. 3-2: Modell zur Berechnung der Spindichteverteilung in den Radikalfragmenten **M** und **M'**.

Dadurch wurde eine optimale Wechselwirkung der Vinylgruppe mit dem Radikalzentrum erreicht, und die Substituenteneffekte wurde maximiert.

Die Berechnung der Spindichteverteilung in den Radikalfragmente **M** und **M'** erfolgte unter Verwendung der semiempirischen PM3(AUHF-CI)-Methode. Die Ergebnisse dieser Spindichteberechnungen sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2: Semiempirisch PM3(AUHF-CI) berechnete Spindichte in den entsprechenden substituierten Radikalfragmenten **M** und **M'**

M/M'	X	Y	
M^a : (n=0); M^{a,b} : (n=1)			
M' 6	CO ₂ Me	-	0.778
M' 9	CN	-	0.739
M'10	NC	-	0.755
M'15	C≡CH	-	0.698
M 1	OMe	H	0.578
M 2	H	H	0.573
M 4		H	0.491
M 5	OMe	SMe	0.462
M 8	SMe	SOMe	0.461
M 9	NC	H	0.461
M 11	SMe	SMe	0.356
M 12	OMe	CN	0.366
M 13	OMe	CO ₂ Me	0.354
M 14			0.396
M 15	C≡CH	H	0.347
M 16	SMe	CO ₂ Me	0.352
M 17	SMe	CN	0.308
M 18		CN	0.239
M 19	NMe ₂	CN	0.269

^a Geometrieoptimierung durch AUHF-Wellenfunktionen mittels PM3-Methode und anschließende Spindichteberechnung durch eine single-point CI-Rechnung.¹³ ^b Angegebene Spindichte setzt sich aus dem Spindichtemittelwert für den entsprechenden *E*- und *Z*-Radikalfragmenten zusammen.

4. Diskussion

4.1. Radikalstabilisierung in Propargyl- und Heteropropargyl-Radikale

In diesem Abschnitt werden die elektronischen Einflüsse von Mehrfachbindungen auf ein Radikalzentrum analysiert und diskutiert, Dafür sollen die *D*-Parameter der Triplett-diradikale **T** und **T'** laut Gl. 1-9 als Maß für die Spindichte-Verteilung in den entsprechenden Monoradikalfragmenten **M** und **M'** dienen. Es wird vorausgesetzt, dass eine durch den Substituenten verursachte größere Spindelokalisation auch eine höhere Radikalstabilisierung widerspiegelt.⁸⁵ Der *D*-Parameter wurde EPR-spektroskopisch für die Triplett-diradikale **T** und **T'**, die durch Photolyse der entsprechenden Azoalkane **A** und **A'** erzeugt wurde, experimentell bestimmt, während die Spindichte (ρ) mittels der semiempirischen PM3(AUHF/CI)-Methode für die **M** und **M'** Radikalfragmente quantenmechanisch berechnet wurden. Damit erlaubt die Relation zwischen dem *D*-Parameter und der Spindichte (ρ) in Gl. 1-9 Theorie und Experiment zu prüfen. Um einen besseren Überblick über die Spindelokalisationseigenschaften zu bekommen, wurde in Tabelle 4-1 die

Tabelle 4-1: *D*-Werte der Triplett-diradikale **T** und **T'** und berechnete Spindichten PM3(AUHF/CI) der entsprechenden Radikalfragmente **M** und **M'**.

X	T		T'		M		M'	
	<i>ID/hcl</i> (cm ⁻¹) ^a				Spindichte (ρ)			
-Me ^b		0.0456		0.0671		0.551		0.799
-CO ₂ Me	T6	0.0414	T'6	0.0595	M6	0.487	M'6	0.778
-CN	T9	0.0400	T'9	0.0573	M'9	0.474	M9	0.755
-NC	T10	0.0397	T'10	(0.0569) ^c	M'10	0.461	M10	0.739
-C≡CH	T15	0.0370	T'15	0.0537	M'15	0.447	M15	0.698
-Ph ^b		0.0326		0.0506		0.430		0.640
-CH=CH ₂ ^b		0.0333		0.0473		0.401		0.573
- <i>p</i> -C ₆ H ₄ NO ₂ ^b		0.0326		0.0462		0.393		0.543

^a Die Werte für die neuen Derivate -CO₂Me, -CN, -NC, und -C≡CH sind aus der Tabelle 3-1 entnommen. ^b Werte erhalten aus Lit.^{52, 26} ^c Nicht gemessen sondern aus Abbildung 4-3 extrapoliert.

welche aus der vorliegenden Arbeit zusammen mit bereits bekannten D - und ρ -Werten zusammengestellt. Zu beachten, ist dass in den **T**- und **M**-Spezies die Substituenten mittels einer Etheneinheit mit dem Radikalzentrum verbunden sind, während in **T'** und **M'** die Substituenten direkt am Radikalkohlenstoff sitzen. Beide Substituentensätze der Triplett-diradikale **T** und **T'** geben die elektronischen Einflüsse gleichartig wieder, wie die nahezu perfekte ($r^2 = 0.995$) Korrelation deren D -Werte in Abbildung 4-1 zeigt. Dass weiterhin D -Parameter ein zuverlässiges Maß der

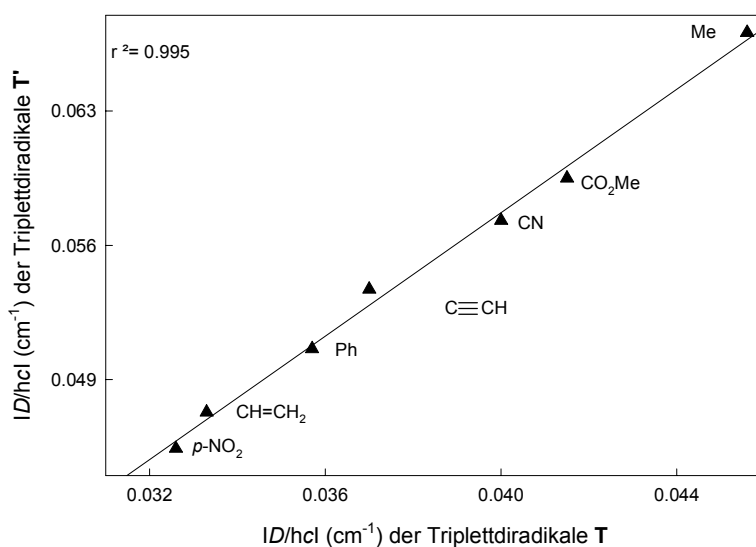


Abbildung 4-1: Korrelation der D -Werte der Triplett-diradikale **T** und **T'**.

Spindichte darstellt (siehe Gleichung 1-9), ist durch die gute Korrelation ($r^2 = 0.950$) der D -Werte der Triplett-diradikale **T** und **T'** mit den Hyperfeinkopplungskonstanten $a(hfc)$ der entsprechenden Monoradikale **M** und **M'** in Abbildung 4-2 überzeugend bestätigt. Die EPR-spektroskopisch bestimmte Hyperfeinkopplungskonstante $[a(hfc)]$ ist eine allgemein akzeptierte experimentelle Größe für die theoretisch berechneten Spindichten in Radikalen, die funktionell miteinander durch die etablierte McConnell-Gleichung verbunden sind (Gl. 1-4).^{21,22} Erwartungsgemäß,^{27, 28} besteht eine exzellente Korrelation ($r^2 = 0.982$) zwischen dem D -Parameter der Triplett-diradikale **T** und **T'** und der Spindichte der Monoradikalfragmente **M** und **M'**. Zweifelsohne

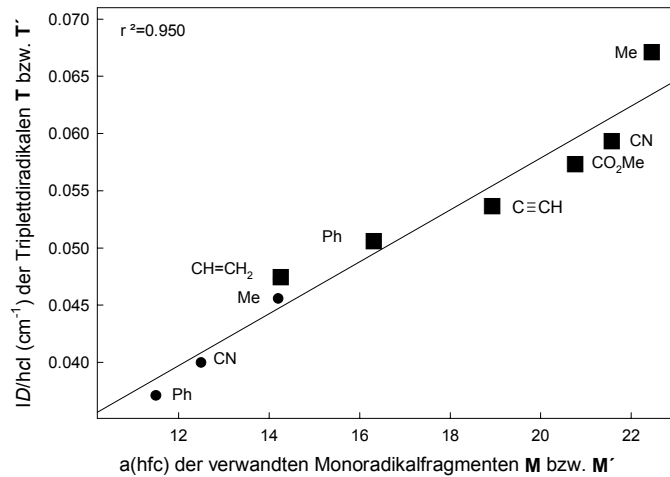


Abbildung 4-2: Korrelation des D -Parameters der Triplett-diradikale T und T' mit der Hyperfeinkopplungskonstante $[a(\text{hfc})]$ der verwandten Radikale M bzw. M' .

wird der elektronische Einfluss der Substituenten in den zwei Reihen T/M und T'/M' mittels des D -Parameters sehr gut wiedergeben, d.h. je kleiner der D -Wert ist, desto kleiner ist die Spindichte am Radikalzentrum, d.h. die Delokalisation (Stabilisierung) des Substituenten wird effektiver. Zu beachten ist, dass alle direkt gebundenen Substituenten in T'/M' (gekennzeichnet mit ■) eine separate Gruppe am „oberen“ Ende der Korrelation in Abbildung 4-3 bilden, und, dass sich die mit dem Ethenlinker verbundenen Substituenten in T/M (gekennzeichnet mit ●) am „unteren“ Ende

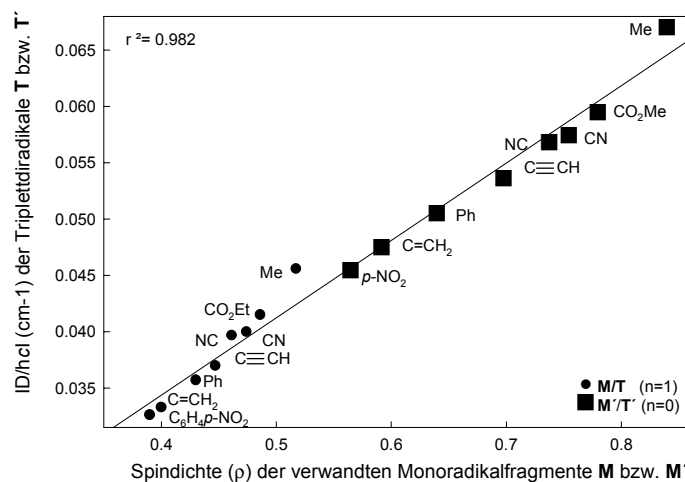


Abbildung 4-3: Korrelation der D -Parameter der Triplett-diradikale T und T' mit der berechneten Spindichte $[PM3(\text{AUHF/CI})]$ der entsprechenden Radikalfragmente M bzw. M' .

befinden. Letztere besitzen einen kleineren D -Wert und eine geringere Spindichte am Radikalzentrum, was eine höhere Delokalisation des ungepaarten Elektrons bedeutet. Dies ist jedoch nicht ein Effekt des elektronischen Einflusses des Substituenten, sondern wird hervorgerufen durch den Ethenlinker, der für ein höher delokalisiertes Stammsystem sorgt, was und allgemein als „Spinverdünnung“ bezeichnet wird.⁵³ Zu betonen ist, und wie schon vorher gesagt als die Abbildung 4-1 präsentiert wurde, dass das Ausmaß der Delokalisierung seitens des Substituenten in beiden Reihen **T/M** und **T'/M'** gleich ist. Jedoch müssen Vergleiche der elektronischen Substituenteneffekte für denselben Radikaltyp getätigt werden.

Auffällig bei dieser Korrelation (Abbildung 4-1) war der Verbleib des direkt Isonitrilsubstituierten Triplett-diradikals **T'10**. Dieses Derivat konnte nicht in die Korrelation von Abbildung 4-1 aufgenommen werden, da das entsprechende Azoalkan **A'10**, die Vorstufe für das Triplett-diradikal **T'10**, nicht dargestellt werden konnte. Aufgrund der guten gemeinsamen Korrelation in Abbildung 4-1, ist es jedoch möglich aus dem entsprechenden D -Wert des Triplett-diradikals **T10** den D -Wert des direktsubstituierten Triplett-diradikals **T'10** durch Extrapolation zu ermitteln (siehe Tabelle 4-1, Wert in Klammern). Der Vorteil dieses Vorgehens sollte erkenntlich sein, denn es genügt, einen der Werte von **T** oder **T'** zu kennen, um den entsprechenden fehlenden Wert von **T'** bzw. **T** zu extrapolieren.

Aufgrund der exzellenten gemeinsamen Korrelation für die Triplett-diradikale **T** und **T'** (Abbildung 4-3) können jetzt die elektronischen Effekte des Substituenten auf die Spin-Delokalisation diskutiert werden. Die folgende zunehmende Spindelokalisation geht aus Abbildung 4-3 hervor: $-\text{CO}_2\text{Me} < -\text{CN} \approx -\text{NC} < -\text{C}\equiv\text{CH} < -\text{Ph} < -\text{C}=\text{CH}_2$. Daraus entnimmt man, dass die Dreifachbindungen eine intermediäre Stellung bezüglich ihrer Radikalstabilisierung einnehmen. So liegen diese Dreifachbindungssysteme zwischen einem moderaten radikalstabilisierenden Substituenten wie der Estergruppe und den guten radikalstabilisierenden Phenyl- bzw. Vinylgruppen.

Da die Spindelokalisation im Allylradikal besser ist als im Propargylradikal, folgt daraus, dass die allylische Radikal-Stabilisierung gegenüber der propargylischen effektiver ist. Während in dem Allylradikal das ungepaarte Elektron gleichmäßig auf

beide terminalen Positionen verteilt wird, kommt es in der Propargyl/Allenyl-Mesomerie zu einer höheren Gewichtung der propargylischen gegenüber der allenylischen mesomeren Grenzstruktur, da in der letztgenannten der Spin auf der ungünstigeren vinylischen Radikalseite verbleibt (Abbildung 4-4).⁶⁷ Diese

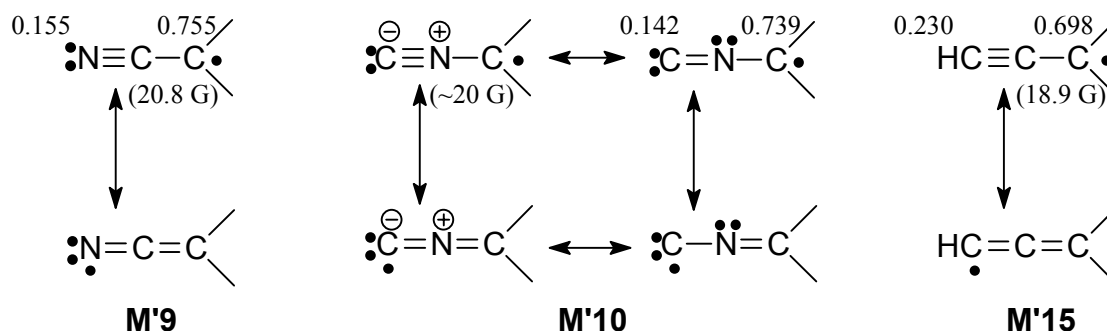


Abbildung 4-4: Mesomere Grenzstrukturen für das Heteropropargyl- und das Propargylradikalfragment sowie die berechneten Spindichten (ρ) und die EPR-spektroskopischen Hyperfeinkopplungskonstanten [$a(\text{hfc})$ -Werte in Klammern].

unterschiedliche Gewichtung der mesomeren Grenzstrukturen wird auch durch die Hyperfeinkopplungskonstanten [$a(\text{hfc})$] (Abbildung 4-2) untermauert, denn der $a(\text{hfc})$ -Wert von für die terminalen H-Atome in dem Allylradikal²⁶ ist 14.0 G und für die entsprechenden H-Atome im Propargylradikal 18.9 G.⁶⁶

Wenn im Propargylradikal der CH-Terminus durch ein N-Atom ersetzt wird, erscheint das daraus resultierende isoelektronische Cyanmethylnradikal destabilisiert gegenüber dem Propargylradikal, wie die höheren D -Werte von **T'9** und **T'15** (Tabelle 4-1) sowie die höheren Hyperfeinkopplungskonstanten der Methylenprotonen für **M'9** und **M'15** zeigen. Auch die $a(\text{hfc})$ -Werte in Abbildung 4-1 bestätigen diesen Trend (18.9 G für das Propargyl-⁶⁶ und 20.8 G für das Cyanmethylnradikal⁶⁷). Die schlechtere Delokalisation des ungepaarten Elektrons im heteroatomtragenden Radikal wird durch die Elektronegativität des Heteroatoms bewirkt, da in der Allenyl-mesomeren Grenzstruktur das ungepaarte Elektron den ungünstigen N-Terminus besetzt.⁸⁶

Einen außergewöhnlichen Fall stellt das Heteropropargylradikal **M'10** dar, welches aus dem Austausch des zentralen Kohlenstoffatoms gegen ein Stickstoffatom in dem

Propargylradikal **M'15** resultiert (Abbildung 4-4). Obwohl das Isocyanomethylradikal EPR-spektroskopisch studiert wurde, ist nur die Hyperfeinkopplungskonstante beim Stickstoffatom bekannt [$a(\text{hfc})_{\text{N}} = 6.5 \text{ G}$], da die starken anisotropen Effekte die Bestimmung der Hyperfeinkopplungskonstante mit den Methylenprotonen verhindert.⁶⁸ Allerdings muss auch betont werden, dass solche Radikale nicht immer aus einfachen Radikalquellen generiert werden können. Deshalb stellt die Photodenitrogenierung der Azoalkane (**A/A'**) eine gute Alternative zur Ermittlung der radikalstabilisierenden Effekte von sonst kaum zugänglichen Funktionalitäten wie die Isonitrilgruppe dar. In der Tat, kann für das Isocyanomethylradikal ein $a(\text{hfc})$ -Wert von 20 G extrapoliert werden (Abbildung 4-2), der sehr nahe dem geschätzten Wert von 21 G kommt.⁶⁸ Darüber hinaus wurde mit den semiempirischen berechneten Spindichten $[\text{PM3}(\text{AUHF}/\text{CI})]$ der Radikalfragmente **M'** (Zahlen oberhalb der Strukturen in Abbildung 4-4) sowie den $a(\text{hfc})$ -Werten (Zahlen in Klammern unterhalb den Strukturen) gezeigt, dass das Isocyanomethylradikal das ungepaarte Elektron etwa gleich stark delokalisiert wie das strukturell verwandte Cyanomethylradikal. Beide delokalisieren die Spindichte allerdings eindeutig schlechter als das Propargylradikal.

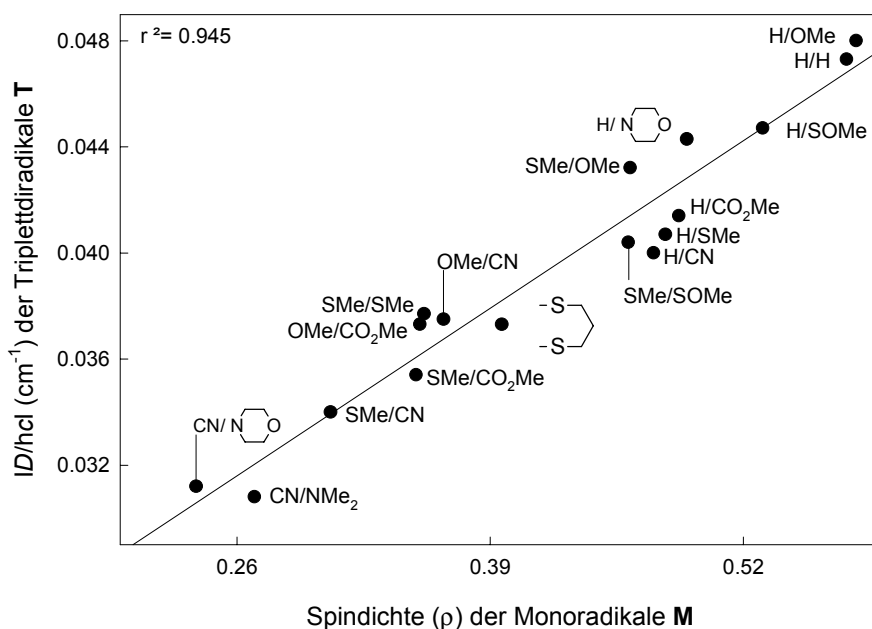
Auf der Basis der Spindichtewerte wird die Radikalstabilisierung des Isocyanomethylradikals aus den verschiedenen mesomeren Grenzstrukturen abgeleitet (Abbildung 4-4). Obwohl in den mesomeren Grenzstrukturen der Isocyanfunktion das ungepaarte Elektron überwiegend auf dem Kohlenstoffterminal verbleibt, sind weder die allenylische noch die iminische Form in der Lage, den Spin effektiv zu delokalisieren. In der heteroallenylischen Struktur widersetzt sich das positiv geladene Stickstoffatom solcher Delokalisation, während in der iminischen Form ein noch elektroneffizienteres Kohlenstoffatom als in der carbanionischen Struktur gebildet wird. Infolgedessen ist die Spindelokalisation in dem heteropropargylischen Radikalfragment **M'10** weniger effektiv als in der propargylischen Spezies **M'15**.

Die hier durchgeführte Studie über die Spinverteilung in den Dreifachbindungssystemen hat gezeigt, dass das Propargylradikal das ungepaarte Elektron weniger stabilisiert als das entsprechende Allylradikal. Die geringere Spindelokalisation, die bei den 1-Azaallylradikalen beobachtet wurden,⁵³ konnte erneut in den in der

Heteropropargylreihe bestätigt werden. Kaum zu erwarten war, dass keine nennenswerte Unterschiede zwischen der Cyan- und der Isocyanogruppe als radikalstabilisierende Gruppe bestehen.

4.3. Radikalstabilisierung in den geminal disubstituierten Allylradikalen **M**

In diesem Abschnitt werden die elektronischen Effekte in geminal disubstituierten Radikalen (Tabelle 3-1) analysiert und diskutiert. Auch für diese Systeme wurde eine






Schema 4-5: Korrelation zwischen dem *D*-Parameter von **T** und die PM3(AUHF/CI) berechneten Spindichten von **M**.

gute ($r^2 = 0.945$) Korrelation zwischen den experimentellen *D*-Werten der Triplett-diradikale mit dem berechneten Spindichten [PM3(AUHF/CI)-Methode] der entsprechenden Monoradikalfragmente **M** erhalten (Abbildung 4-5). Hier zeigt sich erneut, dass der *D*-Parameter die Spindichte am Radikalzentrum zufriedenstellend wiedergibt. Obwohl eine höhere Streuung zu vernehmen ist, führt eine geminale Disubstitution am Radikalzentrum zu einer allgemeinen Absenkung der Spindichte (bessere Delokalisation mittels des Substituenten) des Radikalfragments **M**, wenn man die Werte mit dem unsubstituierten Fall (H/H) als Referenzpunkt vergleicht.

Für die semiquantitative Erfassung dieser Substituenteneffekte wird die im Kenntnisstand/Problemstellung präsentierte Vorgangsweise von Viehe⁵⁶ und Korth/Sustmann⁶⁰ verwendet. Die erforderlichen C^{exp} -, C^{cal} - und ΔC -Werte der einzelnen Substituentenpaare wurden mittels Fischers Inkrementmethode⁶¹ aus den entsprechenden D -Werten (Tabelle 3-1) berechnet und sind in Tabelle 4-2 aufgelistet. In dieser Tabelle sind auch die monosubstituierten Radikalfragmente angegeben, denn für die Berechnung des Wechselwirkungsparameters (ΔC) sind die experimentellen Delokalisierungsparameter (C^{exp}) der monosubstituierten Systeme notwendig. Die experimentellen Daten sind nach zunehmender Größe bzw. höhere Delokalisation (C^{exp}) geordnet, so dass ein hoher C^{exp} -Wert eine effektivere Spinverteilung über die wechselwirkenden Substituenten besagt. Zu erläutern ist, dass die experimentellen D -Werte in Tabelle 3-1 von oben nach unten fallen, während die berechneten C^{exp} -Werte in Tabelle 4-2 steigen, jedoch beide Trends für eine bessere Spindelokalisation sorgen. Zur weiteren Orientierung wird darauf hingewiesen, dass in der folgenden Diskussion die berechneten Werte der Parameter C^{exp} , C^{cal} und ΔC auf das Monoradikalfragment **M** angewendet werden, obwohl diese ursprünglich aus experimentellen Daten der Triplett-diradikale **T** stammen.

Die relevanten Daten beziehen sich auf den Wechselwirkungsparameter $\square C$, der mit positiven Werten ($\Delta C > 0$) synergetische Einflüsse der geminalen Substituenten entspricht und mit negativen Werten ($\Delta C < 0$) antagonistische Effekte widerspiegelt, während Nullwerte additives Verhalten wiedergeben. Die höchste Radikalstabilisierung gehört zweifelsohne den EA/ED-Paaren **M18/19**, in denen der Aminosubstituent die Rolle eines Donors und der Cyansubstituent die Funktion eines Akzeptors übernimmt. Dieses Beispiel zeigt, dass die wechselwirkenden Substituenten nicht nur das benachbarte Radikalzentrum individuell zu stabilisieren vermögen (additives Verhalten), sondern darüber hinaus diese über einen unverkennbaren synergetisch stabilisierenden Effekt verfügen, der durch die markant positiven ΔC -Werten von +67 für **M19** und +63 für **M18** ausgedrückt wird.

Tabelle 4-2: Experimenteller (C^{exp}) und berechneter Delokalisationsparameter (C^{cal}) und der Wechselwirkungsparameter (ΔC) für die Triplett-diradikale **T**.^a

T1-19		X	Y	C^{exp} ^a	C^{cal} ^b	ΔC ^c
T 1	(M 1) ^e	H	OMe	-0.010		
T 2	(M 2) ^e	H	H	0.000		
T 3	(M 3) ^e	H	SOMe	0.055		
T 4	(M 4) ^e	H		0.064		
T 5	(M 5) ^e	SMe	OMe	0.086	0.131	- 34
T 6	(M 6) ^e	H	CO ₂ Me	0.125		
T 7	(M 7) ^e	H	SMe	0.140		
T 8	(M 8) ^e	SMe	SOMe	0.146	0.187	- 22
T 9	(M 9) ^e	H	CN	0.155		
T11	(M11) ^e	SMe	SMe	0.203	0.041	- 22
T12	(M12) ^e	OMe	CN	0.208	0.163	+42
T13	(M13) ^e	OMe	CO ₂ Me	0.212	0.260	+59
T14	(M14) ^e			0.212	0.041	- 18 ^f
T16	(M16) ^e	SMe	CO ₂ Me	0.252	0.247	+ 2
T17	(M17) ^e	SMe	CN	0.282	0.273	+ 3
T18	(M18) ^e	CN		0.341	0.209	+ 63
T19	(M19) ^e	CN	NMe ₂	0.349	0.209	+ 67 ^g

^a Die hierfür notwendigen D -Werte sind der Tabelle 3-1 entnommen worden. ^b Mittels Gl. 2-1 berechnet (siehe Abschnitt 2). ^c Mittels Gl. 1-19 (siehe Abschnitt 1.5). ^d Mittels Gl. 1-20 (siehe Abschnitt 1.5). ^e Obwohl die C^{exp} -Werte aus den D -Daten für die Triplett-diradikale **T** berechnet wurden, werden wir uns in der Diskussion auf die elektronischen Substituenteneffekte auf die Monoradikalfragmente **M** beziehen. ^f Für die Berechnung dieses ΔC -Wertes wurde C^{cal} von **T11** verwendet. ^g Für die Berechnung dieses ΔC -Wertes wurde C^{cal} von **T4** verwendet, da das entsprechende Diradikal mit NMe₂/H-Substitution nicht zugänglich war.

Die Daten belegen, dass die Radikalfragmente **M18** und **M19** eine zusätzliche Delokalisierung erfahren haben, nämlich der des captodativen Effekts. Als Folge der EA/ED-Substitution wird jetzt das ungepaarte Elektron nicht nur von der einen oder die anderen funktionellen Gruppe delokalisiert, sondern mehrere Resonanzstrukturen sind beteiligt, in denen das ungepaarte Elektron über beide wechselwirkende Substituenten verteilt ist (Abbildung 4-6).

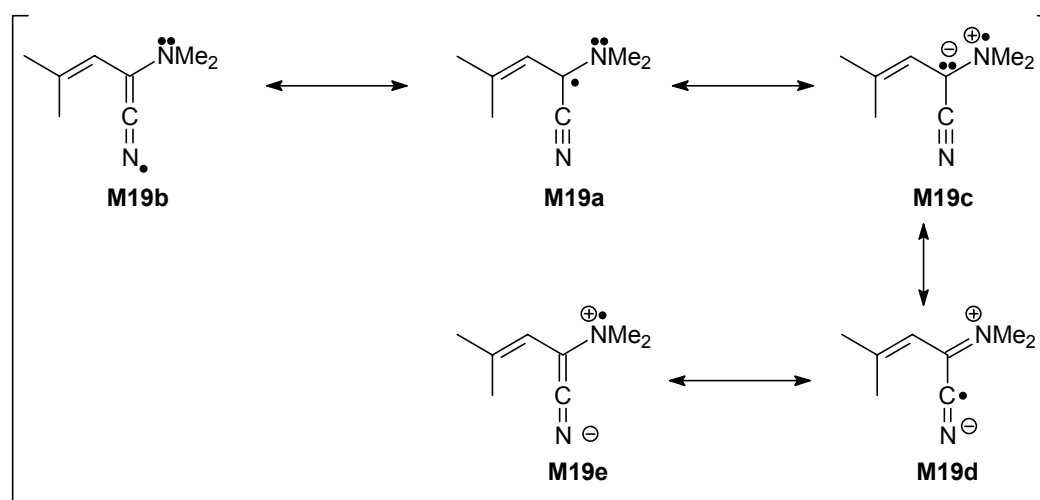
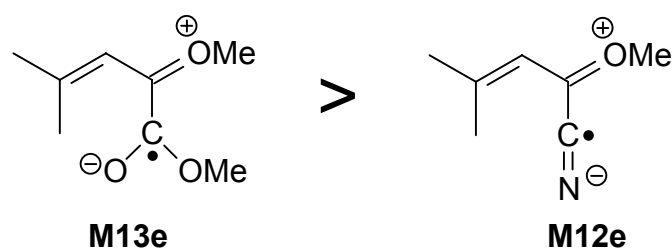


Abbildung 4-6: Mesomere Grenzstrukturen für die captodative Stabilisierung des Radikalfragments **M19**.

Während die Mesomeriestrukturen **M19b** und **M19c** die einzelnen elektronischen Effekte der CN- bzw. NMe₂-Funktionen beschreiben, entsprechen die zusätzlichen VB-Strukturen **M19d** und **M19e** der captodativen Stabilisierung des Radikals. Die folgende MeO/CN- und MeO/CO₂Me-Kombinationen der Radikalfragmente **M12** bzw. **M13** zeigen ebenfalls einen ausgeprägten synergetischen Effekt, wie deren hohe positive ΔC -Werte verdeutlichen. Der Effekt ist jedoch nicht so stark wie für das Me₂N/CN-Paar. Dass die Me₂N/CN-Kombination in **M19** eine größere Synergie als die MeO/CN-Kombination **M12** zeigt, überrascht nicht, da die Aminogruppe im Radikalfragment **M4** ($C^{\text{exp}} = 0.064$) über einen größeren spindelokalierenden Charakter als die Methoxygruppe in **M1** ($C^{\text{exp}} = -0.010$) verfügt.

Weiterhin wurde man für das MeO/CO₂Me-Paar eine höhere Delokalisation als für die MeO/CN-Kombination beobachtet, ersichtlich aus den ΔC -Werten für die jeweiligen **M12** und **M13** Radikalfragmente (Tabelle 4-2). Betrachtet man jedoch die elektronischen Einflüsse für die einzelnen Substituenten getrennt, d.h. die Esterfunktion in **M6** und die Cyanfunktion in **M9**, so stellt man fest, dass CN effektiver den Spin delokalisiert als CO₂Me, denn $C^{\text{exp}}(\text{H/CN}) > C^{\text{exp}}(\text{H/CO}_2\text{Me})$. Dieser Trend konstatiert, dass die Methoxygruppe besser synergetisch mit der Estergruppe als mit der Cyanfunktion wechselwirkt. Zur Deutung dieses Phänomens muss man die mesomeren Grenzstrukturen, die die captodative Stabilisierung beschreiben, berücksichtigen (Abbildung 4-7). Vermutlich ist die Ketylradikalanion-Struktur **M13e** der Esterfunktion günstiger als die Iminylradikal-(**M12e**) für die Cyangruppe.



Schema 4-7: Mesomere Grenzstrukturen von **M13e** und **M12e** für die höhere Spindelokalisation einer Ester- versus einer Cyangruppe.

Bei den MeS/CO₂Me- und MeS/CN-Kombinationen werden die kleinsten geminalen synergetischen Wechselwirkungen in den ΔC -Werten (Tabelle 4-2), nämlich +2 für **M16** (MeS/CO₂Me) und +3 für **M17** (MeS/CN) beobachtet. Dieses Verhalten suggeriert praktisch eine Addition der einzelnen elektronischen Substituenteneffekte, also eine vernachlässigbare captodative Wechselwirkung der beteiligten funktionellen Gruppen. Dieses beispiellose Verhalten ist umso erstaunlicher, wenn man die ΔC -Werte in den MeS/CN-Paaren der **M16** bzw. **M17** Radikalfragmente, mit denen der MeO/CN und MeO/CO₂Me-Kombination in **M12** und **M13** vergleicht (Tabelle 4-2): Während die ΔC -Werte (+42 und +59) der MeO/EA-Paarungen eine hohe Captodativität manifestieren, deuten die $\square C$ -Werte (+2 und +3) der MeS/EA-Analoga auf eine Additivität der elektronischen Substituenteneffekte hin. Ähnliche Trends wurden von Creary⁶⁰ und Korth/Sustmann⁶⁰ dokumentiert (siehe Abschnitt 1.5), jedoch nicht mechanistisch interpretiert. Was noch mehr überrascht bezüglich der ungewöhnlichen elektronischen Wechselwirkung geminaler Substituentenpaare MeS//EA versus MeO/EA, ist die Tatsache, dass die getrennte elektronische Stabilisierung einer alleinigen MeS-Gruppe die des MeO-Substituenten übertrifft, d.h. MeS delokalisiert Spin besser als MeO, wie die Tabelle 4-3 ausweist.

Tabelle 4-3: Vergleich der σ^{\bullet} - und ΔD -Werte für die MeO- und MeS-Gruppe

X	$\sigma_F^{\bullet a}$	$\sigma_J^{\bullet b}$	$\sigma_C^{\bullet c}$	$\sigma_{JJ}^{\bullet d}$	ΔD^e
OMe	-0.12	0.43	0.24	0.23	-0.02
SMe		0.63	0.43	0.62	0.14

^a Lit 45. ^b Lit. 46. ^c Lit. 47. ^d Lit. ^e Lit ⁵²

Auch die C^{exp} -Werte belegen diesen Trend, denn die MeO-Gruppe im Radikalfragment **M1** ($C^{\text{exp}} = -0.010$) wirkt sogar leicht lokalisierend auf das Radikalzentrum im Vergleich zu der MeS-Gruppe in **M7** ($C^{\text{exp}} = 0.140$). Erklärt wird diese Differenz mittels der Elektronentransfer-Grenzstruktur in Abbildung 4-8: Aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffatoms ist für die Methoxygruppe

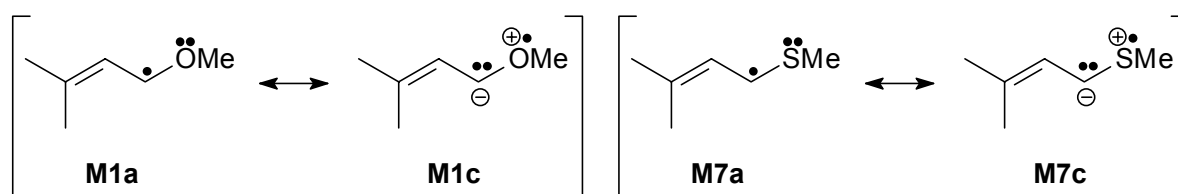


Abbildung 4-8: Mesomere Grenzstrukturen für das Methoxy-substituierte Radikalfragment **M1** und das Thiomethoxy-substituierte **M7**.

solch eine Polarisierung ungünstiger als für die Thiomethoxygruppe.⁵² In den mesomeren Grenzstrukturen **M16e** bzw. **M17e** für die MeS/CO₂Me-Kombination (Abbildung 4-9) muss das Schwefelatom der SMe-Gruppe eine Doppelbindung

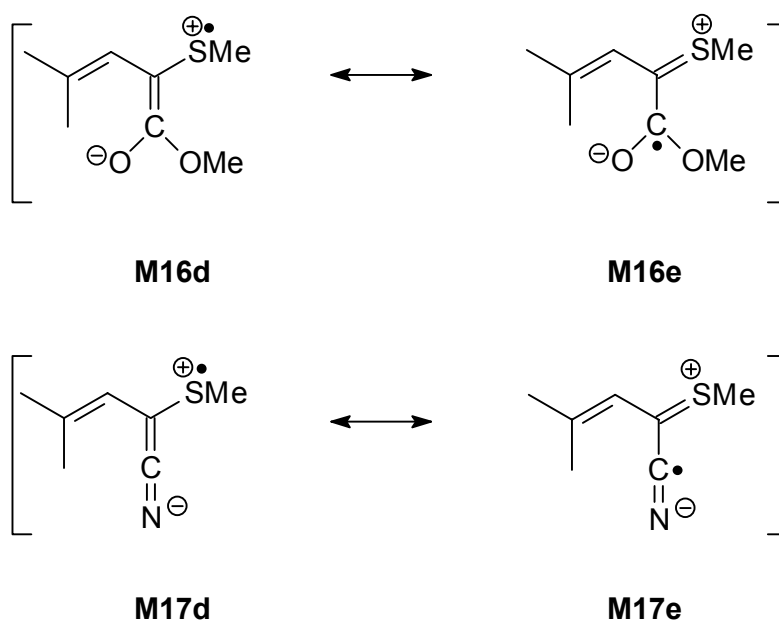


Abbildung 4-9: Dipolare mesomere Grenzstrukturen für die Spindelokalisation in den Radikalfragmenten **M16** und **M17**.

ausbilden, um das ungepaarte Elektron über beide geminale Substituenten zu delokalisieren. Schwefel, ein Element der dritten Periode, besitzt eine eingeschränkte

Fähigkeit Doppelbindungen auszubilden, so dass die Beteiligung der Resonanzstruktur von **M16e** wenig zur Spindelokalisation beiträgt im Vergleich zu der MeO/CO₂Me-Kombination.

Die qualitative Grenzorbital-Theorie erlaubt eine zusätzliche Deutung der elektronischen Effekte geminaler Substituenten (Abbildung 4-10). Aus den

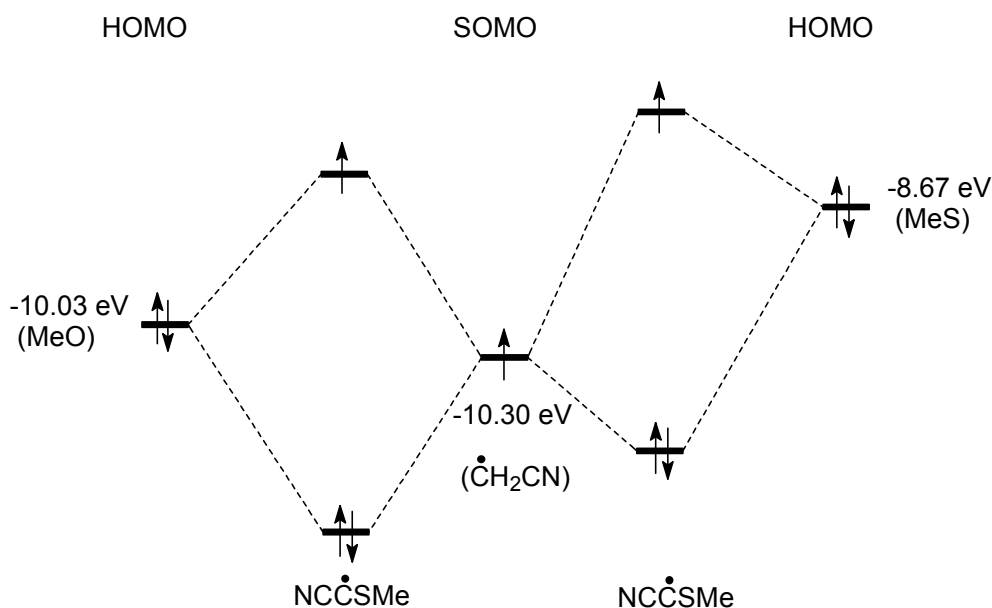


Abbildung 4-10: Qualitatives Energieschema für die HOMO/SOMO-Wechselwirkung bei den MeO/CN- versus MeS/CN-disubstituierten Radikalfragmenten **M12** und **M17**.

experimentell gemessenen Ionisierungspotentialen (IP)⁸⁷ wird die Lage des Lage des SOMO von $\cdot\text{CH}_2\text{EA}$ versus der HOMO von MeSH und MeOH (Modellsysteme für die Substituierten MeS und MeO) festgelegt. Aus den qualitativen Energieschema lässt sich die verstärkte synergetische Wechselwirkung zwischen dem SOMO von $\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ und dem HOMO von MeOH im Vergleich zu dem HOMO von MeSH durch die größere Absenkung ableiten.

Man erkennt deutlich die bessere Stabilisierung des Radikalzentrums vom geminalen Substituentenpaar MeO/CN verglichen MeS/CN. Bei den ED/ED-Kombinationen in in den Radikalfragmenten **M5**, **M11** und **M14** kommt es zu antagonistischen Wechselwirkungen ($\Delta C < 0$) (Tabelle 4-2). Die ΔC -Werte weisen einen Wert von -22 für die MeS/MeS- und einen Wert von -34 für die MeS/OMe-

Kombination auf. Wie die dipolaren mesomeren Grenzstrukturen des Thioketenacetals belegen (Abbildung 4-11), kann bei solcher geminaler Substitution

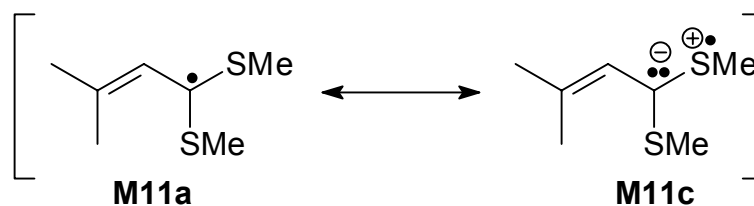


Abbildung 4-11: Mesomere Grenzstrukturen **M11a** und **M11c** für das Radikalfragment **M11**.

lediglich nur eine Gruppe gut effektiv delokalisieren. Der zweite ED-Substituent wird dabei in eine energetisch ungünstige Lage versetzt, da es von dem benachbarten carbanionischen Zentrum durch elektronische Abstoßung destabilisiert wird. Diese antagonistische ED/ED-Wechselwirkung ist sehr ausgeprägt ($\Delta C = -34$) für die MeS/OMe-Kombination in dem Radikalfragment **M5**. Hier wirkt eine noch ungünstigere elektronische Abstoßung zwischen den „lone pairs“ des Carbanions und der MeO-Gruppe, da die negative Ladung des Carbanions nicht durch einen Akzeptor ausgewichen werden kann.

Obwohl die SOMe-Funktion allgemein als eine elektronenziehende Gruppe zu bewerten ist,⁵² verfügt diese über eine mäßige spindelokalisierende Eigenschaft [C^{exp} (MeSO/H) = 0.055] verglichen mit der MeS-Gruppe [C^{exp} (MeS/H) = 0.140]. In der MeS/SOMe-Kombination (Tabelle 4-2) beobachtet man allerdings insgesamt ein antagonistisches Verhalten ($\Delta C = -22$), welches diese Kombination eher als eine ED/ED-Beziehung deuten lässt. Durch das verbleibende „lone pair“ am S-Atom der Sulfoxid-Gruppe entstehen ungünstige repulsive Wechselwirkungen mit der benachbarten negativen Ladung in der Grenzstruktur **M8b** (Abbildung 4-12). Über

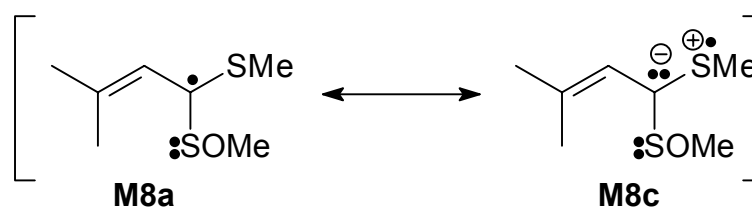


Abbildung 4-12: Mesomere Grenzstrukturen **M8a** und **M8c** für das Radikalfragment **M8**.

das ambivalente Verhalten der MeS-Gruppe wurde bereits berichtet,⁶⁰ wobei je nach Partner diese Gruppe sowohl als Donor als auch als Akzeptor wirkt.

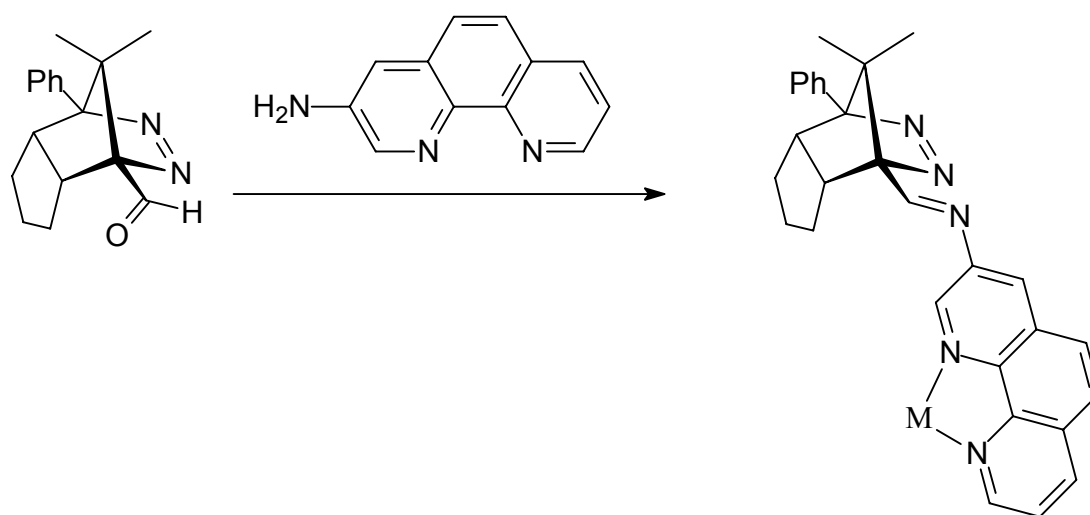
Aus der hier vorgestellten Studie geht hervor, dass die Stabilisierung von Radikalen, in denen zwei geminale Substituenten zusammenwirken, allgemein zu einer erhöhten Spinverteilung als beim monosubstituierten Fall führt. Die Beiträge, die die beiden geminalen Gruppen zur Stabilisierung beisteuern, hängt maßgeblich davon ab, ob sich der ED- und EA-Charakter synergetisch oder antagonistisch auswirkt. Durch den EPR-spektroskopischen *D*-Parameter wurde bestätigt, dass eine ED/ED-Wechselwirkung zu einer schon bekannten antagonistischen Wechselwirkung führt.⁶⁰ Bei EA/ED-Paaren können sich die verschiedenartigen elektronischen Beiträge des Akzeptors (EA) und des Donors (ED) zu einer Synergie auswirken, die zusätzliche Stabilisierung (captodativer Effekt) kann durch den Wechselwirkungsparameter (ΔC) quantifiziert werden.

Die hier vorgestellten EPR-spektroskopischen Befunde haben gezeigt, dass sich die antagonistischen und synergetischen Wechselwirkungen geminaler Substituenten mit Hilfe von mesomeren Grenzstrukturen erklären lassen. Entscheidend für eine effektive Synergie unter den funktionellen Gruppen ist die Fähigkeit des Heteroatoms des Elektronendondors, Doppelbindungen auszubilden, z.B. Methoxy- versus Sulfanylgruppen. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass radikal-anionischen Resonanzstrukturen des Ketyltyps einen bedeutenden Beitrag zur Stabilisierung von Ester-substituierten Radikalen leisten. Die zusätzliche Spindelokalisation (captodativer Effekt) in EA/ED-Systemen ist eine direkte Folge der Resonanzstabilisierung durch Elektronentransfer-Strukturen, die das Zusammenwirken der zwei funktionellen Gruppen ausdrückt.

5. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass zwei Substituenten an einem Radikalzentrum entweder zu einer erhöhten Stabilisierung (synergetische Wechselwirkung) oder Destabilisierung (antagonistische Wechselwirkung) führen können. Die beobachteten stabilisierenden oder destabilisierenden Effekte hängen direkt davon ab, ob die beteiligten funktionellen Gruppen mit gleicher oder entgegengesetzter Polarität miteinander wechselwirken können. Für diese Zwecke sind die funktionalisierten 1,3-Triplettdiradikale notwendig, die aus den entsprechenden Azoalkanen generiert werden können, wofür das formylierte Azoalkan als strategischer wichtiger Synthesebaustein dient.

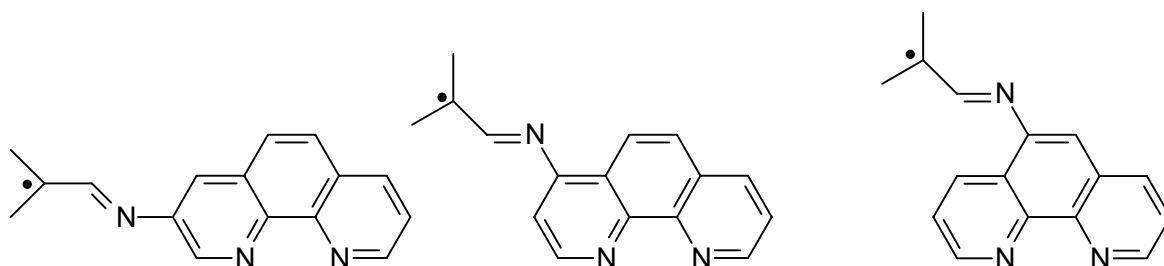
Es wurde in jüngster Zeit gezeigt,⁵² dass sich das formylsubstituierte Azoalkan bequem mit verschiedenen Aminen und Hydrazinen zu den entsprechenden Kondensationsprodukten umsetzen lässt. Diese Kupplungsreaktion könnte für die Einführung von chelatisierenden Einheiten benutzt werden, z.B. ein Phenanthrolin, sodass aus den daraus resultierenden Diradikalen die Spindelokalisation in Abhängigkeit des koordinierten Metalls untersucht werden kann (Schema 4-1). Aus den daraus erhaltenen *D*-Werten würde man eine Skalierung des Lewis-sauren



Schema 4-1: Bildung von 1,10-Phenanthrolin-substituierten Azoalkanen.

Charakters des komplexierten Metalls aufstellen können. Das einzige Problem, das dieses Konzept mit sich tragen könnte, wäre die Tatsache, dass das Phenanthrolinchromophor eventuell als photochemische Schutzgruppe fungiert und dass dadurch dem Azoalkan eine gewisse Photoresistenz bescheinigt wird. Je

nachdem, an welchen Positionen die Aminogruppe am Phenanthrolin verknüpft ist, hätte man die Möglichkeit, die verschiedenen Spindelokalisationseigenschaften des 1,10-Phenanthrolinbausteins zu bestimmen (Abbildung 4-1). Durch ein mehrfach



Schema 4-2: Regioisomere Phenanthrolin-substituierte Radikalfragmente.

komplexierendes Metall, z.B. Eisen, Kupfer, Nickel, etc., könnten mehrere Phenanthroline, die mit einer Diradikaleinheit ausgestattet sind, verknüpft werden, wodurch sich eine effiziente Methode zum Aufbau von Polyradikalquellen entwickeln ließe (Abbildung 4-2).

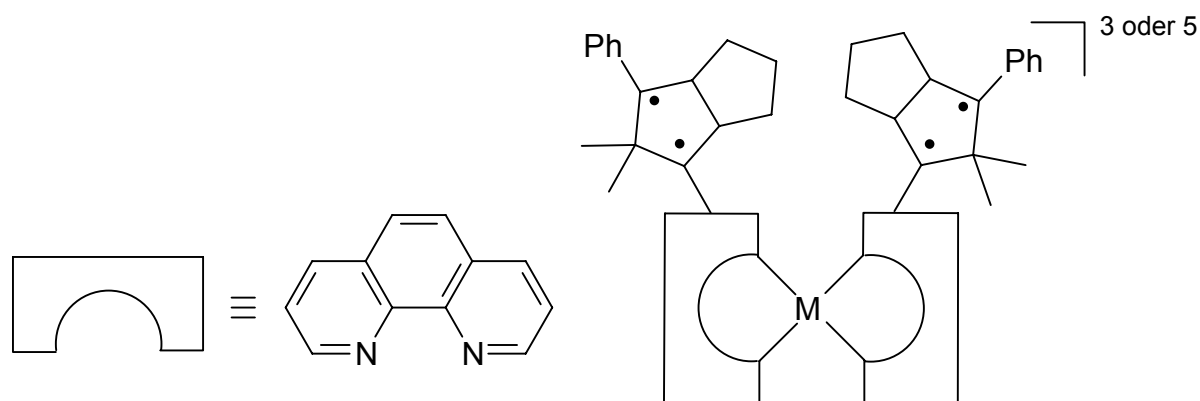


Abbildung 4-2: Mehrfach verknüpfte Phenanthrolin-Metallkomplexe zum Aufbau von Polyradikalen.

Weiterhin könnte der Phenanthrolin-Baustein auf seine Eigenschaft als ferromagnetischer Koppler untersucht werden. Mit einer 3,7-Disubstitution am zentralen Phenanthrolinspacer würde man ein π -System generieren, das in der Lage wäre, die Spins zu koppeln (Abbildung 4-3). Mit diesen Systemen könnte auch die Abhängigkeit der Metallkomplexierung untersucht werden, um die ferromagnetische

Kopplerfähigkeit unter dem Metalleinfluss zu testen. Die für dieses Konzept notwendige aminosubstituierte Phenanthrolinkörper würde man aus den bekannten Bromverbindungen darstellen können.

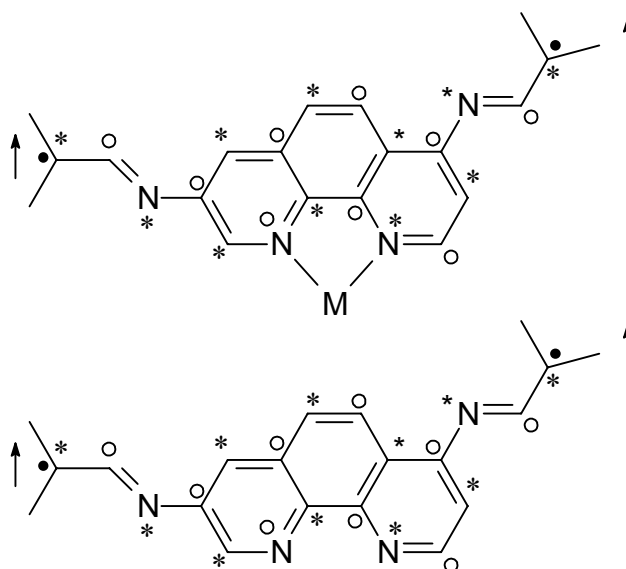


Abbildung 4-3: 3,7-Substituierte Phenanthrolinbausteine als potentielle ferromagnetische Kopplersysteme.

6 Experimentaltteil

6.1 Allgemeine Aspekte, verwendete Geräte und Materialien

Sicherheitshinweise

Methyliodid und Hydrazin sind **sehr giftige** Chemikalien, die krebserregend sind und deshalb sollte bei der Handhabung solcher Verbindungen äußerste Vorsicht geboten sein.

Spektroskopische und analytische Methoden

Die NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

¹ H-NMR-Spektren:	Bruker AC 200 (200 MHz)
	Bruker AC 250 (250 MHz)
	Avance 400 (400 MHz)
	Bruker DMX 600 (600 MHz)
¹³ C-NMR-Spektren:	Bruker AC 200 (50 MHz)
	Bruker AC 250 (63 MHz)
	Bruker DMX 600 (150 MHz)
	Avance 400 (101 Hz)

Als Standard für die Kalibrierung der ¹H-NMR-Spektren dienten die Protonensignale der unvollständigen deuterierten Lösungsmittel CDCl₃ (δ 7.26 ppm), *d*₆-DMSO (δ 2.50 ppm) und *d*₈-Toluol (δ 2.09 ppm) und für die ¹³C-NMR-Spektren deren ¹³C-Signale: CDCl₃ (δ 77.0 ppm), *d*₆-DMSO (δ 39.5 ppm).

Die HH-Kopplungskonstanten wurden entweder direkt am NMR-Gerät (Bruker AC 200) oder mit Hilfe des computergestützten Programms 1D WIN-NMR der Firma Bruker-Franzen Analytik GmbH bestimmt und sind in Hz angegeben. Die Genauigkeit beträgt hierbei 0.1 Hz. Die Multiplizitäten der ¹³C-Signale wurden durch Analyse von DEPT-Spektren und zusätzlich durch CH-Korrelationen (HMQC). Die Konektivitäten der C-Atome wurden durch CC-Korrelationen (INADEQUATE)-Spektren ermittelt. Die UV-Spektren wurden mit einem Hitachi U 3200 Spektrometer aufgenommen.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infrared-Ratio-Recording-Spektrometer 1420 oder einem FT-IR Perkin-Elmer 1600 Spektrometer aufgenommen.

Die EPR-Spektren wurden in einer Glasmatrix aus 2-Methyltetrahydrofuran mit einem Bruker ESP-300 X-Band Spektrometer (9.43 GHz) bei 77 K im Meßbereich von 1600-4300 G bei einer digitalen Auflösung von 2 KB aufgenommen. Die Modulationfrequenz betrug dabei 100 kHz, die Modulationsamplitude 1 G. Zur Spektrenakkumulation und Auswertung wurde die Bruker Data-System-1620-Software verwendet.

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Büchi Melting Point B-545 Schmelzpunktapparatur ermittelt und sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt und sind in Massenprozent angegeben.

Dünnschichtchromatogramme wurden auf Polygram Sil G/UV₂₅₄-Folien (40 x 80 mm) der Firma Macherey & Nagel angefertigt.

Massenspektren wurden an einem Finigan MAT8200 und Exakte Massen (High Resolution Mass Spectra) wurden an einem Finigan MAT90 gemessen.

Chromatographische Methoden

Zur Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Kieselgelfolien 60 F₂₅₄ der Firma Merck, Darmstadt verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung unter UV-Bestrahlung bei 254 nm. Die Detektion der Azoverbindungen im DC-Chromatogram wurde stets zusätzlich durch Besprühen mit einer gesättigten CuBr-Lösung in Acetonitril bestätigt.

Für die präparativen säulenchromatographischen Trennungen wurden basisches Aluminiumoxid (63-200 µm) der Firma Merck oder Kieselgel (20-63 µm) der Firma Woelm mit einem Substrat : Adsorbensverhältnis von 1:70 bis 1:100 benutzt. Bei der Reinigung des Azoaldehyds wurde das eingesetzte Kieselgel wie folgt aufbereitet: 800 g Kieselgel wurden über eine Lösung aus CH₂Cl₂/ Triethylamin (80:20) für die Dauer von mindestens 2 d gelagert. Anschließend wurde das Kieselgel abfiltriert und am Rotationverdampfer (50 °C, 20 mbar) von restlichen Lösungsmittelspuren befreit.

Geräte

Die Photolysen wurden mit Hilfe eines INNOVA-100 CW-Argonionenlasers der Firma Coherent durchgeführt. Zur Bestrahlung bei 77 K stand dabei ein Suprasil-Quarzdewar zur Verfügung. Zur destillativen Entfernung von Lösungsmitteln wurde, soweit nicht anders vermerkt, ein Rotationsverdampfer verwendet.

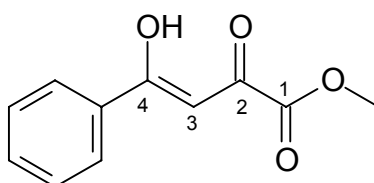
Lösungsmittel und Reagenzien

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden durch die üblichen Standardprozeduren gereinigt. Käufliche Substanzen wurden, soweit nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Kaliumhydrid wurde mit trockenem Toluol gewaschen und unter einer Argongas-Atmosphäre aufbewahrt. CDCl_3 wurde stets vor Verwendung über basisches Aluminiumoxid filtriert, um eventuell vorhandenen HCl-Spuren zu beseitigen.

6.2 Synthesen

6.2.1 Synthese der 1,3-Diketone

V-1 4-Hydroxy-2-oxo-4-phenyl-3-butansäuremethylester (**1**)⁸⁸
(III-COR-78)



1

In einem 500-ml-Dreihaskolben wurden unter einer Argongas-Atmosphäre 4.00 g (33.2 mmol, 3.80 ml) Acetophenon und 3.92 g (33.2 mmol) Dimethyloxalat in 200 ml abs. Methanol gelöst. Anschließend wurde bei 0 °C aus einem Tropftrichter unter ständigem Rühren eine Lösung aus 1.55 g (68.0 mmol) Natrium, gelöst in 50.0 ml abs. Methanol, innerhalb 30 min zugetropft. Anschließend wurde 2 d bei ca. 20 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 200 ml Ether versetzt und die

organische Phase mit H₂O (1 x 100 ml) und mit ges. NaCl-Lösung (1 x 200 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert (40 °C, 20 mbar). Der Rückstand wurde aus Ethanol/ H₂O (1:1) umkristallisiert, wobei 4.15 g (20.1 mmol, 61%) 4-Hydroxy-2-oxo-4-phenyl-3-butansäuremethylester, als weißes Pulver erhalten wurden.

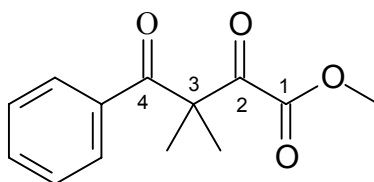
Schmp.: 62-63 °C; Lit.:¹ 62-63 °C.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3090, 3030, 2970, 1715, 1571, 1425, 1259, 1171, 1018, 953.-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.92 (s, 3H, CO₂Me), 7.06 (s, 1H, 3-H), 7.47-7.59 (m, 3H, Ph), 7.94, 7.99 (m, 2H, Ph), OH wurde nicht detektiert.-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 52.9 (q, OMe), 98.1 (s, C-3), 128.13 (2 x d, Ph), 128.14 (2 x d, Ph), 134.1(d, Ph), 135.0 (s, Ph), 163.0 (q, C-1), 169.7 (s, C-4), 191.4 (s, C-2).

V-2 3,3-Dimethyl-2,4-dioxo-4-phenylbutansäuremethylester (**2**)
(III-COR-80)



2

In einem 250-ml-Rundkolben wurden 3.50 g (16.9 mmol) 4-Hydroxy-2-oxo-4-phenyl-3-butansäuremethylester (**1**), zusammen mit 14.4 g (101 mmol, 6.31 ml) Methyljodid, in 100 ml Aceton gelöst. Anschließend wurden 2.33 g (33.9 mmol) K₂CO₃ suspendiert und 1.5 h bei einer Ölbadtemperatur von 65 °C gerührt. Nach Abkühlen auf ca. 20 °C wurden 100 ml Ether zugegeben und nacheinander mit 10% wässriger Ammoniak-Lösung (2 x 100 ml), H₂O (2 x 100 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über 5.00 g MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert (40 °C, 20 mbar). Anschließend wurde der Rückstand

säulenchromatographisch gereinigt, wobei 1.40 g (6.00 mmol, 34%) Dion **2** in Form farbloser Nadeln erhalten wurden.

Schmp.: 98-99 °C

R_f = 0.62 [Kieselgel, CH₂Cl₂/EtOAc (1:1)].-

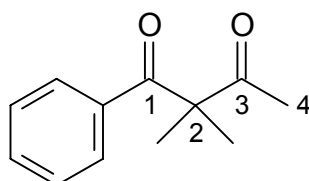
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2990, 1710, 1660, 1040.-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.58 (s, 6H, 2 x Me), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 7.40-7.51 (m, 3H, Ph), 7.71-7.75 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 22.5 (2 x q, 2 x Me), 52.8 (q, CO₂CH₃), 57.7 (s, C-3), 128.6 (2 x d, Ph), 129.1 (2 x d, Ph), 133.1 (d, Ph), 136.4 (s, Ph), 161.0 (s, C-1), 194.6 (s, C-4), 197.8 (s, C-2).-

C₁₃H₁₄O₄ (234.3)	Ber.:	C: 66.66	H: 6.02
	Gef.:	C: 66.17	H: 6.19.

V-3 2,2-Dimethyl-1-phenyl-1,3-butandion⁸⁹
(I-COR-1)



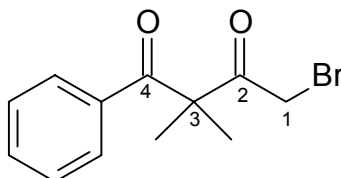
In einem 1000-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und KPG-Rührer wurden 32.4 g (200 mmol) des 1-Phenylbutan-1,3-dions in 300 ml DMSO und 150 ml THF gelöst. Die Lösung wurde mit 55.3 g (400 mmol) K₂CO₃ versetzt und 5 min bei ca. 20 °C gerührt. Danach wurden innerhalb 30 min 34.1 g (240 mmol) Methyljodid zur Suspension zugegeben und weitere 5 d bei ca. 20 °C gerührt. Die Suspension wurde mit 100 ml Ether versetzt, das K₂CO₃ abfiltriert und die organische Phase zur

Entfernung des DMSO mit H₂O (5 x 100 ml) gewaschen. Danach wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet das Lösungsmittel abdestilliert (40 °C, 20 mbar) wobei 31.2 g (164 mmol, 82%) 2,2-Dimethyl-1-phenyl-1,3-butandion als hellgelbes Öl erhalten wurden. Dieses Öl wurde als Rohprodukt für weitere Reaktionen eingesetzt.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.42 (s, 6H, 2 x Me), 2.03 (s, 3H, 4-H), 7.32-7.52 (m, 2H, Ph), 7.73-7.77 (m, 3H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 23.4 (2 x q, 2 x Me), 27.1 (q, C-4), 61.6 (s, C-2), 129.1 (d, Ph), 129.3 (d, Ph), 133.4 (d, Ph), 135.8 (s, Ph), 203.5 (s, C-1), 206.7 (s, C-3).

V-4 1-Brom-3,3-dimethyl-4-phenyl-2,4-butandion²
(I-COR-2)

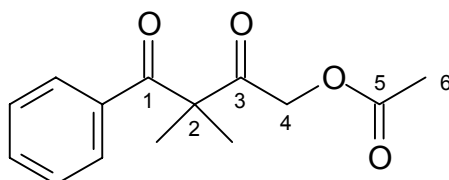


Zu einer Lösung bestehend aus 32.4 g (164 mmol) 2,2-Dimethyl-1-phenyl-butan-1,3-dion und 250 ml Eisessig wurden innerhalb von 3 h insgesamt 27.2 g (170 mmol) Brom gelöst in 20 ml Eisessig getropft. Die Temperatur wurde dabei durch ein Eisbad zwischen 10-15 °C gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde über Nacht bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) gerührt und 24.5 g (180 mmol) NaOAc · 3H₂O zugegeben und 30 min gerührt. Nach Zugabe von 300 ml Ether wurde die organische Phase abgetrennt und nacheinander zweimal mit H₂O (1 x 100 ml), ges. Na₂S₂O₃-Lösung (1 x 100 ml), ges. NaHCO₃-Lösung (1 x 100 ml) und ges. NaCl-Lösung (1x 100 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt (30 °C, 200 mbar), wobei 41.5 g (154 mmol, 94%) 1-Brom-3,3-dimethyl-4-phenyl-2,4-butandion als hellbraunes Öl isoliert wurden. Dieses Öl wurde als Rohprodukt für weitere Umsetzungen eingesetzt.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (s, 6H, 2 x Me), 3.94 (s, 2H, 1-H), 7.35 - 7.51 (m, 3H, Ph), 7.69-7.76 (m, 2H, Ph).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 23.4 (2 x q, 2 x Me), 36.8 (t, C-1), 59.4 (s, C-3), 128.1 (s, Ph), 129.1 (2 x d, Ph), 129.3 (d, Ph), 133.4 (d, Ph), 135.8 (s, Ph), 199.7 (s, C-1), 208.8 (s, C-3).

V-5 4-Acetoxy-2,2-dimethyl-1-phenyl-1,3-butandion²
(I-COR-03)



In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden 41.5 g (154 mmol) 1-Brom-3,3-dimethyl-4-phenyl-butan-2,4-dion in 150 ml abs. Acetonitril gelöst und unter einer Argongas-Atmosphäre mit 29.4 g (300 mmol) wasserfreiem Kaliumacetat und 1.32 g (5.00 mmol) 18-Krone-6 versetzt. Die Suspension wurde 1 d unter Rückfluss erhitzt, und nach dem Abkühlen auf ca. 20 °C mit 100 ml Ether versetzt. Anschließend wurde weitere 15 min gerührt, die organische Phase abgetrennt, mit H₂O (2 x 100 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt (30 °C, 250 mbar) und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt, wobei 33.3 g (134 mmol, 87%) 4-Acetoxy-2,2-dimethyl-1-phenyl-1,3-butandion als hellgelbes Öl erhalten wurden. Dieses Öl wurde als Rohprodukt für weitere Umsetzungen eingesetzt.

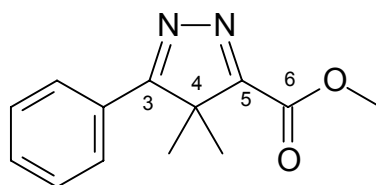
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.50 (s, 6H, 2 x Me), 2.03 (s, 3H, 6-H), 4.69 (s, 2H, 4-H), 7.24-7.56 (m, 3H, Ph), 7.73-7.78 (m, 2H, Ph).

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 20.6 (q, C-6), 23.7 (2 x q, 2 x Me), 40.6 (s, C-2), 66.1 (t, C-4), 129.2 (2 x d, Ph), 129.3 (2 x d, Ph), 133.6 (d,

Ph), 135.3 (s,Ph), 170.0 (s, C-5), 198.1 (s, C-1), 204.0 (s, C-3).

6.2.2 4H-Isopyrazole

V-6 4,4-Dimethyl-5-phenyl-4H-pyrazol-3-carbonsäuremethylester (**3**)
(III-COR-83)



3

In einem 100-ml-Rundkolben wurden 1.40 g (6.00 mmol) 3,3-Dimethyl-2,4-dioxo-4-phenyl-butansäuremethylester (**2**) in 60 ml trockenem CH₂Cl₂ und bei 0 °C mit 306 mg (6.03 mmol, 297 µl) Hydrazinhydrat versetzt und 2 d bei 0-5 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur (ca. 20 °C) gebracht, 30 min über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert (40 °C, 20 mbar). Der Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert, wobei 998 mg (4.33 mmol, 72%) **3** als weißes Pulver erhalten wurden.

Schmp.: 162-163 °C

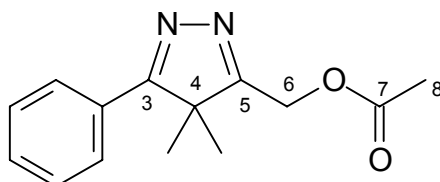
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1711, 1600, 1569, 1545, 1435, 1370, 1250, 1225, 1192, 1110.-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.63 (s, 6H, 2 x Me), 3.96 (s, 3H, CO₂CH₃), 7.46-7.51 (m, 3H, Ph), 8.02-8.07 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 20.7 (s, 6H, 2 x Me), 52.4 (q, CO₂CH₃), 59.8 (s, C-4), 128.6 (d, Ph), 129.2 (2 x d, Ph), 129.4 (2 x d, Ph), 132.2 (s, Ph), 161.2 (s, C-5), 172.7 (s, C=O), 182.4 (s, C-3).-

C₁₃H₁₄N₂O₂ (230.3)	Ber.:	C: 67.81	H: 6.13	N: 12.17
	Gef.:	C: 67.33	H: 6.23	N: 12.41.

V-7 5-Acetoxymethyl-4,4-dimethyl-3-phenyl-4*H*-pyrazol²
(I-COR-5)



In einem 100-ml-Rundkolben wurden 41.5 g (134 mmol) 1-Acetoxy-3,3-dimethyl-4-phenyl-butan-2,4-dion in 75 ml CH₂Cl₂ gelöst. Nach Zugabe von 20.0 mmol (1.00 g, 972 µl) 100%igem Hydrazinhydrat (N₂H₄·H₂O) wurde die Lösung 16 h bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) gerührt und über 30 min über 5.00 g MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert (40 °C, 20 mbar) und nach Umkristallisation aus Aceton wurden 28.8 g (118 mmol, 88%) 5-Acetoxymethyl-4,4-dimethyl-3-phenyl-4*H*-pyrazol analysenrein erhalten.

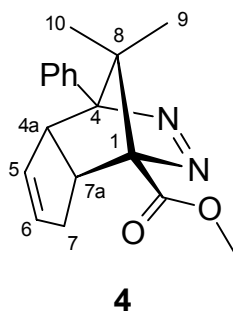
Schmp.: 85-86 °C; Lit².: 83-84 °C.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.46 (2 x s, 6H, 2 x Me), 2.13 (s, 3H, 8-H), 5.09 (s, 2H, 6-H), 7.41-7.45 (m, 3H, Ph), 7.91-7.96 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 20.6 (q, C-6), 21.1 (2 x q, 2 x Me), 58.6 (t, C-8), 59.3 (s, C-2), 127.7 (d, Ph), 128.8 (2x d, Ph), 129.6 (2 x d, Ph), 131.0 (s, Ph), 170.2 (s, C-5), 177.7, 178.9 (2 x s, C-1, C-3).

6.2.3 Synthese des Azoaldehyds und des Azoalkans A6 nach der Hünig-Route

V-8 (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-tetrahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazine-1-carbonsäuremethylester (**4**)
(III-COR-88)



In einem 100-ml-Rundkolben wurden 900 mg (3.90 mmol) von 4,4-Dimethyl-5-phenyl-4*H*-pyrazol-3-carbonsäuremethylester (**3**) in 70 ml trockenem CH₂Cl₂ gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 2.50 g (37.8 mmol) Cyclopentadien und 149 µl (1.90 mol) TFA wurde die Lösung 2 d bei 0 °C gelagert. Bei ca. 20 °C wurde zur Neutralisation 2.50 g K₂CO₃ zugegeben und 30 min gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt, wobei 912 mg (3.07 mmol, 79%) Azoalkan **4** als weiße Nadeln erhalten wurden.

Schmp.: 136-138 °C.-

R_f = 0.39 [Kieselgel, CH₂Cl₂/ EtOAc (6:1)].-

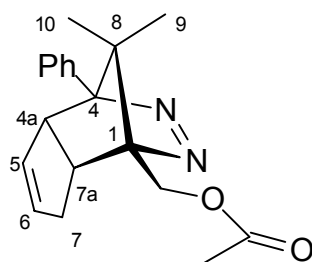
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3200, 2951, 2949, 2910, 1428, 1449, 1355, 1000.-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.44 (s, 3H, 9-H); 1.14 (s, 3H, 10-H), 2.31-2.38 (m, 2H, 7-H), 3.42-3.54 (m, 1H, 4*a*-H), 4.05-4.13 (m, 1H, 7*a*-H), 3.94 (s, 3H, CO₂Me), 5.42-5.91 (m, 2H, 5-H und 6-H), 7.41- 7.45 (m, 3H, Ph), 7.63-7.68 (m, 2H, Ph).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 6.1 (q, C-9), 17.6 (q, C-10), 28.0 (t, C-7), 48.2 (d, C-4a), 42.8 (d, C-7a), 52.2 (q, CO_2Me), 63.5 (s, C-8), 95.9 (s, C-1), 97.3 (s, C-4), 126.8 (d, C-6), 127.5 (2 x d, Ph), 128.3 (2 x d, Ph), 128.7 (d, Ph), 133.7 (d, C-5), 134.7 (s, Ph), 170.3 (s, $\text{C}=\text{O}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (296.4)	Ber.:	C: 72.95	H: 6.80	N: 9.45
	Gef.:	C: 72.77	H: 6.93	N: 9.46.

V-9 ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-1-Acetoxymethyl-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4a,7,7a-tetrahydro-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[d]pyridazin und ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-4-Acetoxymethyl-8,8-dimethyl-1-phenyl-4,4a,7,7a-tetrahydro-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[d]pyridazin²
(I-COR-6)



In einem 100-ml-Rundkolben wurden 8.00 g (32.7 mmol) 5-Acetoxymethyl-4,4-dimethyl-3-phenyl-4*H*-pyrazol in 70 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 513 mg (4.50 mmol) TFA und 10.0 ml frisch destilliertem Cyclopentadien wurde die Lösung anschließend 4 d bei 0 °C gelagert. Bei ca. 20 °C wurde zur Neutralisation 2.50 g K_2CO_3 zugegeben und 30 min gerührt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel abdestilliert (20 °C, 10 mbar) und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt, wobei 8.42 g (27.1 mmol, 83%) ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-1-Acetoxymethyl-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4a,7,7a-tetrahydro-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[d]pyridazin als Gemisch von Regioisomeren (87:13) in Form von blassgelben Nadeln isoliert wurden.

Schmp.: 58-59 °C; Lit².: 59-60 °C.-

Hauptisomer:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.38 (s, 3H, 9-H), 0.99 (s, 3H, 10-H), 2.14 (s, 3H, OAc), 2.18-2.48 (m, 2H, 7-H), 3.00-3.11 (m, 1H, 7a-H), 3.92-4.00 (m, 1H, 4a-H), 4.88 (d, ²J = 12.3 Hz, 1H, CH₂OAc), 5.02 (d, ²J = 12.3 Hz, 1H, CH₂OAc), 5.40-5.50 (m, 2H, 5-H, 6-H), 7.31-7.52 (m, 3H, Ph), 7.62-7.73 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 16.9 (q, C-9), 17.4 (q, C-10), 20.8 (q, OAc), 31.3 (t, C-7), 41.3 (d, C-7a), 56.1 (d, C-4a), 61.3 (s, CH₂OAc), 61.5 (s, C-8), 93.1 (s, C-1), 95.2 (s, C-4), 124.7 (d, C-5), 127.5 (d, Ph), 128.3 (2x d, Ph), 128.4 (2 x d, Ph), 132.1 (s, Ph), 134.8 (d, C-6) 170.7 (s, C=O).-

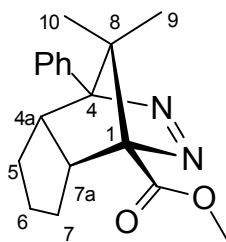
Nebenisomer:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.38 (s, 3H, 9-H), 0.97 (s, 3H, 10-H), 2.16 (s, 3H, OAc), 2.18-2.48 (m, 2H, 5-H), 3.45-3.54 (m, 1H, 4a-, 7a-H), 4.73 (d, ²J = 12.3 Hz, 1H, CH₂OAc), 4.94 (d, ²J = 12.3 Hz, 1H, CH₂OAc), 5.38-5.51 (m, 2H, 6-H, 7-H) und 5.62-5.70 (m, 2H, 6-H, 7-H), 7.31-7.52 (m, 3H, Ph), 7.62-7.73 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 17.1 (q, C-9), 17.6 (q, C-10), 20.9 (q, OAc), 31.2 (t, C-5), 42.7 (d, C-7a), 54.6 (d, C-4a), 61.5 (s, C-8), 61.7 (t, CH₂OAc), 92.9 (s, C-1), 96.3 (s, C-6), 125.6 (d, C-7), 127.7 (2 x d, Ph), 128.2 (2 x d, Ph), 128.4

(s, Ph), 133.8 (d, C-6), 134.8 (s, Ph), 171.0 (s, C=O).-

V-10 (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin-1-carbonsäuremethylester (**A6**)
(III-COR-101)



In einem 50-ml-Rundkolben wurden 910 mg (3.07 mmol) (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-tetrahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazine-1-carbonsäuremethylester **4** in 30 ml EtOAc gelöst und mit 20 mg des 10%igen Pd/C-Katalysators versetzt. Die Suspension wurde bei Normaldruck unter einer Wasserstoffgas-Atmosphäre 2 d bei ca. 20 °C gerührt. Anschließend wurde der Katalysator über Florisil abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert (20 °C, 10 mbar), wobei 898 mg (3.00 mmol, 98%) des gesättigten Azoalkans **A6** analysenrein in Form farbloser Nadeln erhalten wurden.

Schmp.: 132-133 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3200, 2951, 2949, 2910, 1428, 1449, 1355, 1000.-

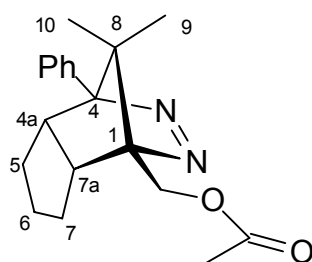
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.39 (s, 3H, 9-H); 1.09 (s, 3H, 10-H), 1.09- 1.74 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 3.31-3.38 (m, 1H, 4a-H), 3.44-3.49 (m, 1H, 7a-H), 3.94 (s, 3H, CO₂CH₃), 7.41- 7.45 (m, 3H, Ph), 7.63-7.68 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 16.1 (t, C-9), 17.6 (t, C-10), 24.6 (t), 25.3 (t, C-6), 28.0 (t, C-7), 48.2 (s, C-4a), 48.6 (s, C-7a), 52.1 (q, CO₂CH₃) 65.6 (s, C-8), 97.8 (s), 98.4 (s), 127.8 (d,

Ph), 128.2 (2 x d, Ph), 128.3 (2 x d, Ph), 133.6 (s, Ph), 170.5 (s, C=O).-

C₁₈H₂₂N₂O₂ (298.4) Ber.: C: 72.46 H: 7.43 N: 9.39
 Gef.: C: 71.98 H: 7.14 N: 9.53.

V-11 (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-1-Acetoxymethyl-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin²
 (I-COR-7)



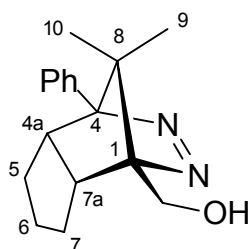
In einem 50-ml-Rundkolben wurden 8.42 g (27.1 mmol) (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-1-Acetoxymethyl-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin in 30 ml EtOAc gelöst und mit 20 mg des 10%igen Pd/C-Katalysators versetzt. Die Suspension wurde bei Normaldruck unter einer Wasserstoffgas-Atmosphäre 2 d bei ca. 20 °C gerührt. Anschließend wurde der Katalysator über Florisil filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert (20 °C, 20 mbar), wobei 8.13 g (26.0 mmol, 96%) des gesättigten Azoalkans (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-1-Acetoxymethyl-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin analysenrein in Form farbloser Nadeln erhalten wurden.

Schmp.: 68-69 °C; Lit².: 69-70 °C.-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.35 (s, 3H, 9-H), 0.95 (s, 3H, 10-H), 1.30-1.69 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 2.12 (s, 3H, OAc), 2.89 (m, 1H, 7*a*-H), 3.37 (m, 1H, 4*a*-H), 4.82 (d, 2H, CH₂OAc), 7.33-7.49 (m, 3H, Ph), 7.62-7.68 (m, 2H, Ph).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 17.1 (q, C-9), 18.0 (q, C-10), 20.9 (q, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OAc}$), 25.0 (t, C-5), 25.4 (t, C-6), 28.8 (t, C-7), 46.9 (d, C-7a), 48.4 (d, C-4a), 61.6 (s, C-8), 93.5 (s, C-1), 96.6 (s, C-4), 127.6 (2 x d, Ph), 127.8 (2 x d, Ph), 128.3 (d, Ph), 135.3 (s, Ph), 171.0 (s, C=O).-

V-12 ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-8,8-Dimethyl-1-hydroxymethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin
(I-COR-14)



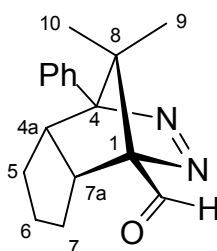
In einem 50-ml-Rundkolben wurden 8.13 g (26.0 mmol) ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-1-Acetoxymethyl-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin in 100 ml trockenem Methanol gelöst und mit 420 mg (5.00 mmol) K_2CO_3 versetzt. Die Suspension wurde anschließend 2 d bei ca. 20 °C gerührt, das Lösungsmittel abdestilliert (40 °C, 20 mbar) und der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H_2O (2 x 30 ml) gewaschen und über 5.00 g MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 6.84 g (25.5 mmol, 98%) ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-8,8-Dimethyl-1-hydroxymethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin in Form farbloser Nadeln erhalten.

Schmp.: 103-104 °C; **Lit².:** 103-104 °C.-

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 0.38 (s, 3H, 9-H), 0.97 (s, 3H, 10-H), 1.34-1.52 (m, 4H, 5-H und 7-H), 1.54-1.71 (m, 2H, 6-H), 2.39 (br. s, 1H, OH), 2.82-2.94 (m, 1H, 7a-H), 3.32-3.44 (m, 1H, 4a-H), 4.36 (d, $^2J = 12.3$ Hz, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 4.45 (d, $^2J=12.3$ Hz, 1H, CH_2OH), 7.32-7.49 (m, 3H, Ph), 7.63-7.69 (m, 2H, Ph).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 17.4 (q, C-9), 18.1 (q, C-10), 25.1 (t, C-5), 25.7 (t, C-6), 28.9 (t, C-7), 46.9 (d, C-7a), 48.7 (d, C-4a), 59.4 (s, CH_2OH), 60.8 (s, C-8), 96.0 (s, C-1), 96.9 (s, C-4), 127.5 (d, Ph), 127.7 (2 x d, Ph), 128.3 (2 x d, Ph), 135.6 (s, Ph).-

V-13 ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyd²
(I-COR-18)



In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argongas-Atmosphäre bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 9.50 g (75.0 mmol, 6.69 ml) Oxalylchlorid in 150 ml abs. CH_2Cl_2 angesetzt und unter Rühren langsam eine Lösung aus 17.6 g (225 mmol, 16.0 ml) abs. DMSO und 20 ml abs. CH_2Cl_2 so zugetropft, sodass die Temperatur nicht $-50\text{ }^\circ\text{C}$ überschritt. Nach 30 min wurde eine Lösung von 6.84 g (25.5 mmol) ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-8,8-Dimethyl-1-hydroxymethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin in 50 ml abs. CH_2Cl_2 tropfenweise innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 2 h wurden 20.0 ml Triethylamin zugetropft und nach weiteren 10 min die Reaktionlösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt (ca. $20\text{ }^\circ\text{C}$). Die trübe Lösung wurde nacheinander mit H_2O (2 x 50 ml), ges. NaCl-Lösung (2 x 50 ml) und gewaschen und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels ($30\text{ }^\circ\text{C}$, 20 mbar) wurde der braune Rückstand mit Toluol digeriert und das Filtrat destillativ von Toluol befreit ($20\text{ }^\circ\text{C}$, 10 mbar). Der Rückstand wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer kühlbaren Säule und mit Kieselgel, der mindestens 2 d zuvor mit einer [Triethylamin/ CH_2Cl_2 , (20:80)]-Lösung aufbereitet wurde, säulenchromatographisch gereinigt. Von ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyd wurden 6.19 g (23.0 mmol, 90%) in Form eines hellgelben Pulvers erhalten.

Schmp.: $81\text{-}82\text{ }^\circ\text{C}$ (Lit.:² $76\text{-}77\text{ }^\circ\text{C}$).-

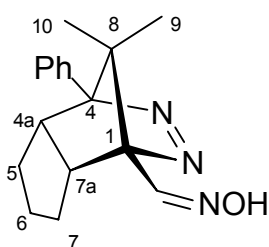
$R_f = 0.52$ [Kieselgel, *n*-Pentan / CH_2Cl_2 / Triethylamin (4:1: 0.01)].-

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 0.40 (s, 3H, 9-H), 1.07 (s, 3H, 10-H), 1.30-1.78 (m, 6H, 5-H 6-H und 7-H), 3.20-3.31 (m, 1H, 4a-H), 3.40-3.51 (m, 1H, 7a-H), 7.37-7.49 (m, 3H, Ph), 7.63-7.68 (m, 2H, Ph), 10.89 (s, 1H, CHO).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 16.7 (q, C-9), 18.0 (q, C-10), 24.8 (t, C-5), 25.4 (t, C-6), 28.6 (t, C-7), 48.3 (d, C-4a), 48.7 (d, C-7a), 66.5 (s, C-8), 98.4 (s, C-4), 101.8 (s, C-1), 127.5 (d, Ph), 128.0 (2 x d, Ph), 128.4 (2 x d, Ph), 134.4 (s, Ph), 201.7 (d, C=O).

6.2.4 Synthese der Propargyl- und Heteropropargyl-substituierten Azoalkanen A'10 und A'15

V-14 ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin-1-carbaldehydoxim
(I-COR-51)



In einem 50-ml-Rundkolben wurden in 30 ml Ethanol 104 mg (1.48 mmol) *N*-Hydroxylammoniumchlorid mit 256 mg (1.86 mmol) K_2CO_3 suspendiert und 15 min bei ca. 20 °C gerührt. Danach wurden 200 mg (743 μmol) ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyds zugegeben und 6 h bei ca. 20 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert (40 °C, 20 mbar), der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen und die unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Die organische Phase wurde mit H_2O gewaschen (2 x 20 ml), über MgSO_4 getrocknet und das

Lösungsmittel abdestilliert (40 °C, 20 mbar). Anschließend wurde der Rückstand säulechromatographisch gereinigt, wobei 154 mg (543 µmol, 72%) (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin-1-carbaldehydoxim als farblose Kristalle erhalten wurden.

Schmp.: 105-107 °C.-

Rf.: 0.24 [(CH₂Cl₂/ EtOAc, (95:5)].-

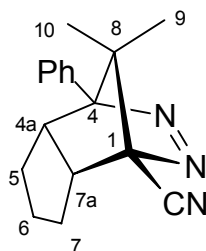
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3400, 2970, 1490, 1460, 1440, 1380, 1360, 1320, 1120.-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.38 (s, 3H, 9-H); 0.99 (s, 3H, 10-H), 1.30-1.80 (m, 6H, 5-H, 6H und 7-H), 2.98-3.09 (m, 1H, 7*a*-H), 3.34-3.38 (m, 1H, 4*a*-H), 5.36 (s, br. 1H, NOH); 7.41-7.485 (m, 3H, Ph), 7.65-7.70 (m, 2H, Ph); 8.16 (s, 1H, CHNOH).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 16.4 (q, C-9), 17.3 (q, C-10), 24.8 (t), 25.1 (t, C-6), 28.1 (t), 47.9 (d, C-4*a*), 48.1 (d, C-7*a*), 65.5 (s, C-8), 95.5 (s), 97.5 (s), 127.7 (d, Ph), 128.1 (2 x d, Ph), 128.6 (2 x d, Ph), 135.5 (s, Ph), 148.1 (d, CHNOH).-

C₁₇H₂₁N₃O (265.4)	Ber.:	C: 72.06	H: 7.47	N: 14.83
	Gef.:	C: 71.90	H: 7.41	N: 14.55.

V-15 (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin-1-carbonitrile **A'9**
(II-COR-106)

**A'9**

In einem 50-ml-Rundkolben wurden 154 mg (543 μmol) ($1R^*$, $4R^*$, $4aS^*$, $7aR^*$)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin-1-carbaldehydoxims bei 0 °C in 25 ml abs. Acetonitril gelöst und mit 108 mg (600 μmol , 66 μl) Trichloromethylchloroformiat versetzt. Danach wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur (ca. 20 °C) erwärmt und weitere 20 min bei ca. 20 °C gerührt. Es wurden 20 ml H_2O zugegeben, die Reaktionslösung mit CH_2Cl_2 (2 x 30 ml) extrahiert und organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Der Rückstand wurde aus 20 ml *n*-Pentan bei -25 °C umkristallisiert, wobei 87.0 mg (328 μmol , 62%) Azoalkan **A'9** in Form farbloser Nadeln erhalten wurden.

Schmp.: 109-110 °C.-

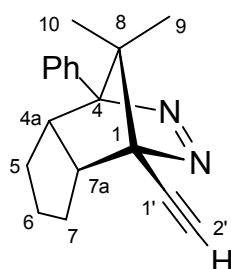
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2990, 2260, 1480, 1450, 1385, 1020.-

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.54 (s, 3H, 9-H); 1.47 (s, 3H, 10-H), 1.49-1.60 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 3.17-3.28 (m, 1H, 4a-H), 3.43- 3.47 (m, 1H, 7a-H), 7.41- 7.48 (m, 3H, Ph), 7.50-7.61 (m, 2H, Ph).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 16.7 (q, C-9), 17.0 (q, C-10), 24.4 (t), 25.1 (t, C-6), 27.7 (t), 48.1 (d, C-4a), 50.1 (d, C-7a), 66.18 (s, C-8), 88.5 (s), 96.6 (s), 117.3 (s, $\underline{\text{CN}}$), 127.5 (d, Ph), 128.2 (2 x d, Ph), 129.0 (2 x d, Ph), 134.1 (s, Ph).-

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3$	(265.4)	Ber.:	C: 76.95	H: 7.22	N: 15.84
		Gef.:	C: 76.84	H: 7.00	N: 15.81.

V16 (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-1'-ethynyl-4-phenyl-4,4*a*-5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin (**A'15**)
(II-COR-100)



A'15

In einem 100 ml-Dreihalskolben wurde unter einer Argongas-Atmosphäre bei -30 °C eine Lösung bestehend aus 60.7 mg (600 µmol, 84 µl) abs. Diisopropylamin und 373 µl (559 µmol, 1.5 M Hexan) von *n*-BuLi in 30 ml abs. THF angesetzt. Nach 1 h bei ca. -30 °C, wurde die LDA-Lösung auf -78 °C gekühlt und mit 280 µl (560 µmol, 2 M THF) von Trimethylsilyldiazomethan versetzt und 45 min lang bei dieser Temperatur gerührt. Zu dieser Lösung wurden dann 150 mg (557 µmol) des (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyds gelöst in 3 ml abs. THF zugegeben und anschließend innerhalb 2 h auf ca. 20 °C gebracht. Danach wurde weitere 3 h auf ca. 20 °C gerührt und die Lösung mit 20 ml Ether versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H₂O (1 x 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 20 ml) gewaschen. Danach wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert (40 °C, 20 mbar). Der Rückstand wurde radialchromatographisch gereinigt (Chromatotron), wobei 97.0 mg (368 µmol, 66%) Azoalkan **A'14** als blassgelber Plättchen erhalten wurden.

Schmp.: 88-89 °C.-

R_f = 0.67 [Kieselgel, *n*-Pentan / CH₂Cl₂ (2:1)].-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3200, 2951, 2949, 2910, 1428, 1449, 1355, 1000.-

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.43 (s, 3H, 9-H); 1.04 (s, 3H, 10-H), 1.22-1.96 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 2.74 (s, 1H, 2'-H), 2.98-3.09 (m, 1H, 4a-H), 3.34- 3.38 (m, 1H, 7a-H), 7.41- 7.48 (m, 3H, Ph), 7.65-7.70 (m, 2H, Ph).-

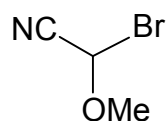
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 16.5 (q, C-9), 17.2 (q, C-10), 24.7 (d), 25.2 (t, C-6), 27.7 (t), 48.2 (t, C-4a), 51.3 (d, C-7a) 65.3 (d, C-8), 76.2 (s, C-2'), 79.5(d, C-1'), 91.2 (s), 95.8 (s), 127.5 (d, Ph), 128.1 (2 x d, Ph), 128.6 (2 x d, Ph), 135.7 (d, Ph).-

C₁₈H₂₀N₂ (264.4)	Ber.:	C: 81.78	H: 7.63	N: 10.60
	Gef.:	C: 81.59	H: 7.65	N: 10.74.

6.2.5 Bromverbindungen B

V-17 1-Brom-1-Methoxyacetonitril (**B12**)⁷⁵

(III-COR-07, III-COR-86)



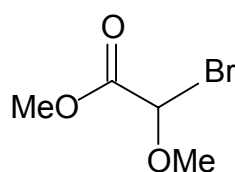
B12

In einem 100-ml-Rundkolben wurden 12.5 g (70.3 mmol) N-Bromsuccinimid in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Anschließend wurden 5.00 g (70.3 mmol, 5.27 ml) von Methoxyacetonitril, sowie 57.5 mg (351 μ mol) α,α' -Azoisobutyronitrils zugegeben und die Reaktionslösung 2 h unter Rückfluss erhitzt. Succinimid wurde abgetrennt, das Lösungsmittel entfernt (40 °C 20 mbar) und der Rückstand fraktionierend destilliert, wobei 8.54 g (56.9 mmol, 81%) des gewünschten Bromids **B12** als Farblose Flüssigkeit erhalten wurden.

Sdp.: 58-60 °C/ 15 mbar. (Lit.:⁹⁰ 43-46 °C/ 8.47 mbar).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 3.71 (s, 3H, OCH₃), 5.13 (s, 1H, 1-H).

V-18 1-brom-1-methoxymethylelessigsäureester (**B13**)⁷⁶
(II-COR-81)



B13

In einem 100-ml-Rundkolben wurden 18.5 g (104 mmol) N-Bromsuccinimid in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Anschließend wurden 10.8 g (104 mmol, 10.3 ml) Methyl-methoxyacetat, sowie 85.0 mg (529 μ mol) des α,α' -Azoisobutyronitrils zugegeben und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Succinimid abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt (40 °C 20 mbar) und der Rückstand fraktionierend destilliert, wobei 8.30 g (45.3 mmol, 43%) des gewünschten Bromids **B13** als farblose Flüssigkeit erhalten wurden.

Sdp.: 98°-100 °C/ 15 mbar. (Lit.:³ 80-82 °C/ 12 mbar).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 3.73 (s, 3H, OCH₃), 4.01 (s, 3H, CO₂CH₃), 5.42 (s, 1H, 1-H).

V-19 2-Trimethylsilyl-propin-1-ol

(III-LEG-17)

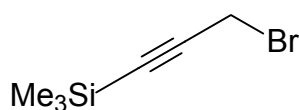


In einem 500-ml-Dreihalskolben wurde unter einer Argon-Gasatmosphäre 5.00 g (89.0 mmol, 5.25 ml) 2-Propin-1-ol in 200 ml abs. THF eingetragen und unter ständigem Rühren bei -78 °C innerhalb von 30 min 111 ml (178 mmol, 1.6M) *n*-BuLi zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur (ca. 20 °C) erwärmt und 30 min gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann erneut auf -78 °C gekühlt und innerhalb 30 min eine Lösung aus 50 ml abs. THF und 48.3 g (445 mmol, 56.1 ml) Trimethylsilylchlorid zugetropft. Die Reaktionslösung wurde dann auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 3 h bei ca. 20 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit 89.0 ml einer 3-M (320 mmol, 3M) HCl-Lösung versetzt und für 2 h bei ca. 20 °C gerührt. Nach Neutralisation mit NaOH-Lösung (2 M) wurde die organische Phase abgetrennt und nacheinander mit H₂O (2 x 100 ml), und ges. NaCl-Lösung (2 x 100 ml) gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (40 °C 20 mbar) wurde der Rückstand fraktionierend destilliert, wobei 4.79 g (37.4 mmol, 42%) von 2-Trimethylsilyl-propin-1-ol als farblose Flüssigkeit isoliert wurden.

Sdp.: 69-70 °C/ 9.0 mbar (Lit.:⁹⁰ 70 °C/ 10 mbar).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 0.08 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 3.69 (s, 2H, 1-H), 5.29 (br. s, 1H, OH).

V-20 1-Brom-3-trimethylsilyl-2-propin (**B15**)
(IV-COR-06)

**B15**

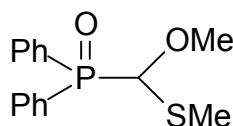
In einem 250-ml-Dreihalskolben wurde unter einer Argongas-Atmosphäre 4.00 g (31.2 mmol) des 2-Trimethylsilyl-propin-1-ols in 200 ml abs. Ether bei ca. 20 °C eingetragen. Unter ständigem Rühren wurden 3.38 g (12.5 mmol, 1.17 ml) Phosphortribromid zugegeben und die Reaktionslösung 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die organische Phase von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (40 °C, 20 mbar). Der Rückstand wurde fraktionierend destilliert, wobei 3.33 g (17.5 mmol, 54%) des Bromids **B15** als farblose Flüssigkeit isoliert wurden.

Sdp.: 65-67 °C/ 27 Torr. (Lit.:³ 65 °C/29 Torr).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 0.10 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 3.78 (s, 2H, CH₂Br)

6.2.6 Phosphonate und Phosphinoxide P

V-21 Methoxy-methylsulfanyl-methyldiphenylphosphinoxid (**P5**)
(II-COR-89, IV-COR-59)



P5

In einem 250-ml-Dreihalskolben wurde unter einer Argongas-Atmosphäre eine LDA-Lösung bestehend aus 456 mg (4.46 mmol, 651 µl) abs. Diisopropylamin, 2.78 µl (4.46 mmol, 1.6 M) *n*-BuLi und 100 ml abs. THF angesetzt, die anschließend bei -78 °C für 45 min gerührt wurde. Zur LDA-Lösung wurde innerhalb 10 min 1.01 g (4.46 mmol) of Methoxy-methylsulfanyl-methyldiphenylphosphinoxid (**P1**) in 10 ml abs. THF zugetropft und 1 h bei -78 °C gerührt. Zur intensiv rotgefärbten Reaktionslösung wurde innerhalb 5 min 423 mg (4.50 mmol, 400 µl) Dimethyldisulfid zugegeben und anschließend auf Raumtemperatur (ca. 20 °C) erwärmt und 4 h bei ca. 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H₂O (1 x 20 ml), und ges. NaCl-Lösung (2 x 20 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (40 °C, 20 mbar)

wurde der Rückstand dreimal säulenchromatographisch gereinigt und anschließend 2 d im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet, wobei 629 mg (2.15 mmol, 53%) Phosphinoxid **P5** als weißes Pulvers isoliert wurden.

Schmp.: 196-198 °C.-

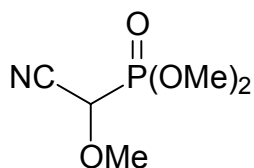
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) =, 1480, 1450, 1385, 1118, 1020.-

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.10 (s, 3H, SMe); 3.48 (s, 3H, OMe), 4.90 (d, $^2J=5.4$ Hz, 1H, P(O)CH), 7.46- 7.49 (m, 6H, Ph), 7.77- 7.97 (m, 4H, Ph).-

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.2 (q, SMe), 57.3 (q, OMe), 86.2 (d, P(O)CH), 128.6 (2 x s, Ph), 131.5 (4 x d, Ph), 132.2 (4 x d, Ph), 132.4(2 x s, Ph).-

$C_{15}H_{17}O_2PS_2$ (292.3)	Ber.:	C: 61.63	H: 5.86	S: 10.97
	Gef.:	C: 61.68	H: 6.01	S: 10.68.

V-22 Dimethyl-1-cyano-1-methoxymethan-phosphonat (**P12**)⁷⁶
(III-COR-99)



P12

In einem 100-ml-Rundkolben wurde eine Lösung von 1.71 g (11.3 mmol) des 1-Brom-1-methoxyacetonitrils (**B12**) in 20 ml Xylol angesetzt. Es wurden 2.45 g (11.3 mmol) von Trimethylphosphit zugegeben und die Reaktionslösung 18 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert (40 °C, 20 mbar) und der Rückstand zweimal fraktionierend destilliert. Das Destillat wurde dann

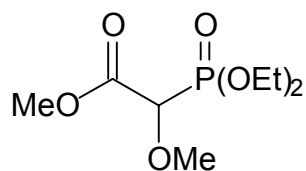
säulenchromatographisch gereinigt, wobei 243 mg (1.35 mmol, 12%) Phosphonat **P12** erhalten wurden.

Sdp.: 76-77 °C/ 0.07 mbar; Lit⁹².: 56 °C/ 0.10 mbar.-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.68 (s, 3H, OCH₃), 3.72 (s, 3H, P(O)OCH₃), 4,78 (d, 1H, ²J= 23.2 Hz, 1-H).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 55.5, 60.5, 66.2, 113.8.

V-23 Diethyl-1-methoxy-methoxycarbonylmethanphosphonat (**P13**)⁷⁶
(II-COR-82)



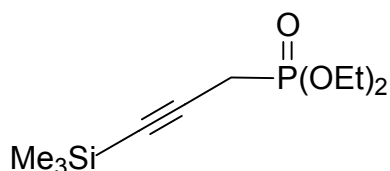
P13

In einem 50-ml-Dreihalskolben wurden 7.26 g (43.7 mmol) Triethylphosphit vorgelegt und auf ca. 180 °C erhitzt. Unter ständigem Rühren wurden 8.00 g (43.7 mmol) Methyl-1-bromo-1-methoxy-acetat (**B13**) zum refluxierenden Triethylphosphit zugegeben und 4 h bei 180-190 °C gerührt. Das entweichende Ethylchlorid wurde mittels einer Kühlfalle direkt aus der Reaktionslösung abgefangen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung fraktionierend destilliert, wobei 6.50 g (27.0 mmol, 62%) des Phosphonats **P13** als farbloses Öl isoliert wurden.

Sdp.: 102-103 °C/ 0.2 mbar. (Lit.:⁹³ 114 °C/ 0.4 mbar).-

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 1.32 (m, 6H, OCH₂CH₃), 3.49 (s, 3H, OCH₃), 3.81 (s, 3H, CO₂CH₃), 4.19 (m, 4H, OCH₂CH₃) 4.45 (d, 2H, ²J= 28.2 Hz, P(O)CH).

V-24 3-Trimethylsilylprop-2-ynyl-phosphonsäure ethylester (**P15**)⁹⁰
(IV-COR-22)

**P15**

In einem 250-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argon-Gasatmosphäre 8.55 ml (17.1 mmol, 2M) NHDMS bei -20 °C zu einer Lösung aus 2.34 g (17.0 mmol) Diethylphosphit und 100 ml abs. Ether gegeben. Nach 1 h wurde innerhalb 10 min eine Lösung von 3.25 g (17.0 mmol) 1-Brom-3-trimethylsilyl-2-propins **B15** in 20 ml abs. Ether zur Reaktionslösung zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 4 h bei ca. 20 °C gerührt. Anschließend wurden zur Reaktionsmischung 50 ml H₂O gegeben, die organische Phase mit ges. NaCl-Lösung (2 x 100 ml) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert (40 °C, 20 mbar). Der Rückstand wurde fraktionierend destilliert, wobei 2.68 g (10.8 mmol, 64%) Phosphonat **P15** als farbloses Öl isoliert wurden.

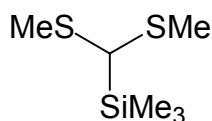
Sdp.: 118-121 °C/ 0.18 mbar. (Lit.:⁹⁰ 115-120 °C/ 0.2 mbar).-

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 0.11 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.31 (t, 6H, ³J= 7.2 Hz, CH₃CH₂O), 2.77 (d, 2H, ²J= 22.3 Hz, P(O)CH₂), 4.10 (q, 4H, ³J= 7.2 Hz, CH₃CH₂O).-

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 0.0, 16.5, 19.5, 63.5, 88.0, 96.0

6.2.7 Silane S

V-25 Bis-methylsulfanyl-trimethylsilyl-methan (**S11**)⁷⁸
(II-COR-71)

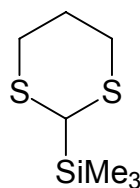
**S11**

In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argon-Gasatmosphäre 5.00 g (46.2 mmol) von Bis-methylsulfanyl-methan in 150 ml abs. THF gelöst, und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb 10 min 29.3 ml (47.0 mmol, 1.6 M) *n*-BuLi zugetropft. Die Reaktionslösung wurde dann langsam auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 4 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit 5.10 g (47.0 mmol, 5.93 ml) Trimethylsilylchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h bei ca. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Ether wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H_2O (1 x 100 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 100 ml) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Destillieren des Lösungsmittels ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 mbar) wurde der Rückstand mittels Kugelrohrdestillation fraktionierend destilliert, wobei 7.91 g (43.9 mmol, 95%) Silan **S11** als farbloses Öl isoliert wurden.

Sdp.: $71\text{-}73\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ mbar}$. (Lit.:⁷⁸ $67\text{-}70\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ mbar}$).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) $\delta =$ 0.23 [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.21 (s, 6H, SCH_3), 3.42 (s, 1H, SiCH_2).

V-26 2-Trimethylsilyl-1,3-Dithian (**S14**)⁷⁸
(II-COR-74)



S14

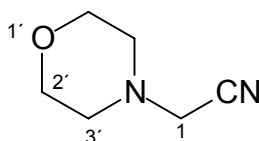
In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argon-Gasatmosphäre 4.00 g (33.3 mmol) von 1,3-Dithian in 150 ml abs. THF gelöst, und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb 10 min 22.0 ml (35.2 mmol, 1.6 M) *n*-BuLi zugetropft. Die Reaktionslösung wurde dann langsam auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und 4 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit 3.69 g (34.0 mmol, 4.29 ml) Trimethylsilylchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde

dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h bei ca. 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Ether wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H₂O (1 x 100 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 100 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Destillieren des Lösungsmittels (40 °C, 20 mbar) wurde der Rückstand mittels Kugelrohrdestillation fraktionierend destilliert, wobei 5.83 g (30.3 mmol, 91%) Silan **S14** als farbloses Öl isoliert wurden.

Sdp.: 102-103 °C/ mbar Torr. (Lit.:⁹⁴ 58-60 °C/ 0.2 mbar).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 0.28 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.28-2.29 (m, 2H, 5-H), 2.18-2.25 (m, 4H, 4-H und 6-H).

V-27 N-Morpholinylacetonitril⁹¹
(IV-COR-62)



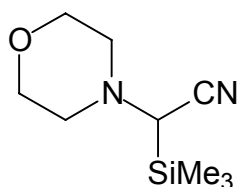
In einem 500-ml-Rundkolben wurde zu einer Lösung von 6.00 g (79.5 mmol, 5.00 ml) Chloracetonitril in 200 ml trockenem Ether innerhalb 20 min bei 0 °C 13.9 g (159 mmol, 13.9 ml) frisch destilliertes Morpholin zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 2 d bei ca. 20 °C gerührt. Das ausgefallene Morpholiniumchlorid wurde abgetrennt und die organische Phase mit H₂O (2x 100 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x, 100 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 7.11 g (56.4 mol, 71%) N-Morpholinylacetonitril als bassgelbes Pulver isoliert.

Schmp.: 84-85 °C. Lit.:⁹⁵ 82-83 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 2.55-2.60 (m, 4H, 3'-H), 3.49 (s, 2H, 1-H), 3.70-3.75 (m, 4H, 2'-H).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 46.6, 52.3, 66.8, 114.8.

V-28 α -Morpholinyl- α -trimethylsilylacetonitril (**S18**)
(IV-COR-63)



S18

In einem 250-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argongas-Atmosphäre 4.00 g (31.7 mmol) *N*-Morpholinoacetonitril in 100 ml abs. THF auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zur Reaktionslösung wurden dann 3.44 g (31.7 mmol, 4.00 ml) Trimethylsilylchlorid zugegeben und 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde zu dem ausgefallenen Ammoniumsalz eine LDA-Lösung aus 19.8 mL (31.7 mmol, 1.6M) *n*-BuLi und 3.20 g (31.7 mmol, 4.45 ml) Diisopropylamin zugegeben. Danach wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h bei ca. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Ether wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H_2O (1 x 100 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 100 ml) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Destillieren des Lösungsmittels ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 mbar) wurde der Rückstand mittels Kugelrohrdestillation fraktionierend destilliert, und anschließend das Destillat, säulenchromatographisch gereinigt, wobei 5.64 g (28.5 mmol 81%) Silan **S18** als farbloses Öl isoliert wurden.

Sdp.: $126\text{-}128\text{ }^{\circ}\text{C}/0.4\text{ mbar.}$ -

R_f = 0.51 [Kieselgel, Ether].-

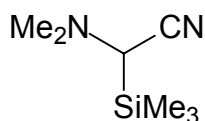
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3000, 2890, 2220, 2871, 1470, 1340, 1261, 1126.-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.23 (s, 9H, SiMe₃), 2.56-2.60 (s, 4H, NCH₂), 3.02 (s, 4H, OCH₂), 3.67-3.75 (m, 1H, SiCH).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = -0.47 (q, SiMe₃), 44.2 (d, SiCH), 45.0 (t, NCH₂), 64.7 (t, OCH₂), 112.5 (s, CN).-

HRMS (CI, 135 eV): [M+H]⁺, C₉H₁₉N₂OSi (199.3): ber.: 199.1266
gef.: 199.1265

V-29 α -Dimethylamino- α -trimethylsilyl-acetonitril (**S19**)⁷⁹
(II-COR-88, IV-COR-34)



S19

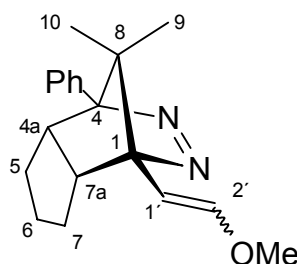
In einem 250-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argon-Atmosphäre 5.00 g (59.4 mmol) Dimethylaminoacetonitril in 100 ml abs. THF eingetragen und auf -78 °C gekühlt. Zur Reaktionslösung wurden dann 6.45 g (31.7 mmol, 7.50 ml) Trimethylsilylchlorid zugegeben und 1 h bei -78 °C gerührt. Zu dem ausgefallenen Ammoniumsalz wurde eine LDA-Lösung aus 37.1 ml (59.4 mmol, 1.6M) *n*-BuLi und 5.98 g (59.4 mmol, 8.32 ml) Diisopropylamin zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h bei ca. 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Ether wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H₂O (1 x 100 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 100 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Destillieren des Lösungsmittels (40 °C, 20 mbar) wurde der Rückstand mittels Kugelrohrdestillation fraktionierend destilliert, wobei 6.40 g (40.1 mmol 67%) Silan **S19** als hellgelbes Öl isoliert wurden.

Sdp.: 78-81 °C/ 10 Torr. (Lit.:⁹⁶ 57-60 °C/ 2.0 mbar).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 0.23 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 2.33 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.05 (s, 1H, SiCH).

6.2.8 Azoalkanen mit vinylyschen substituierten Brückenköpfen A

V-30 (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-1-(2'-Methoxy-ethenyl)-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (**A1**)⁵²
(II-COR-48, II-COR-74)



A1

In einem 100-ml-Dreihalskolben wurde unter einer Argon-Gasatmosphäre eine LDA-Lösung aus 207 mg (2.04 mmol, 287 μ l) abs. Diisopropylamin, 1.27 ml (2.00 mmol, 1.6 M) *n*-BuLi und 50 ml abs. THF angesetzt und anschliessend bei -78 °C für 45 min gerührt. Zur LDA-Lösung wurde innerhalb 15 min eine Lösung aus 469 mg (1.90 mmol) Methoxymethyldiphenylphosphinoxid in 10 ml abs. THF zugetropft und 1 h bei -78 °C gerührt. Zu der intensiv rotgefärbten Reaktionslösung wurde innerhalb 10 min eine Lösung aus 500 mg (1.85 mmol) (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyd in 5 ml abs. THF zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h bei ca. 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H₂O (1 x 40 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 40 ml) gewaschen, und über MgSO₄ getrocknet. Nach Destillieren

des Lösungsmittels (40 °C, 20 mbar) wurde der Rückstand säulechromatographisch gereinigt, wobei 416 mg (1.40 mmol, 76%) eines *E/Z*-Gemisches (74:26) des Azoalkan **A1** als weißer Pulver isoliert wurden.

$R_F = 0.61$ [Kieselgel, CH_2Cl_2 / EtOAc (10:1)].-

Z-Diastereomer:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 0.27 (s, 3H, 9-H), 0.89 (s, 3H, 10-H), 1.25-1.75 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 2.80-2.93 (m, 1H, 4a-H), 3.25-3.48 (m, 1H, 7a-H), 3.66 (s, 3H, OMe), 4.95 (d, $^3J = 7.10$ Hz, 1H, 2'-H), 6.28 (d, $^3J = 7.10$ Hz, 1H, 1'-H), 7.28-7.49 (m, 3H, Ph), 7.68-7.75 (m, 2H, Ph).-

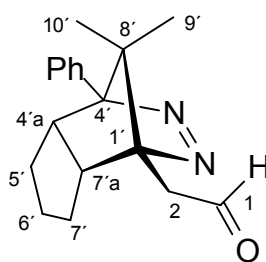
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 17.7 (q, C-9), 18.1 (q, C-10), 25.4 (t), 25.5 (t), 28.4 (t), 48.6 (d, C-4a), 48.9 (d, C-7a), 58.0 (s, OMe), 64.5 (s, C-8), 96.0 (s), 97.9 (s), 100.2 (d, C-2'), 127.4 (d, Ph), 128.2 (2 x d, Ph), 128.8 (2 x d, Ph), 136.4 (s, Ph), 151.2 (d, C-1').-

E-Diastereomer:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 0.29 (s, 3H, 9-H), 0.94 (s, 3H, 10-H), 1.25-1.75 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 2.80-2.93 (m, 1H, 4a-H), 3.25-3.48 (m, 1H, 7a-H), 3.71 (s, 3H, OMe), 5.13 (d, $^3J = 12.9$ Hz, 1H, 2'-H), 7.12 (d, $^3J = 12.9$ Hz, 1H, 1'-H), 7.28-7.49 (m, 3H, Ph), 7.68-7.75 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 17.7 (q, C-9), 18.2 (q, C-10), 25.4 (t), 25.7 (t), 28.5 (t), 48.7 (d, C-4a), 48.9 (d, C-7a), 60.1 (s, OMe), 66.0 (s, C-8), 96.0 (s), 97.9 (s), 100.2 (d, C-2'), 127.4 (2 x d, Ph), 128.2 (d, Ph), 128.8 (2 x d, Ph), 136.4 (s, Ph), 151.2 (d, C-1').-

V-31 (1'*R**,4'*R**,4'*aS**,7'*aR**)-2-(8',8'-Dimethyl-4-phenyl-4',4'*a*,5',6',7',7'*a*-hexahydro-1*H*-1',4'-methano-cyclopenta[*d*]pyridazinyl)-acetaldehyd (**5**) (III-COR-17)

**5**

In einem 100-ml-Rundkolben wurden 416 mg (1.40 mmol) Azoalkan **A1** bei ca. 20 °C in 40 ml THF, mit 20 ml wässriger 50%ige TFA-Lösung versetzt und 1 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde (40 °C, 20 mbar) abdestilliert, der Rückstand in 40 ml Ether aufgenommen und über K₂CO₃ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (40 °C, 20 mbar) wurde der Rückstand aus 40 ml *n*-Pentan bei -20 °C umkristallisiert, wobei 382 mg (1.36 mmol, 97%) des Acetaldehyds **5** als farblose Kristalle isoliert wurden.

Schmp: 106-107 °C.-

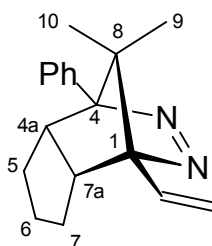
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2931, 2910, 1703, 1628, 1498, 1124, 1099.-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 0.31 (s, 3H, 9'-H); 0.90 (s, 3H, 10'-H), 1.12-1.82 (m, 6H, 4'-H, 5'-H and 6'-H), 2.85-3.00 (m, 1H, 4'a-H), 3.06 (dd, ²J= 13.0 Hz, ³J= 3.0 Hz, 1H, 2-H), 3.21 (dd, ²J= 13.0 Hz, ³J= 3.3 Hz, 1H, 2-H) 3.30-3.50 (m, 1H, 7'a-H), 7.28-7.34 (m, 3H, Ph), 7.45-7.68 (m, 2H, Ph), 10.25 (dd, ³J= 3.3 Hz, ³J= 3.0 Hz, 1H, 1-H).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ= 17.3 (q, C-9'), 18.6 (q, C-10'), 26.5 (t), 27.2 (t) 29.0 (t), 50.2 (d, C-4'a), 51.2 (d, C-7'a), 62.1 (t, C-2) 68.6 (s, C-8'), 97.5 (s), 98.3 (s), 128.4 (2 x d, Ph), 129.5 (d, Ph), 129.6 (2 x d, Ph), 130.2 (s, Ph), 197.2 (d, C-1).-

C₁₈H₂₂N₂O (282.3)	Ber.:	C: 76.56	H: 7.85	N: 9.92
	Gef.:	C: 76.51	H: 7.91	N: 9.80.

V-32 (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-4,4*a*,5,6,7,7*a*-Hexahydro-1-(ethenyl)-8,8-dimethyl-4-phenyl-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (**A2**)¹⁰
(I-COR-48, I-COR-51)

**A2**

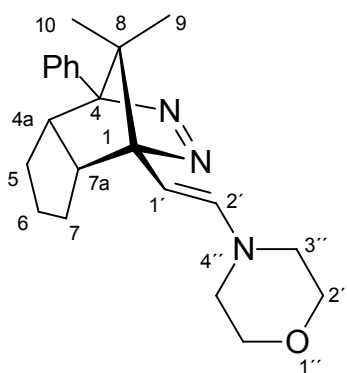
In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argon-Gasatmosphäre in 50 ml abs. THF 153 mg (380 μmol) Methyl-triphenylphosphoniumiodid suspendiert, bei 0 °C mit 45.0 mg (400 μmol) Kalium-*tert*-Butylat versetzt und 3 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden 100 mg (350 μmol) von (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyds zugegeben und 18 h bei ca. 20 °C

gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung mit 50 ml Ether versetzt und von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Die organische Phase wurde anschließend mit H₂O (2 x 40 ml), und ges. NaCl-Lösung (2 x 40 ml) gewaschen, und über 1.00 g MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (40 °C 20 mbar) wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt, wobei 75.5 mg (283 µmol, 81%) Azoalkan **A2** als farblose Plättchen erhalten wurden.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.29 (s, 3H, 9-H), 0.99 (s, 3H, 10-H), 1.26-1.67 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 3.15-3.26 (m, 1H, 4a-H), 3.30-3.45 (m, 1H, 7a-H), 5.34 (dd, ²J = 18.0 Hz, ³J = 3.8 Hz, 1H, 1'-H), 5.53 (dd, ²J = 18.0 Hz, ³J = 3.8 Hz, 1H, 2'-H), 5.53 (d, ³J = 3.8 Hz, 1H, 12-H), 7.34-7.50 (m, 3H, Ph), 7.63-7.68 (m, 2H; Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 17.3 (q, C-9), 18.3 (q, C-10), 21.9 (t, C-5), 22.3 (t, C-6), 25.4 (t, C-7), 48.1 (d, C-4a), 48.5 (d, C-7a), 65.3 (s, C-8), 95.6 (s, C-4), 98.9 (s, C-1), 115.2 (t, C-2'), 127.6 (2 x d, Ph), 127.7 (d, Ph), 128.2 (2 x d, Ph), 135.9 (s, Ph), 140.3 (s, C-1').

V-32 (1*R**,4*R**,4a*S**,7a*R**)-8,8-Dimethyl-1-[*E*-2'-(4''-morpholinyl)ethenyl]-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin (**A4**)
(III-COR-42)



A4

In einem 100-ml-Rundkolben wurde unter einer Argon-Gasatmosphäre 250 mg (885 μmol) (1'*R**,4'*R**,4'*aS**,7'*aR**)-2-(8',8'-Dimethyl-4-phenyl-4',4'*a*,5',6',7',7'*a*-hexahydro-1*H*-1',4'-methano-cyclopenta[*d*]pyridazinyl)-acetaldehyd (**5**) bei ca. 20 °C in 30 ml abs. THF gelöst. Es wurden 154 mg (1.77 mmol, 154 μl) frisch destilliertes Morpholin und 2.00 g (14.5 mmol) K_2CO_3 zugegeben und die Suspension wurde 2 d bei ca. 20 °C gerührt. Nach Abtrennung des überschüssigen K_2CO_3 wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (40 °C, 20 mbar) abdestilliert und der Rückstand über Nacht bei -20 °C umkristallisiert [Ether/ *n*-Pentane (1:1)]. Die farblosen Nadeln wurden dann 2 d im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet, wobei 229 mg (655 μmol , 74%) Azoalkan **A4** isoliert wurden.

Schmp: 113-114 °C.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2945, 2921, 2219, 1620, 1598, 1322, 1114, 1072.-

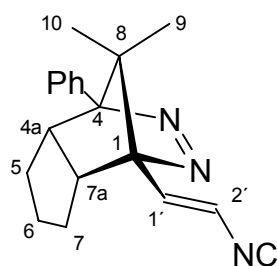
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ = 0.26 (s, 3H, 9-H); 0.66 (s, 3H, 10-H), 1.12-1.91 (m, 6H, 4-H, 5-H und 6-H), 2.11-2.25 (m, 4H, 3''-H), 2.87-3.04 (m, 1H, 4a-H), 3.30-3.53 (m, 1H, 7a-H), 3.59-3.65 (m, 4H, 4''-H), 4.98 (d, $^2J=12.1$ Hz, 1H, 2'-H), 5.71 (d, $^2J=12.1$ Hz, 1H, 1'-H), 7.29-7.32 (m, 3H, Ph), 7.62-7.75 (m, 2H, Ph).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 16.3 (q, C-9), 17.2 (q, C-10), 26.1 (t), 27.1 (t) 29.0 (t) 43.1 (2 x t, C-3''), 48.2 (d, C-4a), 50.2 (d, C-7a), 57.5 (2 x t, C-4''), 68.6 (s, C-8), 97.5 (s), 98.3 (s), 120.5 (d, C-2'), 126.3 (d, C-1'), 128.4 (d, Ph), 128.9 (2 x d, Ph), 129.5 (2 x d, Ph), 130.2 (s, Ph).-

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}$ (351.5) Ber.:	C: 75.18	H: 8.32	N: 11.95
Gef.:	C: 74.84	H: 8.26	N: 11.93.

V-33 (1'*R**,4'*R**,4'*aS**,7'*aR**)-1-(*E*-2'-Isocyanethenyl)-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4a-5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin (**A10**)

(IV-COR-53)

**A10**

In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argongas-Atmosphäre 263 mg (1.48 mmol) Isocyanomethylphosphorsäurediethylester in 20 ml abs. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ THF eingetragen, mit 1.00 ml (1.6 mmol 1.6 M) *n*-BuLi versetzt und 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Zur Reaktionslösung wurde innerhalb 5 min eine Lösung von 200 mg (743 μmol) (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyd in 5 ml abs. THF zugegeben langsam auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und für weitere 2 h bei ca. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H_2O (1 x 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 20 ml) gewaschen, und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 mbar) wurde der Rückstand säulechromatographisch gereinigt, wobei 80.0 mg (275 μmol , 37%) de Azoalkan **A10** als farbloses Öl isoliert wurden.

$R_f = 0.27$ [silicagel, CH_2Cl_2].-

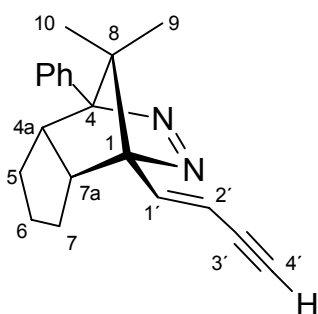
IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})= 2940, 2830, 2110, 1640, 1490, 1450, 1430, 1390, 1360, 1010.-

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.27 (s, 3H, 9-H); 0.97 (s, 3H, 10-H), 1.47- 1.62 (m, 6H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.83-2.95 (m, 1H, 4*a*-H), 3.37-3.44 (s, 1H, 7*a*-H), 6.36 (d, $^3J = 14.1$ Hz, 1H, 1'-H), 6.78 (d, $^3J = 14.1$ Hz, 1H, 2'-H), 7.42- 7.47 (m, 3H, Ph), (7.64-7.69, 2H, Ph).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 16.4 (q, C-9), 17.3 (q, C-10), 24.7 (t), 25.5 (t), 28.0 (t), 49.0 (d, C-4a), 49.5 (d, C-7a), 64.9 (s, C-8), 94.5 (s), 97.7 (s, C-4), 116.4 (d, C-1'), 127.6 (s, Ph), 128.7 (2 x d, Ph), 132.3 (2 x d, Ph), 135.4 (d, Ph), 143.1 (d, C-2'), 165.2 (t, NC).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3$ (291.4)	Ber.:	C: 78.32	H: 7.26	N: 14.42
	Gef.:	C: 78.41	H: 7.20	N: 14.26.

V-34 ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-1-(*E*-But-1-en-3'-inyl)-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin (**A15**) (IV-COR-26)



A15

In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argongas-Atmosphäre 203 mg (817 μmol) 3-Trimethylsilylprop-2-ynyl-phosphorsäuremethylester in 30 ml abs. THF eingetragen und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 20 min 408 μl (9.00 μmol) NHDMS (2 M, THF) zugetropft. Nach 30 min wurden 200 mg (743 μmol) ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyd in 10 ml abs. THF zugegetropft und innerhalb 30 min auf Raumtemperatur (ca. $20\text{ }^\circ\text{C}$) gebracht. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei ca. $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, mit 30 ml Ether versetzt und nacheinander mit H_2O (2 x 40 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 40 ml) gewaschen, und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels ($40\text{ }^\circ\text{C}$, 20 mbar) wurde der Rückstand in 30 ml THF aufgenommen, mit 427 mg (1.48 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat

versetzt und 2 h bei ca. 20 °C gerührt. Anschließend wurden 30 ml Ether zugegeben und die Reaktionslösung nacheinander die mit H₂O (2 x 40 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 40 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt, wobei 93.0 mg (329 µmol, 43%) Azoalkan **A15** als farbloses Öl erhalten wurden.

R_f = 0.21 [Kieselgel, *n*-Pentan/ CH₂Cl₂ (1:2)].-

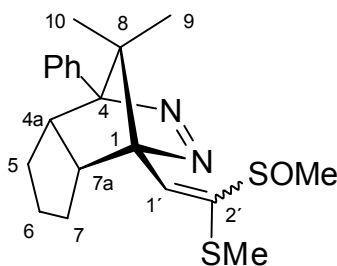
IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3310, 2921, 2270, 1531, 1240, 1215, 1070, 1025.-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.34 (s, 3H, 9-H), 1.02 (s, 3H, 10-H), 1.46- 1.73 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 3.18 (dd, 1H, ⁴J = 2.60 Hz, ⁵J = 0.92 Hz, 4'-H), 3.37-3.41 (m, 1H, 4a-H), 3.71-3.80 (m, 1H, 7a-H), 5.97 (dd, ³J = 12.3 Hz, ⁴J = 2.60 Hz, 1H, 1'-H), 6.53 (dd, ³J = 12.3 Hz, ⁵J = 0.92 Hz, 1H, 2'-H), 7.40- 7.46 (m, 3H, Ph), 7.64-7.69 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 16.7 (q, C-9), 17.9 (q, C-10), 24.9 (t), 25.6 (t), 28.1 (t), 47.7 (d, C-4a), 48.2 (d, C-7a), 67.7 (s, C-8), 81.1 (s, C-3'), 83.2 (d, C-4'), 96.8 (s), 97.8 (s), 112.1 (d, C-2') 127.7 (d, Ph), 127.9 (2 x d, Ph), 128.6 (2 x d, Ph), 136.2 (s, Ph), 138.5 (d, C-1').-

C₂₀H₂₂N₂ (290.4)	Ber.:	C: 82.72	H: 7.64	N: 9.65
	Gef.:	C: 82.40	H: 7.82	N: 9.77.

V-35 (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-1-(2'-Methylsulfanyl-2'-methylsulfinyl-ethenyl)-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin (**A8**)
(IV-COR-20)

**A8**

In einem 100-ml-Dreihalskolben wurde unter einer Argongas-Atmosphäre 160 mg (1.30 mmol) des Methylsulfanylmethylsulfinylmethans in 40 ml abs. THF eingetragen, mit 1.05 ml (1.69 mmol, 1.6 M) *n*-BuLi versetzt und 45 min bei -78 °C gerührt. Danach wurden 350 mg (1.30 mmol) des (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyds in 10 ml abs. THF innerhalb 5 min zugetropft, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h bei ca. 20 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt, mit 265 mg (2.60 mmol, 245 μ l) Acetanhydrid versetzt und 1 h bei ca. 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 292 mg (2.60 mmol) Kalium-*tert*-Butylat wurde die Reaktionsmischung weitere 4 h bei ca. 20 °C gerührt. Es wurden 20 ml Ether zugegeben, die Reaktionslösung nacheinander mit H₂O (1 x 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 20 ml) gewaschen, und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (40 °C, 20 mbar) wurde der Rückstand chromatographisch (Chromatotron) gereinigt; es wurden 44.0 mg (117 μ mol, 9%) eines *E/Z*-Gemisches (44:56) des Azoalkans **A8** als farbloses Öl isoliert.

$R_F = 0.34$ [Kieselgel, CH₂Cl₂ / EtOAc (3:2)].-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2925, 2921, 1676, 1578, 1402, 1014, 1052.-

Z-Diastereomer:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.32 (s, 3H, 9-H), 1.01 (s, 3H, 10-H), 1.47-1.66 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 2.44 (s, 3H, SMe), 2.87 (s,

3H, S_{OMe}) 3.21-3.45 (m, 2H, 4a-H und 7a-H), 7.14 (s, 1H, 1'-H), 7.41-7.46 (m, 3H, Ph), 7.63-7.70 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 17.7 (q, C-9), 18.1 (q, C-10), 20.4 (q, S_{Me}), 25.4 (t), 25.5 (t), 28.4 (t), 42.4 (q, S_{OMe}), 48.6 (d, C-4a), 49.6 (d, C-7a), 64.4 (s, C-8), 96.1 (s), 97.7 (s), 127.5 (2 x d, Ph), 128.1 (d, Ph), 128.6 (2 x d, Ph), 131.5 (s, Ph), 136.4 (d, C-2'), 143.5 (d, C-1').-

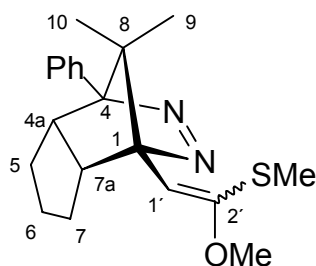
E-Diastereomer:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.37 (s, 3H, 9-H), 1.04 (s, 3H, 10-H), 1.47-1.66 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 2.56 (s, 3H, S_{Me}), 2.77 (s, 3H, S_{OMe}) 3.21-3.45 (m, 2H, 4a-H und 7a-H), 7.14 (s, 1H, 1'-H), 7.41-7.46 (m, 3H, Ph), 7.63-7.70 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 17.0 (q, C-9), 18.9 (q, C-10), 20.3 (q, S_{Me}), 25.1 (t), 25.4 (t), 28.5 (t), 41.2 (q, S_{OMe}), 48.5 (d, C-4a), 49.8 (d, C-7a), 64.5 (s, C-8), 96.0 (s), 97.9 (s), 127.4 (d, Ph), 128.2 (2 x d, Ph), 128.8 (2 x d, Ph), 131.4 (s, -Ph), 136.1 (d, C-2'), 143.0 (d, C-1').-

C₂₀H₂₆N₂S₂O (374.6) Ber.:	C: 64.13	H: 7.00	N: 7.48	S: 17.12
Gef.:	C: 64.00	H: 7.04	N: 7.57	S: 16.62.

V-36 (1*R**,4*R**,4a*S**,7a*R**)-1-(*Z*-2'-Methoxy-2'-methylsulfanyl-vinyl)-8,8-dimethyl-4-phenyl-4',4'a,5',6',7',7'a-hexahydro-1*H*-1',4'-methanocyclopenta[*d*]pyridazine (**A5**)
(II-COR-90, III-COR-04)

**A5**

In einem 100-ml-Dreihalskolben wurde unter einer Argon-Gasatmosphäre eine LDA-Lösung aus 145 mg (1.42 mmol, 201 μ l) abs. Diisopropylamin, 888 μ l (1.40 mmol, 1.6 M) *n*-BuLi und 50 ml abs. THF angesetzt und bei -78 °C für 45 min gerührt. Zur LDA-Lösung wurde innerhalb 15 min eine Lösung von 389 mg (1.33 mmol) of Methoxy-methylsulfanyl-methyldiphenylphosphinoxid in 10 ml abs. THF zugetropft und 1 h bei -78 °C gerührt. Zum rotgefärbten Reaktionsgemisch wurde innerhalb 10 min eine Lösung von 350 mg (1.30 mmol) des (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyds in 5 ml abs. THF zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 4 h bei ca. 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H₂O (1 x 20 ml) und NaCl-Lösung (2 x 20 ml) gewaschen, und über MgSO₄ getrocknet. Nach Destillieren des Lösungsmittels (40 °C, 20 mbar) wurde der Rückstand säulechromatographisch gereinigt; es wurden 45.0 mg (130 μ mol, 10%) eines *E/Z*-Gemisches (68:32) des Azoalkans **A5** als weiße Plättchen isoliert.

Schmp.: 91-93 °C.-

R_F = 0.61 [Kieselgel, CH₂Cl₂ / EtOAc (10:1)].-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2945, 2921, 1600, 1468, 1202, 1194, 1012.-

Z-Diastereomer:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.31 (s, 3H, 9-H), 0.94 (s, 3H, 10-H), 1.28-1.77 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 2.31 (s, 3H, SMe), 3.28-4.2 (m, 1H, 4a-H), 3.51-3.61 (m, 1H, 7a-H), 3.73 (s, 3H, OMe), 5.33 (s, 1H, 1'-H), 7.36-7.48 (m, 3H, Ph), 7.67-7.72 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 17.7 (q, C-9), 18.1 (q, C-10), 24.2 (q, SMe), 25.4 (t), 25.7 (t), 28.6 (t), 48.9 (d, C-4a), 49.2 (d, C-7a), 58.0 (s, OMe), 64.9 (s, C-8), 96.1 (s), 97.7 (s), 113.2 (d, C-1'), 127.9 (2 x d, Ph), 128.2 (d, Ph), 128.8 (2 x d, Ph), 136.9 (s, Ph), 152.2 (d, C-2').-

E-Diastereomer:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.35 (s, 3H, 9-H), 0.89 (s, 3H, 10-H), 1.28-1.77 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 2.29 (s, 3H, SMe), 3.28-4.2 (m, 1H, 4a-H), 3.51-3.61 (m, 1H, 7a-H), 3.79 (s, 3H, OMe), 5.52 (s, 1H, 1'-H), 7.36-7.48 (m, 3H, Ph), 7.67-7.72 (m, 2H, Ph).-

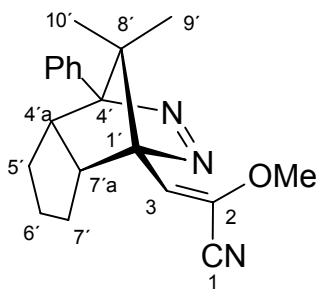
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 17.1 (q, C-9), 18.4 (q, C-10), 22.0 (q, SMe), 25.9 (t), 25.2 (t), 28.3 (t), 48.2 (d, C-4a), 49.7 (d, C-7a), 58.8 (s, OMe), 65.2 (s, C-8), 97.4 (s), 98.1 (s), 114.1 (d, C-1'), 127.2 (d, Ph), 126.3 (2 x d, Ph), 128.8 (2 x d, Ph), 136.7 (s, Ph), 151.0 (d, C-2').-

C₂₀H₂₆N₂OS (342.5) Ber.:	C: 70.14	H: 7.65	N: 8.18	S: 9.36
Gef.:	C: 69.87	H: 7.84	N: 8.25	S: 8.94.

V-37 (1'*R**,4'*R**,4'*a*S*,7'*a*R*)-Z-3-(8',8'-Dimethyl-4'-phenyl-4',4'*a*,5',6',7',7'*a*-hexahydro-1*H*-1',4'-methano-cyclopenta[*d*]pyridazinyI)-2-methoxy-acrylnitril

(A 12)

(III-COR-102)

**A'12**

In einem 100-ml-Dreihalskolben wurde unter einer Argongas-Atmosphäre eine LDA-Lösung 91.0 mg (890 μmol , 126 μl) abs. Diisopropylamin, 562 μl (900 μmol , 1.6 M) *n*-BuLi und 50 ml abs. THF angesetzt, die bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für 45 min gerührt wurde. Innerhalb 15 min wurde eine Lösung von 10 ml abs. THF und 157 mg (758 μmol) von 1-Cyano-1-methoxymethanphosphonsäurediethylester zugetropft und anschließend 1 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Zur Reaktionslösung wurde innerhalb von 10 min eine Lösung von 200 mg (741 μmol) ($1R^*$, $4R^*$, $4aS^*$, $7aR^*$)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyd in 10 ml abs. THF zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H_2O (1 x 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 20 ml) gewaschen, und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels ($40\text{ }^\circ\text{C}$, 20 mbar) wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt; es wurden 209 mg (652 μmol , 88%) des Azoalkans **A'12** als weißer Pulver isoliert.

Schmp.: 137-139 $^\circ\text{C}$.-

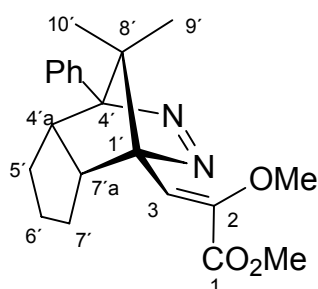
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2296, 2905, 2200, 1309, 1228, 1094, 1004.-

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 0.34 (s, 3H, 9'-H); 1.00 (s, 3H, 10'-H), 1.18-1.86 (m, 6H, 5'-H, 6'-H and 7'-H), 2.80-3.03 (m, 1H, 4'a-H), 3.30-3.46 (m, 1H, 7'a-H), 3.68 (s, 3H, OMe) 6.08 (s, 1H, 3-H), 7.28-7.32 (m, 3H, Ph), 7.62-7.75 (m, 2H, Ph).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 18.1 (q, C-9'), 19.1 (q, C-10'), 26.3 (t), 27.4 (t) 29.9 (t), 46.2 (d, C-4'a), 49.2 (d, C-7'a), 56.2 (d, OMe), 68.6 (s, C-8'), 97.5 (s), 98.3 (s), 114.5 (s, $\underline{\text{C}}\text{N}$), 123.3 (d, C-3), 128.6 (2 x d, Ph) 129.6 (d, Ph), 130.0 (2 x d, Ph), 130.2 (d, Ph), 149.3 (s, C-2).-

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$ (321.4)	Ber.:	C: 74.74	H: 7.21	N: 13.07
	Gef.:	C: 74.95	H: 7.48	N: 13.24.

V-38 ($1'R^*,4'R^*,4'aS^*,7'aR^*$)-Z-3-(8',8'-Dimethyl-4'-phenyl-4',4'a,5',6',7',7'a-hexahydro-1H-1',4'-methano-cyclopenta[d]pyridazinyl)-2-methoxyacrylsäuremethylester (**A13**)
(IV-COR-27, IV-COR-29)



A13

In einem 50-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argongas-Atmosphäre 212 mg (1.00 mmol) Diethyl-methoxymethoxycarbonylmethanphosphonat in 30 ml abs. THF eingetragen. Es wurden 148 mg (3.70 mmol) ölfreies Kaliumhydrid zugegeben und 20 min bei 0 °C gerührt. Zu der Suspension wurde eine Lösung von 10.0 mg (37.0 μmol) 18-Krone-6 und 200 mg (741 μmol) von ($1R^*,4R^*,4aS^*,7aR^*$)-8,8-Dimethyl-4-

phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyd in 5 ml abs. THF innerhalb 5 min zugegeben 3 d bei ca. 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Ether wurde die Reaktionslösung nacheinander mit H₂O (1 x 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 20 ml) gewaschen und über 1.00 g MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (40 °C, 20 mbar) wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt; Es wurden 79.0 mg (222 μmol, 30%) eines *E/Z*-Gemisches (90:10) des Azoalkans **A13** als farbloses Öl isoliert.

$R_F = 0.32$ [Kieselgel, CH₂Cl₂ / EtOAc (10:3)].-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2926, 2905, 1721, 1729, 1406, 1399, 1087.-

***E*-Diastereomer:**

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.29 (s, 3H, 9'-H), 0.95 (s, 3H, 10'-H), 1.25-1.77 (m, 6H, 5'-H, 6'-H und 7'-H), 2.86-2.94 (m, 1H, 4'a-H), 3.29-3.33 (m, 1H, 7'a-H), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 3.74 (s, 3H, CO₂CH₃), 4.91 (s, 1H, 3-H), 7.39-7.44 (m, 3H, Ph), 7.65- 7.69 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 17.7 (q, C-9'), 18.1 (q, C-10'), 25.4 (t), 25.5 (t), 28.4 (t), 48.6 (d, C-4'a), 48.9 (d, C-7'a), 58.0 (q, OCH₃), 59.0 (q, CO₂CH₃), 64.5 (s, C-8'), 96.0 (s), 97.9 (s), 123.0 (d, C-3), 127.4 (2 x d, Ph), 128.2 (2 x d, Ph), 128.8 (d, Ph), 136.4 (s, Ph), 147.1 (s, C-2), 168.2 (s, C=O).-

***Z*-Diastereomer:**

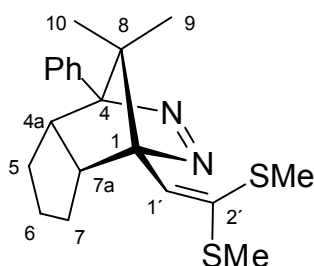
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.32 (s, 3H, 9'-H), 0.98 (s, 3H, 10'-H), 1.25-1.77 (m, 6H, 5'-H, 6'-H und 7'-H), 2.86-2.94 (m, 1H, 4'a-H), 3.29-3.33 (m, 1H, 7'a-H), 3.35 (s, 3H, OCH₃), 3.86

(s, 3H, CO₂CH₃), 6.75 (s, 1H, 3-H), 7.39-7.44 (m, 3H, Ph), 7.65- 7.69 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 17.2 (q, C-9'), 18.0 (q, C-10'), 25.3 (t), 25.2 (t), 28.2 (t), 48.3 (d, C-4'a), 49.1 (d, C-7'a), 58.4 (q, OCH₃), 59.9 (q, CO₂CH₃), 64.9 (s, C-8'), 96.2 (s), 97.4 (s), 123.4 (d, C-3), 127.1 (2 x d, Ph), 128.0 (2 x d, Ph), 129.2 (d, Ph), 134.0 (s, Ph), 147.9 (s, C-2), 166.2 (s, C=O).-

C₂₁H₂₆N₂O₃ (354.4) Ber.:	C: 71.16	H: 7.39	N: 7.90
Gef.:	C: 70.99	H: 7.32	N: 8.16.

V-39 (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-1-(2',2'-Bis-methylsulfanyl-ethenyl)-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin (**A11**) (II-COR-94)



A11

In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argongas-Atmosphäre nacheinander 500 µl (800 µmol, 1.6 M) *n*-BuLi und 145 mg of (800 µmol) Bis-methylsulfanyltrimethylsilylmethan in 50 ml abs. THF bei -20 °C eingetragen und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine Lösung von 200 mg (743 µmol) des (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-

methanocyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyds in 10 ml abs. THF wurde innerhalb 5 min zugetropft. Die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h bei ca. 20 °C gerührt. Danach wurden 30 ml Ether zugegeben und die Reaktionslösung nacheinander die mit H₂O (1 x 50 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 50 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt und 2 d im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet; es wurden 252 mg (117 µmol, 88%) des Azoalkans **A11** als farblose Plättchen isoliert wurden.

Schmp.: 108- 109 °C.-

R_f = 0.21 [Kieselgel, CH₂Cl₂].-

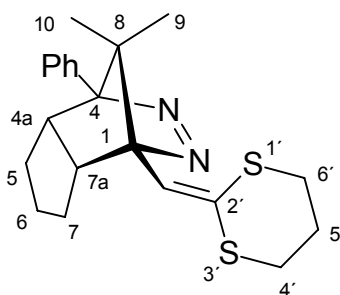
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹)= 2900, 1531, 1245, 1118, 1077, 1025.-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.37 (s, 3H, 9-H), 0.74 (s, 3H, 10-H), 1.22- 1.98 (m, 6H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.02 (s, 3H, SCH₃), 2.17 (s, 3H, SMe), 2.99-3.04 (m, 1H, 4a-H), 3.19-3.28 (m, 1H, 7a-H), 6.42 (s, 1H, 1'-H), 7.18- 7.29 (m, 3H, Ph), 7.71-7.76 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 17.1 (q, C-9), 17.8 (q, C-10), 18.9 (q, SCH₃), 19.1 (q, SMe), 24.9 (t), 25.4 (t), 28.2 (t), 48.3 (d, C-4a), 49.1 (d, C-7a), 66.9 (s, C-8), 96.1 (s), 98.2 (s), 116.6 (d, C-1'), 126.0 (2 x d, Ph), 127.8 (d, Ph), 127.9 (2 x d, Ph), 136.2 (Ph), 142.0 (C-2').-

C₂₀H₂₆N₂S₂ (358.6) Ber.:	C: 67.00	H: 7.31	N: 7.81	S: 17.88
Gef.:	C: 66.98	H: 7.31	N: 8.01	S: 17.39

V-40 (1*R**,4*R**,4a*S**,7a*R**)-1-([1,3]Dithian-2'-ylidenmethyl)-8,8-dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin (**A14**)
(II-COR-44)



A14

In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argongas-Atmosphäre nacheinander 510 μL (817 μmol , 1.6 M) *n*-BuLi und 157 mg (817 μmol) Bis-methylsulfanyltrimethylsilylmethan in 50 ml abs. THF bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde eine Lösung von 200 mg (743 μmol) (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyd in 5 ml abs. THF innerhalb von 5 min zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h bei ca. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Es wurden 30 ml Ether zugegeben und die Reaktionslösung nacheinander mit H_2O (1 x 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 20 ml) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt; es wurden 252 mg (117 μmol , 79%) Azoalkan **A14** als farbloses Pulver isoliert.

Schmp.: 118-119 $^{\circ}\text{C}$

R_F = 0.72 [Kieselgel, CH_2Cl_2 / EtOAc (10:1)].-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2921, 2905, 2201, 1606, 1598, 1114.-

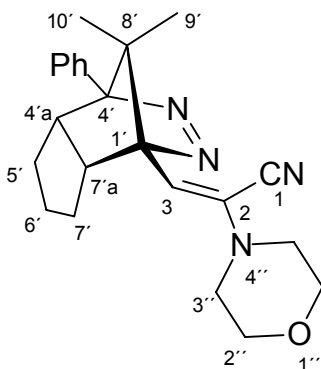
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6) δ = 0.30 (s, 3H, 9-H); 0.81 (s, 3H, 10-H), 1.22- 2.10 (m, 6H, 5-H, 6-H und 7-H), 2.13-2.19 (m, 2H, 5'-H), 2.47-2.98 (m, 4H, 4'-H und 6'-H), 3.00-3.11 (m, 1H, 4*a*-H), 3.30-3.50 (m, 1H, 7*a*-H), 6.50 (s, 1H, $\text{CH}=\text{}$), 7.28-7.44 (m, 3H, Ph), 7.78-7.91 (m, 2H, Ph).-

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ = 17.0 (q, C-9), 17.3 (q, C-10), 23.3 (d, C-4' und C-6'), 24.9 (t), 25.6 (t, C-4'), 28.1 (t), 28.5 (t), 48.2 (d, C-

4a), 50.2 (d, C-7a), 66.6 (s, C-8), 91.1 (s, C-1), 95.6 (s, C-4), 123.7 (d, CH=), 127.7 (d, Ph), 128.0 (2x d, Ph), 128.3 (2 x d, Ph), 136.6 (s, Ph), 137.1 (s, C-2').-

C₂₁H₂₆N₂S₂ (370.6) Ber.:	C: 68.07	H: 7.07	N: 7.56	S: 17.30
Gef.:	C: 67.90	H: 7.37	N: 7.68	S: 17.02

V-41 (1'*R**,4'*R**,4'*aS**,7'*aR**)-*E*-3-(8',8'-Dimethyl-4'-phenyl-4',4'*a*,5',6',7',7'*a*-hexahydro-1*H*-1',4'-methano-cyclopenta[*d*]pyridazinyl)-2(4''-morpholinyl)-acrylnitril (**A18**)
(IV-COR-66)



A18

In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argongas-Atmosphäre nacheinander 198 mg (1.00 mmol) des α -Morpholinyl- α -trimethylsilylacetonitril und 770 μ l (1.30 mmol, 1.3 M) *sec*-BuLi in 50 ml abs. THF bei -78 °C eingetragen und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurden 244 mg (909 μ mol) (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyds in 10 ml abs. THF innerhalb von 5 min zugetropft. Es wurden auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h bei ca. 20 °C gerührt. Danach wurden 30 ml Ether zugegeben und die Reaktionslösung nacheinander mit H₂O (1 x 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 20 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der Rückstand wurde chromatographisch (Chromatotron) gereinigt und nach Umkristallisation aus Ether/ *n*-Pentan (1:1) bei -20 °C, 2 d im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet; es wurden 253 mg (672 μ mol, 74%) Azoalkan **A18** als farblose Plättchen isoliert.

Schmp.: 126-127 °C.-

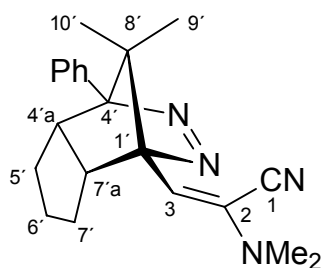
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2921, 2905, 2201, 1423, 1312, 1109.-

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.33 (s, 3H, 9'-H); 0.99 (s, 3H, 10'-H), 1.32-1.68 (m, 6H, 4'-H, 5'-H und 6'-H), 3.09-3.14 (m, 4H, 3''-H), 3.37-3.53 (m, 2H, 4a'-H und 7'a-H), 3.72-3.85 (m, 4H, 2''-H), 5.71 (s, 1H, 3-H), 7.38-7.46 (m, 3H, Ph), 7.52-7.67 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 16.8 (q, C-9'), 17.7 (q, C-10'), 24.9 (t), 25.5 (t) 28.2 (t) 43.0 (2 x t, C-3''), 48.4 (d, C-4'a), 48.9 (d, C-7'a), 66.1 (2 x t, C-2''), 67.3 (s, C-8'), 95.6 (s), 97.0 (s), 114.5 (d, C-3), 115.3 (s, CN), 127.0 (d, Ph) 127.7.5 (2 x d, Ph), 128.1 (2 x d, Ph), 130.2 (d, Ph), 136.0 (s, C-2).-

C₂₃H₂₈N₄O (376.5)	Ber.:	C: 73.37	H: 7.50	N: 14.88
	Gef.:	C: 73.32	H: 7.74	N: 15.14.

V-42 *E*-2-Dimethylamino-3-[(1*R**,4*R**,4a*S**,7a*R**)-4,4a-5,6,7,7a-hexahydro-8,8-dimethyl-4-phenyl-1,4-methano-1*H*-cyclopenta[*d*]pyridazinyl]-acrylnitril (**A19**) (III-COR-50)



A19

In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden unter einer Argongas-Atmosphäre nacheinander 198 mg (1.27 mmol) α -Dimethylamino- α -trimethylsilylacetonitril und 1.00 ml (1.30 mmol, 1.3 M) *sec*-BuLi in 50 ml abs. THF bei -78 °C eingetragen und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wurden 340 mg (1.20 mmol) von (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methanocyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyd in 10 ml abs. THF innerhalb von 5 min zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h bei ca. 20 °C gerührt. Es wurden 30 ml Ether zugegeben und die Reaktionslösung nacheinander mit H₂O (1 x 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 20 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der Rückstand wurde chromatographisch (Chromatotron) gereinigt und nach Umkristallisation aus Ether/ *n*-Pentan (1:1) bei -20 °C, 2 d im Exsikkator über P₂O₅ getrocknet; es wurden 555 mg (1.65 mmol, 69%) Azoalkan **A19** als farbloses Plättchen isoliert.

Schmp.: 135-136 °C

R_f = 0.36 [Kieselgel, CH₂Cl₂/ *n*-Pentane (4:1)].-

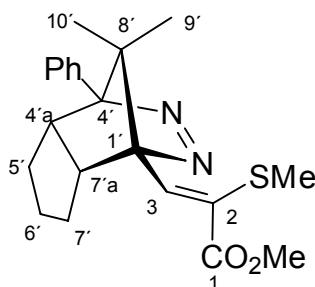
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2921, 2905, 2201, 1606, 1598, 1114.-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 0.31 (s, 3H, 9'-H); 0.78 (s, 3H, 10'-H), 1.12-1.82 (m, 6H, 5'-H, 6'-H and 7'-H), 2.31 (s, 6H, NMe₂), 2.85-3.00 (m, 1H, 4'a-H), 3.30-3.50 (m, 1H, 7'a-H), 6.14 (s, 1H, 3-H), 7.28-7.32 (m, 3H, Ph), 7.62-7.75 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 18.3 (q, C-9'), 19.0 (q, C-10'), 26.6 (t), 27.1 (t) 29.8 (t) 42.2 (2 x q, NMe₂), 50.2 (d, C-4'a), 51.2 (d, C-7'a), 68.6 (s, C-8'), 97.5 (s), 98.3 (s), 111.5 (d, C-3), 117.3 (d, CN), 128.4 (2 x d, Ph) 129.5 (2 x d, Ph), 129.6 (s, Ph), 130.2 (d, Ph), 138.3 (s, C-2).-

C₂₁H₂₆N₄ (334.4)	Ber.:	C: 75.41	H: 7.84	N: 16.75
	Gef.:	C: 75.45	H: 7.69	N: 17.22.

V-43 (1'*R**,4'*R**,4'*aS**,7'*aR**)-Z-3-(8'8'-Dimethyl-4'-phenyl-4',4'*a*,5',6',7',7'*a*-hexahydro-1*H*-1',4'-methano-cyclopenta[*d*]pyridazinyl)-2-methylsulfanyl-acrylsäuremethylester (**A16**)
(IV-COR-01, IV-COR-02)



A16

In einem 10 ml-Rundkolben wurden unter einer Argongas-Atmosphäre 2.00 ml einer methanolischen Natriummethanolat-Lösung (1.5 mmol, 0.75 M) bei -5 °C vorgelegt, mit 90 mg (750 µmol) Methylthiomethoxyacetat versetzt und 15 min lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von 200 mg (743 µmol) (1*R**,4*R**,4*aS**,7*aR**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4*a*,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyd in 1.00 ml MeOH wurde die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt und 5 d bei ca. 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt (40 °C, 20 mbar) und der Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde nacheinander mit H₂O (1 x 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 20 ml) gewaschen, und über MgSO₄ getrocknet. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt (Chromatotron) und nach Umkristallisation aus [Ether/ *n*-Pentan (1:10)] bei -20 °C wurden 180 mg (535 µmol, 72%) Azoalkan **A16** als farblose durchsichtige Prismen erhalten.

Schmp: 140-142 °C.-

R_F = 0.31 [Kieselgel, CH₂Cl₂ / EtOAc (10:1)].-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2921, 2905, 1782, 1538, 1312, 1114.-

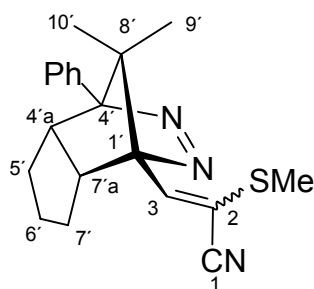
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ = 0.36 (s, 3H, 9'-H); 1.02 (s, 3H, 10'-H), 1.28-1.62 (m, 6H, 5'-H, 6'-H and 7'-H), 2.33 (s, 3H, SMe), 3.38-3.55 (m, 1H, 4'a-H), 3.59-3.71 (m, 1H, 7'a-H), 3.89 (s, 3H, CO₂CH₃), 7.31-7.48 (m, 3H, Ph), 7.42 (s, 1H, 3-H), 7.65-7.73 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ= 17.1 (q, C-9'), 18.0 (q, C-10'), 21.2 (q, SMe) 24.9 (t), 25.4 (t) 28.3 (t), 48.5 (d, C-4'a), 49.0 (d, C-7'a), 52.6 (q, CO₂CH₃), 68.0 (s, C-8'), 96.7 (s), 97.5 (s), 127.8 (2 x d, Ph), 128.1 (2 x d, Ph), 128.6 (d, Ph), 134.2 (s, Ph), 135.9 (d, C-3), 140.7 (d, C-2), 166.5 (s, C=O).-

C₂₁H₂₆O₂N₂S (370.5) Ber.:	C: 68.08	H: 7.07	N: 7.56	S: 8.65
Gef.:	C: 67.72	H: 7.14	N: 7.72	S: 8.49.

V-44 (1'*R**,4'*R**,4'a*S**,7'a*R**)-3-(8',8'-Dimethyl-4'-phenyl-4',4'a,5',6',7',7'a-hexahydro-1*H*-1',4'-methano-cyclopenta[*d*]pyridazinyl)-2-methylsulfanylacrylnitril (**A17**)

(II-COR-59, II-COR-64)



A17

In einem 10-ml-Rundkolben wurden unter einer Argongas-Atmosphäre 2.00 ml einer methanolischen Natriummethanolat-Lösung (1.5 mmol, 0.75 M) bei -5 °C vorgelegt, mit 65.0 mg (750 µmol) Thiomethoxyacetonitril versetzt und 15 min lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe einer Lösung von 200 mg (743 µmol) (1*R**,4*R**,4a*S**,7a*R**)-8,8-Dimethyl-4-phenyl-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-1,4-methano-cyclopenta[*d*]pyridazin-1-carboxaldehyd und 1.00 ml MeOH wurde die

Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt und 2 d bei ca. 20 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde destillativ entfernt (40 °C, 20 mbar) und der Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde dann nacheinander mit H₂O (1 x 20 ml) und ges. NaCl-Lösung (2 x 20 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt (Chromatotron), wobei 180 mg (535 µmol, 72%) eines *E:Z*-Gemisches (89:11) des Azoalkans **A17** als weiße Nadeln isoliert wurden.

Schmp: 111-113 °C.-

R_F = 0.61 [Kieselgel, CH₂Cl₂ / EOtAc (10:1)]

Z-Diastereomer:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.27 (s, 3H, 9'-H), 0.89 (s, 3H, 10'-H), 1.25-1.75 (m, 6H, 5'-H, 6'-H und 7'-H), 2.80-2.93 (m, 1H, 4'a-H), 3.25-3.48 (m, 1H, 7'a-H), 2.11 (s, 3H, SMe), 6.28 (s, 1H, 3-H), 7.28-7.49 (m, 3H, Ph), 7.68-7.75 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 16.2 (q, C-9'), 18.9 (q, C-10'), 19.4 (q, SMe) 26.3 (t), 28.5 (t), 30.1 (t), 52.5 (d, C-4'a), 55.0 (d, C-7'a), 59.2 (s, C-8'), 91.2 (s), 92.2 (s), 113.9 (s, CN), 115.5 (d, C-3), 126.8 (d, Ph), 128.3 (2 x d, Ph), 128.6 (2 x d, Ph), 135.6 (s, Ph), 135.7 (d, C-2).-

E-Diastereomer:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.26 (s, 3H, 9'-H), 0.93 (s, 3H, 10'-H), 1.25-1.75 (m, 6H, 5'-H, 6'-H und 7'-H), 2.80-2.93 (m, 1H, 4'a-H), 3.25-3.48 (m, 1H, 7'a-H), 2.10 (s, 3H, SMe), 6.08 (s, 1H, 3-H), 7.28-7.49 (m, 3H, Ph), 7.68-7.75 (m, 2H, Ph).-

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 16.1 (q, C-9'), 18.8 (q, C-10'), 19.5 (q, SMe) 26.6 (t,), 28.4 (t), 30.0 (t), 52.7 (d, C-4'a), 55.2 (d, C-7'a), 59.2 (s, C-8'), 91.2 (s), 92.4 (s), 113.6 (s, CN), 119.5 (d, C-3), 126.8 (d, Ph), 128.4 (2 x d, Ph), 128.7 (2 x d, Ph), 135.7 (s, Ph), 139.1 (d, C-2).-

C₂₀H₂₃N₃S (337.5)	Ber.:	C: 71.18	H: 6.87	N: 12.45	S: 9.50
	Gef.:	C: 71.49	H: 7.10	N: 12.34	S: 9.05.

6.3 Generierung der Matrix-isolierten Triplett-diradikale T und T'

Es wurden 1.00 ml einer ca. 20 μM Lösung der Azoalkane **A** versus **A'** in MTHF in ein EPR-Probenröhrchen (\varnothing ca. 2.5 mm) gefüllt und 15 min mit einem trockenen Argongas-Strom entgast. Die verschlossene Probe wurde auf 77 K gekühlt, wobei die Lösung glasartig erstarrte. Die Probe wurde bei 77 K für 1-3 min mit den UV-Linien (333, 351, 364 nm) eines CW-Argonionenlasers (2.5 W) bestrahlt und von den generierten Triplett-diradikale bei 77 K die EPR-Spektren gemessen. Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurden mindestens fünf Scans akkumuliert. Die D -Parameter wurden durch Analyse der beiden Z-Signale ermittelt (Tabelle 5.1 und Abb. 5.1).

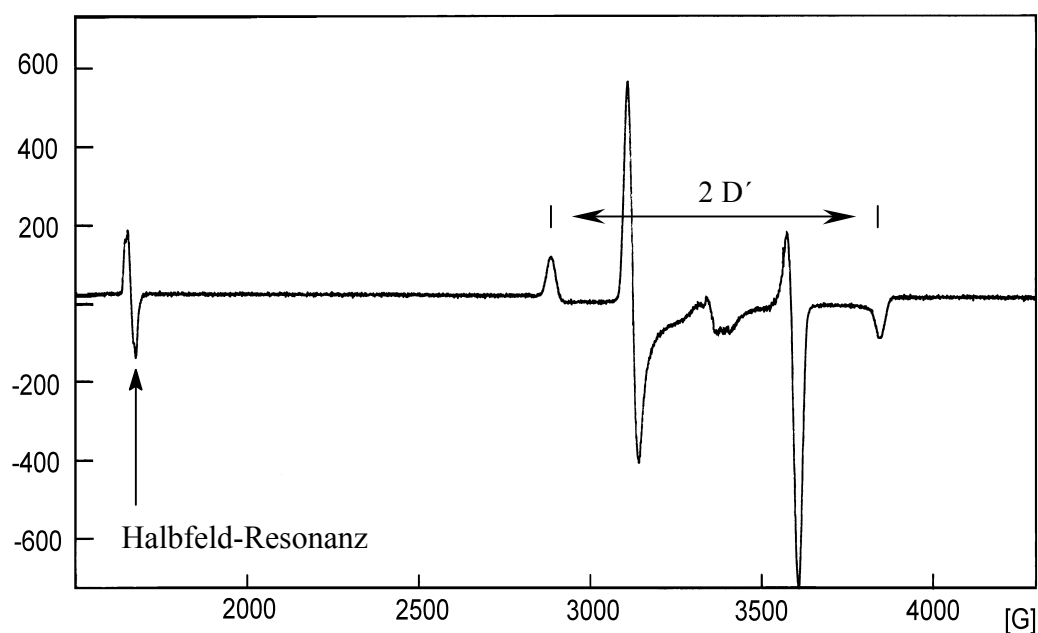


Abb. 6-1: Repräsentatives EPR-Spektrum eines Matrix-isolierten Triplett-diradikals.

Tabelle 6.1: EPR-spektroskopische Daten der Triplett-diradikale **V^{a)}**

T	$\Delta M_S = 2^b$	$\Delta M_S = 1$		D^c	$ D/hc ^d$	G^e
		$B_{X,min}^b$	$B_{X,max}^b$			
T' 6	1655.8	2726.6	4001.5	506.0	0.0595	2.0025
T' 9	1653.6	2752.6	3979.6	513.5	0.0573	2.0035
T' 15	1654.2	2785.4	3935.8	511.3	0.0537	2.0035
T 1	1654.5	2848.5	3873.4	512.4	0.0479	2.0025
T 2	1648.2	2855.2	3867.5	506.0	0.0473	2.0025
T 4	1654.3	2890.7	3883.7	482.4	0.0443	2.0028
T 5	1658.9	2905.8	3830.5	493.2	0.0432	2.0020
T 8	1660.6	2924.9	3799.0	437.0	0.0408	2.0035
T 10	1655.6	2935.9	3785.3	424.7	0.0397	2.0031
T 11	1650.8	2959.2	3765.9	403.3	0.0377	2.0027
T 12	1654.7	2957.8	3760.7	401.4	0.0375	2.0032
T 13	1653.9	2963.3	3760.7	398.7	0.0373	2.0029
T 14	1653.9	2965.9	3764.8	399.4	0.0373	2.0029
T 15	1660.6	2967.3	3759.3	396.0	0.0370	2.0032
T 16	1651.4	2981.0	3738.8	378.9	0.0354	2.0036
T 17	1652.8	2982.4	3716.9	367.2	0.0343	2.0025
T 18	1655.6	3020.7	3690.9	335.1	0.0312	2.0028
T 19	1654.1	3034.4	3695.1	330.3	0.0309	2.0022

^a In 2-MTHF-Matrix bei 77 K, $\nu_0 = 9.43$ GHz, $|E/hc| \leq 0.002$ cm⁻¹; ^b in Gauß; ^c $D_X' = (B_{X,max} - B_{X,min})/2$ in Gauß; ^d in cm⁻¹, ^e $g = h\nu_0 / \mu_B B$.

6.9 Quantenmechanische Rechnungen

Die Geometrien der Allylradikale **M** und **M'** wurden mittels einer Kraftfeldrechnung mit dem Programm *Molden* auf einer *Iris Indigo Silicon Graphics Workstation* optimiert. Für die semiempirischen Rechnungen wurden die Geometrien anschließend mit dem Programm *Gaussian 98* unter Anwendung der folgenden Schlüsselwörter ermittelt:

PM3 AUHF LARGE VECTORS IIS

Die Spindichten in den Allylpositionen wurden anschließend mit Hilfe einer Konfigurationswechselwirkung (CI) unter Anwendung der folgenden Schlüsselwörter erhalten:

PM3 C.I.=3 MECI ESR LARGE VECTORS 1SCF

Literaturverzeichnis

- ¹ a) W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 41-54. b) N. J. Turro, N. J., J. McVey, ;V. Ramamurthy, P. Lechtken, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 597-612.
- ² W. T. Borden, *Diradicals*; John Wiley & Sons: New York, 1982.
- ³ P. E. Sonnet, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 557-604.
- ⁴ a) N. J. Turro, J. C. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk, N. Schore, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 92-101. b) G. L. Closs, O. D. Redwine, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4543-4544. c) G. L. Closs, O. D. Redwine, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6131-6133. d) R. Tanaka, I. Suzuki, A. Yamaguchi, H. Misawa, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3651-3654.
- ⁵ a) P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 168-177. b) P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 83-91. c) R. A. Caldwell, T. C. Majima, C. Pac, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 629-630. d) R. A. Caldwell, S. N. Dhawan, T. C. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6454-6455.
- ⁶ a) G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4327-4331. b) A. G. Griesbeck, S. Stadtmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1281-1283.
- ⁷ a) D. R. Arnold, R. L. Hinmann, A. H. Glick, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *27*, 1425-1429. b) A. G. Griesbeck, H. Mauder, S. Stadtmüller, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 70-75.
- ⁸ a) V. W. Bowry, J. Lustzyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5687-5698. b) P. S. Engel, K. L. Lowe, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *57*, 982-988.
- ⁹ a) S. L. Buchwalter, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3857-3858. b) S. L. Buchwalter, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4688-4694.
- ¹⁰ P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2587-2589.
- ¹¹ P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1066-1068.
- ¹² B. B Wright, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 628-630.
- ¹³ a) L. Salem, C. Rowland, *C. Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86-106. b) V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky, J. Michl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 216-236. c) J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3568-3579.
- ¹⁴ J. Wirz, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1289-1300.
- ¹⁵ a) M. B. Zimmt, C. Doubleday, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3618-3620. b) K. W. Lee, J. M. Hanckel, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2266-2273. c) J. C. Scaiano, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 819-824. d) R. A. Caldwell, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1167-1177.

- ¹⁶ W. Adam, C. van Barneveld, O. Emmert, H. M. Harrer, F. Kita, A. S. Kumar, W. Maas, W. M. Nau, S. H. K. Reddy, J. Wirz, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 735-742.
- ¹⁷ R. Hoffmann *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1-9.
- ¹⁸ D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 88-94.
- ¹⁹ a) I. A. Misurkin, A. A. Ovchinnikov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1977**, *46*, 967-1002. b) A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta* **1978**, *47*, 297-304.
- ²⁰ a) R. Krimse, J. Stach, *ESR-Spektroskopie*; Akademie-Verlag: Berlin, 1985. b) Jr. Poole, *Electron Spin Resonance*; John Wiley & Sons: New York, 1983. c) J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance*; Chapman & Hall: New York, 1986. d) S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
- ²¹ a) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 764-766. b) H. M. McConnell, R. Strathdee, *J. Mol. Phys.* **1959**, *2*, 129-138.
- ²² H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, *Substituent Effects in Radical Chemistry*; NATO ASI ser. Ser. C; Reidel & Dordrecht: Netherlands, 1986; Vol. 189.
- ²³ K. Toriyama, K. Nunome, M. Iwasaki, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5097-5103.
- ²⁴ C. Heller, T. Cole, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 243-250.
- ²⁵ A. Carrington, A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*; Harper International Edition: New York, Evanston, London, Tokyo, 1967.
- ²⁶ a) R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2147-2195. b) Sustmann, R. *Diradicals*; John Wiley & Sons: New York, 1982; Kap. 9.
- ²⁷ a) W. Adam, H. M. Harrer, F. Kita, W. M. Nau, *Adv. Photochem.* **1998**, *24*, 205-254. b) S. S. Eaton, More, B. M. Sawant, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6560-6567.
- ²⁸ a) W. Adam, G. Fragale, D. Klapstein, W. M. Nau, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12578-12592. b) W. Adam, F. Kita, H. M. Harrer, W. M. Nau, R. Zipf, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7056-7065. c) W. Adam, H. M. Harrer, F. Kita, W. M. Nau, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 91-96.
- ²⁹ W. Adam, H. M. Harrer, F. Kita, H. G. Korth, W. M. Nau, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1419-1426.
- ³⁰ W. Adam, H. M. Harrer, T. Heidenfelder, T. Kammel, F. Kita, W. M. Nau, C. Sahin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2085-2089.
- ³¹ a) P. S. Engel, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 99-150. b) P. S. Engel, D. W. Horsey, J. N. Scholz, T. Karatsu, Kitamura, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7524-7535.

- ³² a) W. Adam, U. Denninger, R. Finzel, F. Kita, H. Platsch, H. Walter, G. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5027-5035. b) W. Adam, T. Oppenländer, G. Zang, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3303-3312.
- ³³ a) R. Criegee, A. Rimmelin, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 414-417. b) W. Adam, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 815-832.
- ³⁴ a) K. Beck, A. Höhn, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 517-533. b) K. Beck, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 477-483. c) K. Beck, S. Hünig, F. G. Klärner, P. Kraft, U. Artschwager-Perl, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 2041-2051. d) K. Beck, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 694-695. e) K. Beck, H. Burghard, G. Fischer, S. Hünig, P. Reinold, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 695-697. f) S. Hünig, P. Kraft, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 133-142.
- ³⁵ W. Adam, H. M. Harrer, W.M. Nau, K. Peters, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3786-3797.
- ³⁶ a) D. R. Arnold, A. B. Evin, L. A. Karnischky, *Pure Appl. Chem.* **1970**, *24*, 523-530. b) A. B. Evin, D. R. Arnold, L. A. Karnischky, E. Strom, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6218-6231.
- ³⁷ a) L. A. Paquette, L. M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4922-4924. b) L. A. Paquette, L. M. Leichter, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5128-5136. c) T. Sasaki, K. Kanematsu, Y. Yukimoto, E. Kato, *Synth. Commun.* **1973**, *3*, 249-265.
- ³⁸ a) R. M. Wilson, J. Rekers, *W. J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4005-4007. b) R. M. Wilson, J. W. Rekers, A. B. Packard, R. C. Elder, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1633-1641. c) A. Padwa, J. Ku, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3756-3766.
- ³⁹ W. Adam, C. Sahin, M. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1695-1702.
- ⁴⁰ J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*; J. Wiley & Sons: Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore and Masson, Paris, Milan, Barcelona, 1995.
- ⁴¹ D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 13-19.
- ⁴² a) D. R. Arnold, *Diradicals*; John Wiley & Sons: New York, 1982; Kap. 11. b) D. R. Arnold, A. M. de P Nicholas, M. S. Snow, M. S. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1150-1155.
- ⁴³ W. R. Roth, V. Staemmler, M. Neumann, C. Schmuck, *Liebigs Ann.* **1995**, 1061-1118.
- ⁴⁴ R. A. Jackson, *Diradicals*; John Wiley & Sons: New York, 1982; Kap. 24.
- ⁴⁵ a) T. H. Fisher, A. W. Meierhoefer, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 220-224. b) T. H. Fisher, A. W. Meierhoefer, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 224-228. c) T. H. Fisher, S. M. Dershem, M. L. Prewitt, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1040-1043.

- ⁴⁶ a) S. Dinçtürk, R. A. Jackson *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 1127-1131. b) H. Agirbas, R. A. Jackson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 739-742. c) R. A. Jackson, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 437, 77-83.
- ⁴⁷ a) X: Creary, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 280-284. b) X.Creary, M. E. Mehrsheikh-Mohammadi, S. McDonald, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3254-3263. c) X.Creary, *Diradicals*; John Wiley & Sons: New York, 1982; Kap. 18.
- ⁴⁸ a) X.-K. Jiang, G.-Z. Ji, C.-X. Yu, *Acta Chim. Sin. (Engl. Ed.)* **1984**, 82-85. b) X.-K.; Jiang, G.-Z. Ji, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6051-6056. c) Y.-D.Wu, C.-L. Wong, K. W. Chan, G.-Z. Ji, X.-K. Jiang, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 746-750.
- ⁴⁹ a) R. A: Jackson, R. Moosavi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 885-888. b) R. A. Jackson, M. Sharifi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 775-778.
- ⁵⁰ a) W. Adam, L. Fröhlich, W. M. Nau, H.-G. Korth, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1383-1384. b) W. Adam; H. M. Harrer, W. Maas, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7263-7266. c) W. M. Nau, W. M. Dissertation, Universität Würzburg, **1994**. d) H. M. Harrer, Dissertation, Universität Würzburg, **1997**. e) F. Kita, Dissertation, Universität Würzburg, **1997**.
- ⁵¹ X. Creary, P. S. Engel, N. Kavaluska, L. Pan, A. Wolf, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5634-5643.
- ⁵² W. Adam, O. Emmert *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4127-4130.
- ⁵³ W. Adam, C. M. Ortega-Schulte, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 4569-4573.
- ⁵⁴ Dewar, M. J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3353-3354.
- ⁵⁵ a) R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky, *Heterocycles* **1973**, 1, 67-70. b) A. T. Balaban, M. T. Caprois, N. Negoita, R. Baican, *Tetrahedron* **1977**, 33, 2249-2253.
- ⁵⁶ H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 148-154
- ⁵⁷ G. Leroy, M. Sana, C. Wilante, R. M. Nemba, *J. Mol. Struct (Theochem)*, **1989**, 198, 159-168.
- ⁵⁸ D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8164-8175.
- ⁵⁹ X.Creary, M. E. Mehrsheikh-Mohammadi, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2664-2668.
- ⁶⁰ H. G. Korth, R. Sustman, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 131-178.
- ⁶¹ H. Fischer, *Z. für Naturforsch. Teil A* **1964**, 19, 866-878.
- ⁶² G. Leroy, S. Michel, C. Wilante, D. Peeters, C. Dogimont, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **1987**, 38, 249-267.
- ⁶³ H. D. Beckhaus, J. H. Birkhofer, J. H. Kaiser, C. Rüchardt, M. Zamkanei, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3216-3234.
- ⁶⁴ C.Rüchardt, H. D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 130, 1-22.

- ⁶⁵ I. MacInnes, J. C. Walton, D. C. Nonebel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1987**, 1787-1791.
- ⁶⁶ J. Collin, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5848-5853.
- ⁶⁷ H. G. Benson, A. J. Bowles, A. Hudson, R. A. Jackson, *Mol. Phys.* **1971**, 4, 713-719.
- ⁶⁸ J. Wang, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2930-2934.
- ⁶⁹ a) K. Beck, A. Höhn, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 517-583. b) K. Beck, S. Hünig, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 477-483. c) K. Beck, S. Hünig, F. G. Kärner, P. Kraft, U. Artschwager-Perl, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 2041-2051.
- ⁷⁰ Graziano, M. L.; Cimminiello, G.; Scarpati, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1989**, 2, 241-245.
- ⁷¹ cyclisierungskörper
- ⁷² W. Adam, T. Heidenfelder, C. Sahin, *Synthesis* **1995**, 1163-1170.
- ⁷³ H. R. Snyder, L. A. Brooks, S. H. Brooks, S. H. Shapiro, *Org. Synth Coll. Vol. 2*, 531-534.
- ⁷⁴ W. Adam, H. M. Harrer, W. M. Nau, K. Peters, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3786-3797.
- ⁷⁵ J. G. Traynham, Y. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 92, 3590-3598.
- ⁷⁶ V. Guay, P. Brassand, *Synthesis*, **1987**, 294-297.
- ⁷⁷ M. Rasberger, E. Zibrial, K. Prekow, *Monatsh. Chem.* **1969**, 100, 64-69.
- ⁷⁸ D. Seebach, B. T. Groebel, A. K. Beck, M. Braun, K. H. Geiss, *Angew. Chem., Int. Edl.* **1972**, 11, 443-444.
- ⁷⁹ Okazaki, S.; Sato, Y. *Synthesis* **1990**, 36-38.
- ⁸⁰ (a) Adam, W.; Emmert, O.; *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4127-4130. (b) Adam, W.; Emmert, O. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5664-5667.
- ⁸¹ K. Ogura, S. Mitamura, K. Kishi, G. Tsuchiashi, *Synthesis* **1979**, 880-882.
- ⁸² Adam, W.; van Barneveld, C.; Emmert, O.; Harrer, H. M.; Kita, F.; Kumar, A. S.; Maas, W.; Nau, W. M.; Reddy, S. H. K.; Wirz, J. *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 735-742.
- ⁸³ Hoffmann, R. *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 1-9.
- ⁸⁴ a) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209-220. b) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 221-264. c) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1991**, 12, 320-341.
- ⁸⁵ J. J. Brocks, H. D. Beckhaus, A. L. J. Beckwith, C. Rüchardt, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1935-1943.
- ⁸⁶ MacInnes, I.; Walton, J. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1987**, 1077-1082.

- ⁸⁷ K. Hoyer mann, J. Seeba, *Z. Phys. Chem.* **1995**, 188, 215-226.
- ⁸⁸ R. W. Saal frank, T. Lutz, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1064-1066.
- ⁸⁹ B. Crousse, O. Pichon, *J. Soulie, Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 120, 154-159.
- ⁹⁰ A. W. Gibson, G. R. Humphrey, D. J. Kennedy; S. H. B. Wright. *Synthesis* **1991**, 5, 414-416.
- ⁹¹ B. Fixian, P. Caubre, M. Felden, *Tetrahedron Letters*, **1997**, 35, 3067-3070.