

PFT-¹³C-NMR- und Massenspektren von Heterocyclen ^{*)}. — 1,2-Diazaspiro[4.4]nonatetraene, Azaindolizine und 3aH-Indazole

Heinz Dürr ^{*}, Helge Kober, René Sergio und Viktor Formacek ^{**)}

Universität des Saarlandes, Fachbereich 14 — Organische Chemie, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 2. Oktober 1973

Die mit der Puls-Fourier-Transform-Methode erhaltenen ¹³C-NMR-Spektren von 1,2-Diazaspiro[4.4]nonatetraenen **1**, Azaindolizinen **2** und 3aH-Indazolen **3** werden beschrieben. Aus einer Kombination von Höchst- und Tiefstfeld-Resonanzfrequenzen konnten die Strukturen **1** und **2** eindeutig unterschieden werden. Eine entsprechende Analyse wurde für **3** vorgenommen. Inkrementabschätzungen führten zu meist guter Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren. Aus den Strichspektren kann der durch die verschiedenen Substituenten hervorgerufene Einfluß auf die chemische Verschiebung von **1**–**3** gut abgelesen werden. Die Massenspektren von **1**–**3** werden kurz diskutiert.

PFT-¹³C-N.M.R. and Mass Spectra of Heterocycles. —

1,2-Diazaspiro[4.4]nonatetraenes, Azaindolizines, and 3aH-Indazoles

¹³C n.m.r. spectra obtained by the pulse Fourier transform method of 1,2-diazaspiro[4.4]nonatetraenes **1**, azaindolizines **2**, and 3aH-indazoles **3** are described. A combination of highest and lowest field resonances allows an unambiguous distinction between **1** and **2**. A similiar approach is suggested for **3**. Estimated increments from model compounds agree well with the c.m.r. spectra. „Strichspektren“ demonstrate the effect of the substituents on the chemical shift of **1**–**3**. The mass spectra of **1**–**3** are discussed briefly.

Die Entwicklung der Puls-Fourier-Transform-Methode (PFT)¹⁾ hat in der jüngsten Vergangenheit zu einem intensiven Studium der ¹³C-NMR-Spektroskopie geführt. Von Grant und Mitarbb.²⁾ sind die ¹³C-NMR-Spektren der Grundkörper einfacher Heterocyclen studiert worden. Dabei wurde für Pyridin gefunden, daß die chemische Verschiebung $\delta^{13}\text{C}$ (bezogen auf TMS) in der Reihe $\alpha > \gamma > \beta$ abnimmt²⁾. Diese Reihe kommt durch das Zusammenwirken von induktivem (I) und Mesomerie(M)-Effekt des N-Atoms zustande.

In der vorliegenden Arbeit wird über die PFT-¹³C-NMR-Spektren substituierter 1,2-Diazaspiro[4.4]nonatetraene oder Spiro-3H-pyrazole **1**, Azaindolizine oder Pyr-

^{*)} NMR-Spektroskopische Studien, 3; 1. und 2. Mitteilung: H. Dürr und W. Bujnoch, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1691; H. Dürr und H. Kober, Chem. Ber. 106, 1565 (1973).

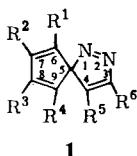
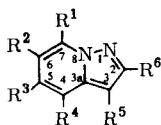
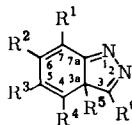
^{**)} Bruker Physik AG, 7501 Karlsruhe Forchheim, Silberstreifen.

1) E. Breitmaier, G. Jung und W. Voelter, Angew. Chem. 83, 659 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 1011 (1971).

2) R. J. Pugmire und D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. 90, 967 (1968); 90, 4332 (1968); R. J. Pugmire, M. J. Robins, D. M. Grant und R. K. Robins, ebenda 93, 1887 (1971); CNDO/2-Rechnung: vgl. auch W. W. Paudler und J. N. Chasman, J. Heterocycl. Chem. 10, 499 (1973).

azolo[1,5-*a*]pyridine **2** und 3*a*H-Indazole **3** berichtet. Dabei wird auf den Einfluß der Substituenten auf die ¹³C-NMR-Spektren eingegangen und der aus den ¹³C-NMR-Messungen deduzierbare aromatische Charakter von **2** kurz diskutiert.

Im zweiten Teil werden die Massenspektren von **1**–**3** beschrieben.

**1****2****3**

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1a	Benzo-Anelland	Benzo-Anelland		CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	³⁾ CO ₂ CH ₃
b	Benzo-Anelland	Ph		Ph	CO ₂ CH ₃	⁴⁾ CO ₂ CH ₃
c	Ph	Ph	Ph	Ph	CO ₂ CH ₃	⁵⁾ CO ₂ CH ₃
d	Ph	H	H	Ph	CO ₂ CH ₃	⁵⁾ CO ₂ CH ₃
e	Benzo-Anelland	Benzo-Anelland		CN	CN	⁶⁾
f	Ph	Ph	Ph	Ph		⁷⁾
g	Benzo-Anelland	Benzo-Anelland		CF ₃	CF ₃	⁶⁾

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
2a	H	H	H	H	H	H ²⁾
b	Ph	Ph	Ph	Ph	CN	⁶⁾ CN
c	Cl	Cl	Cl	Cl	H	⁶⁾ CO ₂ C ₂ H ₅
d	Benzo-Anelland	Benzo-Anelland		CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	³⁾
e	Benzo-Anelland	Benzo-Anelland		CF ₃	CF ₃	⁶⁾
f	Benzo-Anelland	Benzo-Anelland		CH ₃	CH ₃	⁶⁾
g	Ph	H	H	Ph	CN	⁸⁾ CN
h	Benzo-Anelland	Ph		Ph	CN	⁸⁾ CN
i	Benzo-Anelland	Ph		Ph	CF ₃	⁶⁾ CF ₃
k	Ph	Ph	Ph	Ph	CF ₃	⁶⁾ CF ₃

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
3a	Cl	Cl	Cl	Cl	CO ₂ CH ₃	⁶⁾ CO ₂ CH ₃
b	Cl	Cl	Cl	Cl	CN	⁶⁾ CN
c	Cl	Cl	Cl	Cl	COPh	⁹⁾ CO ₂ CH ₃
d	Cl	Cl	Cl	Cl	COPh	⁹⁾ COPh

³⁾ J. van Alphen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **62**, 485, 491 (1943).

⁴⁾ H. Dürr und H. Kober, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁵⁾ H. Dürr und L. Schrader, Z. Naturforsch. **24B**, 536 (1969).

⁶⁾ H. Dürr und R. Sergio, Chem. Ber. **107**, 2027 (1974), vorstehend.

⁷⁾ H. Dürr und I. Halberstadt, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁸⁾ H. Dürr und R. Sergio, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁹⁾ H. Dürr und W. Schmidt, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

1,2-Diazaspiro[4.4]nonatetraene **1**

Zur Vereinfachung der Zuordnung der einzelnen C-Atome zu den gefundenen δ -Werten, insbesondere im 3*H*-Pyrazol-Teil, wurden auch die 3*H*-Pyrazole **4a–d**¹⁰⁾ untersucht. Die für **4a–d** ermittelten Daten (Tab. 1) wurden als Interpretierhilfen für

	R ¹	R ²	R ³ = R ⁴
4a	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃
b	CH ₃	CN	CH ₃
c	CN	CN	CH ₃
d	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	Ph

die Spektren von **1a–f** herangezogen. Die chemischen Verschiebungen ($\delta^{13}\text{C}$ in ppm; bezogen auf TMS) der C-Atome in **1a–f** sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Als typisches Beispiel sei hier das Spektrum von **1a** eingehender beschrieben (Abb. 1). Von allen Ringkohlenstoffatomen liegt das Signal des sp³-hybridisierten C-5 bei höchstem Feld (109,8 ppm). Die Signale für C-3 und C-4 liegen bei 148,7 bzw. 149,0. Die beiden Carbonyl-C-Atome können den Signalen bei 160,3 und 161,8 und die Estermethyl-Kohlenstoffe denen bei 53,1 und 52,9 zugeordnet werden. Die Cyclopentadien-Kohlenstoffe C-6 und C-9 erscheinen bei 132,8 bzw. 143,7.

Azaindoline **2**

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Grundkörpers von **2** ist bereits gemessen worden^{2,11)} und kann deshalb als Referenzmodell herangezogen werden. Als typisches Beispiel aus den Spektren von **2a–e** (Tab. 3) sei das von **2c** herausgegriffen. Bei relativ tiefstem Feld (163,7, 162,9 und 152,9) erscheinen die Signale der C-2-, C-3a- und C-7-Atome, die direkt an Stickstoff gebunden sind. Bei höchstem Feld findet man die Signale für C-3 (117,8). Die verschiedenen δ -Werte der restlichen C-Atome (C-5, C-4 und C-6: 142,9, 134,3, 128,6) des Azaindolin-Gerüsts spiegeln die Elektronenverteilung dieses Systems wieder.

3*aH*-Indazole **3**

Über 3*aH*-Indazole **3** liegen noch keine ^{13}C -Studien vor. Aus präparativen Gründen ist der Grundkörper bis jetzt noch nicht synthetisiert worden⁶⁾. **3a–c** wurden als Vertreter dieses Verbindungstyps nachgewiesen. Aus ihren ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 4) soll das Spektrum von **3a** beschrieben werden (Abb. 2). Bei **3a** ist besonders die Hochfeldverschiebung des sp³-C-Atoms (C-3a, 79,4) im Vergleich zur Lage der sp³-C-Atome der Spiro-3*H*-pyrazole **1** (C-5: 109–116 ppm) hervorzuheben. Sie kann bei **1** auf den I- und M-Effekt des N-1-Atoms zurückgeführt werden. Die Signale von C-3 und C-7a findet man bei relativ tiefstem Feld (148,8 und 162,5), da sie direkt an Stickstoff gebunden sind. Die restlichen C-Atome des Grundkörpers liegen – wie zu erwarten – im Bereich von 124,9 (C-7) bis 144,4 (C-6).

¹⁰⁾ M. Franck-Neumann und C. Buchecker, *Angew. Chem.* **82**, 549 (1970), und **85**, 254 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 526 (1970) bzw. **12**, 240 (1973).

¹¹⁾ ^1H -NMR: s. W. W. Paudler und D. E. Dunham, *J. Heterocycl. Chem.* **3**, 33 (1966).

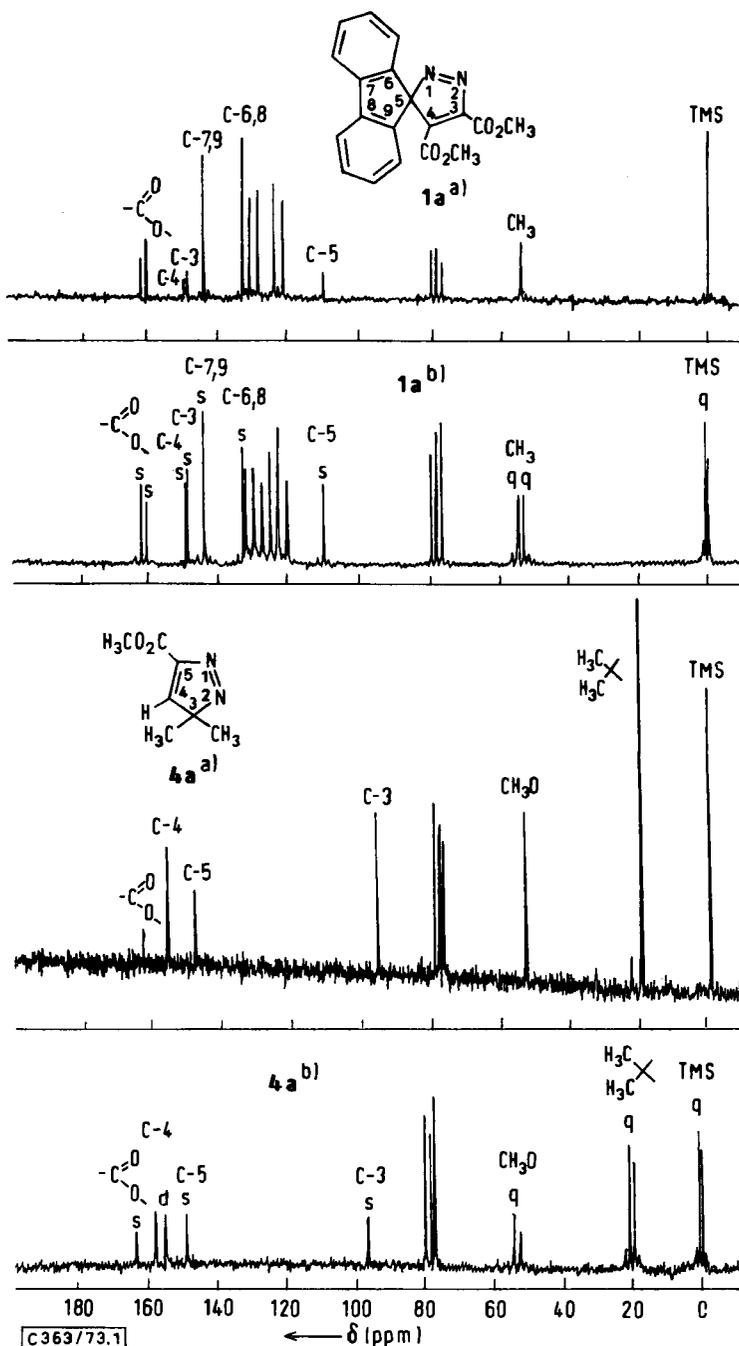


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **1a**, **e** und **4a**; a) Breitbandentkoppeltes Spektrum; b) „off-Resonance“-entkoppeltes Spektrum; c) Breitbandentkoppeltes Spektrum unter Zusatz von Fe^{II} -acetylacetonat

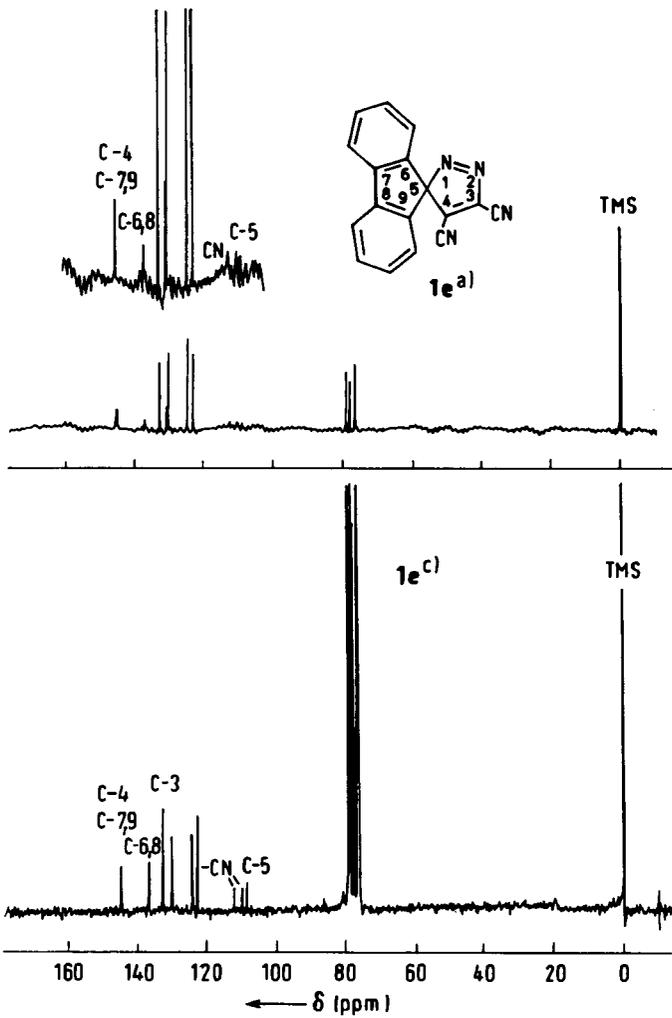


Abb. 1 (Fortsetzung)

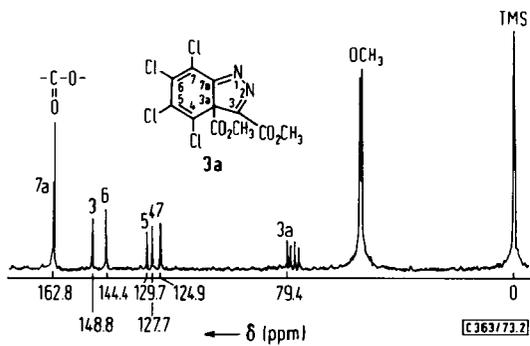


Abb. 2. ¹³C-NMR-Spektrum von **3a**

Tab. 1. Chemische Verschiebung $\delta^{13}\text{C}$ (ppm) der C-Atome der 3H-Pyrazole 4 (TMS innerer Standard)

	C-5	C-4	C-3	5-CH ₃	C=O	CN	Ph	CH ₃ O	3-CH ₃	C-5 geschätzt ^{a)}	C-4
4a	147.0	154.5	95.3	—	161.5	—	—	52.1	19.8	—	—
4b	160.6	125.2	97.7	13.2	—	112.8	—	—	20.5	164	123
4c	132.5	141.2	101.0	—	—	109.9	—	—	20.0	137	144
4d	146.7	152.7	110.4	—	163.3 160.5	—	133.8/ 129.2 128.9/ 128.3	53.1	—	147	154

a) s. S. 2044.

Tab. 2. Chemische Verschiebung $\delta^{13}\text{C}$ (ppm) der C-Atome in 1,2-Diazaspiro[4.4]nonatetraenen 1 (TMS innerer Standard)

	C-3	C-4	C-5	C-6/8	C-7/9	C=O	OCH ₃	Ph C-1'	Ph o, m, p	übrige Fluoren- C-Atome
1a	148.4	149.0	109.8	132.8	143.7	161.8 160.3	53.1 52.9	—	—	130.6/128.5 123.9/121.4
1b	143.6	154.5	104.4	137.7 C-8: 127.4	137.9 C-9: 125.6	162.2	53.5	135.1 134.7	123.5 128.5	—
1c	144.1	157.0	103.5	137.9	145.2	162.6	53.5	135.5 138.6 138.3 133.6	126.2 131.3	—
1d	139.3	156.0	102.6	139.0	130.0	162.6	53.4	135.5 136.1	128.3 128.7	—
1e	129.6	144.2	108.4	136.1	144.2	CN 109.5 111.9	—	—	—	132.0/129.3 123.9/122.2
1f	145.8	158.6	116.5	133.7	149.4	—	—	134.7 134.1	127.4 130.0	—

Tab. 3. δ -Werte der ¹³C-NMR-Spektren der Azaindolizine 2

	C-2	C-3a	C-3	C-7	C-6	C-5	C-4	C=O	OCH ₃
2a	141.2	139.5	96.3	128.1	110.8	122.4	117.4	—	—
2b	165.5	162.2	110.0	151.3	133.2	143.6	135.5	CN: 110.9/113.1	—
2c	163.7	162.9	117.8	152.9	128.6	142.9	134.3	169.3	53.6
2d	144.0	136.3	110.3	132.9	125.9	125.0	126.7	165.2/162.2	55.6/53.6
2e	151.3	137.2	114.2	136.9	120.8	120.8	127.7	—	—
2f	140.9	134.4	109.7	133.1	126.8	124.6	127.9	—	—

Tab. 4. δ -Werte der ¹³C-NMR-Spektren der 3aH-Indazole 3

	C-3	C-7a	C-7	C-4	C-5	C-6	C-3a	C=O	OCH ₃
3a	148.8	162.5*	124.9	127.7	129.7	144.4	79.4	162.9*/162.8*	53.8/53.5
3b	140.3*	161.9	127.5	111.9	134.4	149.2*	78.7	—	—
3c	155.2	162.8	124.8	128.6	130.2	144.4	79.6	190.0/162.8	53.4

*) Zuordnung kann auch umgekehrt sein.

Diskussion und Ergebnisse

Zur Zuordnung der Signale wurden deren Integrale und Off-Resonanz-Aufnahmen herangezogen. In vielen Fällen hat sich auch ein Zusatz von 5–10 mg Fe^{II}-Acetylacetonat zur Probenlösung als vorteilhaft erwiesen (vgl. Abb. 1, **1e**), da dadurch die sehr großen Relaxationszeiten der quartären C-Atome verringert werden sowie der NOE für die H-tragenden C-Atome wegfällt. Die quartären C-Atome konnten so eindeutig zugeordnet werden. Bei den 3H-Pyrazolen **4** gestaltet sich die Zuordnung mit den oben genannten Hilfsmitteln relativ einfach. Als Beispiel sind diese Techniken für **1a**, **1e** und **4a** dargestellt.

Betrachtet man in **4a** das Strukturelement R¹–C-5=C-4–R² und zieht zum Vergleich entsprechend substituierte Äthylene heran (Äthylencarbonsäureester, Äthylen-1,2-dicarbonsäureester, Cyanäthylen, 1,2-Dicyanäthylen und Methyläthylen), so kann man hieraus die entsprechenden Inkremente für die einzelnen funktionellen Gruppen abschätzen und damit die Resonanzsignale für C-4 und C-5 berechnen. Hierbei wird eine recht gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten beobachtet (Tab. 1). Die Zuordnung der ¹³C-Resonanzen der 1,2-Diazaspiro[4.4]nonatetraene **1** wird durch die große Zahl der Signale, die in einem relativ kleinen Bereich liegen, außerordentlich erschwert (Tab. 2). Ein Vergleich der chemischen Verschiebung der sp³-Kohlenstoffe δ in Diphenylmethan¹²⁾, Fluoren¹³⁾, 1,4-Diphenyl-1,3-cyclopentadien¹⁴⁾ und Tetraphenylcyclopentadien¹⁴⁾ (37.0, 38.1, 40.8 und 45.8) zeigt, daß die verschiedenen Substituenten am C-5 des Cyclopentadien-Ringes nur einen geringen Einfluß auf dessen Lage haben sollte. Die gemessenen Werte im Bereich von 102.5 bis 110.4 bestätigen diese Erwartung. Die 3,3-Dimethylverbindungen **4a–c** (C-2 im Modellmolekül Propan: 15.9 gegenüber 37.0 für sp³-C im Diphenylmethan) zeigen ebenso wie **1f** (β -Effekt des Substituenten in 4-Stellung) C-3-Resonanzen, die außerhalb dieses Bereichs liegen. Die unterschiedliche Elektronendichte am C-5 von **1** – die aus dessen verschiedenen chemischen Verschiebungen abgeleitet werden kann – sollte sich auch, wegen der damit verbundenen Änderung der Polarisierung der 3,4-Doppelbindung, auf die Lage der C-3- und C-4-Resonanzen auswirken. Die aus der Elektronendichte an C-5 abschätzbaren qualitativen Hochfeld- bzw. Tieffeldverschiebungen stimmen jedoch nicht in allen Fällen mit den Messungen überein. In gleicher Weise beeinflusst die Elektronendichte an C-5 die Lage der Signale der C-3- und C-4-Substituenten. Bei den Diestern **1a–d** fallen (mit Ausnahme von **1a**) sowohl die Signale der beiden C=O-C-Atome als auch die der beiden Ester-CH₃-Gruppen zusammen. **1a** und **e** weisen im Gegensatz zum Fluoren, das nur 3 tertiäre Benzol-C-Signale zeigt, 4 tertiäre Benzol-C-Signale auf. Nach Pugmire et al.²⁾ müssen bei substituierten Azaindolizinen **2b–k**, wie auch bei **2a**, die Kohlenstoffatome C-2 und C-3a den Signalen bei tiefstem Feld zugeordnet werden, da sie direkt an Stickstoff gebunden sind. Das Höchstoffeldsignal ist auf C-3 zurückzuführen. Dabei ist bemerkenswert, daß C-3 in **2b** durch den CN-Substituenten nicht – wie zu erwarten wäre – nach höherem Feld ($\delta < 96$ ppm)

¹²⁾ R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker und G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1272 (1966).

¹³⁾ H. L. Retcofsky und R. A. Friedel in Spectrometry of Fuels, Plenum Press, New York 1970.

¹⁴⁾ H. Dürr und H. Kober, unveröffentlichte Ergebnisse.

verschoben wird¹⁵). Bei den benzoanellierten Azaindolizinen **2d**–**f** sollten die Signale von C-4 bis C-7, wie ein Vergleich von 1,3-Butadien mit Biphenyl zeigt, gegenüber **2a** zu tieferem Feld verschoben werden. Dies wird durch die Messung bestätigt. Die bei den Verbindungen **2b** und **c** gegenüber **2a** zu beobachtende Tieffeldverschiebung aller Signale ist darauf zurückzuführen, daß durch die Akzeptor-Substituenten R¹–R⁴ die Gesamtelektronendichte im Grundgerüst²) verringert wird (s. auch Abb. 2 und 3b).

Aus den gefundenen Werten kann eine beträchtliche Aromatizität des 10 π -Systems von **2** gefolgert werden (vgl. auch l.c.²⁾). Von Grant²⁾ wurde für **2a** eine relativ befriedigende Korrelation zwischen $\delta^{13}\text{C}$ und der nach der CNDO-SCF-Methode berechneten Gesamt-Ladungsdichte gefunden, die auf unsere Systeme infolge der verschiedenartigen Substituenten im gleichen Molekül nicht anwendbar ist. Obwohl in **2b**–**f** sowohl Substituenten mit Elektronendonator- wie auch -akzeptor-Eigenschaften zur Verfügung standen, wurde auf eine Korrelation der δ C-2- und δ C-3-Werte mit den Hammettschen σ -Konstanten verzichtet. Diese Korrelation wird an der Verknüpfungsstelle durch weitere Effekte überspielt.

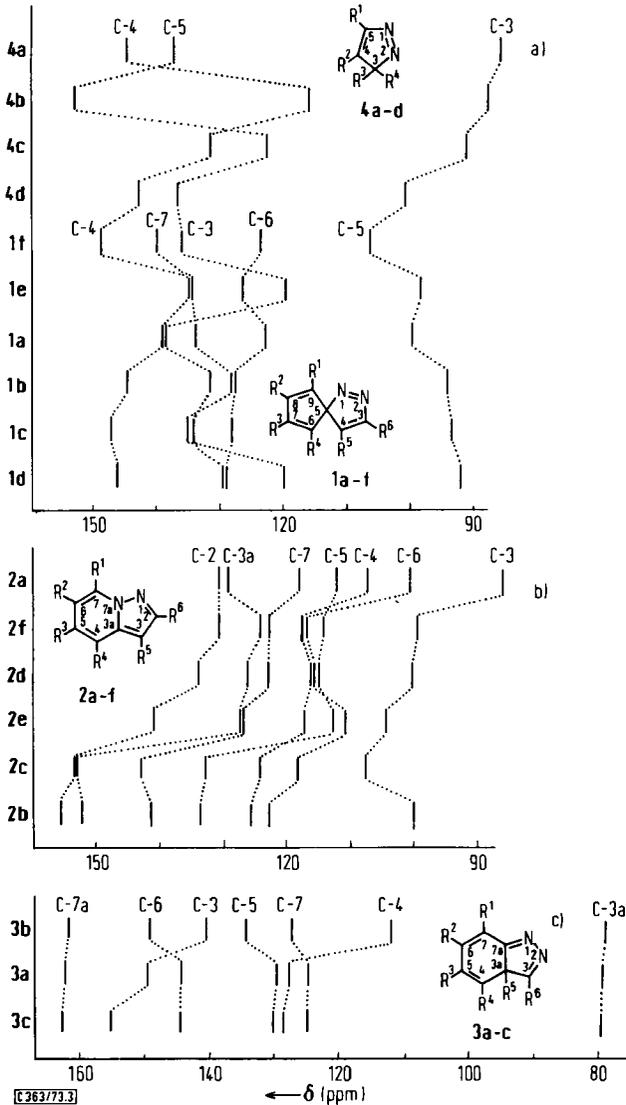
Bei den 3aH-Indazolen muß das Höchsfeldsignal dem sp³-konfigurierten C-3a zugeordnet werden. Aus den α -Effekten der Substituenten R⁵ an C-3a kann man die relative Lage dieser Signale zueinander abschätzen und kommt dabei zu einer, wenn auch nur qualitativen, Übereinstimmung mit den Messungen (α -Effekt: CPh > CO₂R > CN)⁶⁾. Die Signale bei tiefstem Feld entsprechen den beiden direkt an Stickstoff gebundenen Atomen C-3 und C-7a. C-3 sollte jedoch in **3b** eine Hochfeldverschiebung durch die Cyangruppe (R⁶) von ~ 10 ppm erfahren. Für C-7a erwartet man in allen 3 Verbindungen ungefähr die gleiche Lage, da der Einfluß der verschiedenen Substituenten (R⁵, R⁶) auf dieses C-Atom sehr gering sein sollte. Der elektronenziehende Substituent an C-7a (=N–) sollte einen polarisierenden Einfluß auf die 6,7-Doppelbindung haben¹⁶⁾, so daß das Signal von C-6 bei tieferem Feld als das von C-7 liegen sollte. Ähnliches gilt für C-4 und C-5. Auch in diesen Fällen stimmen die Voraussagen mit den Messungen recht gut überein (s. auch Abb. 2).

In den Strichspektren von **1**–**4** (Abb. 3) ist der Substituenteneinfluß in übersichtlicher Weise erkennbar. In den 1,2-Diazaspiro[4.4]nonatetraenen **1a**–**d** wird lediglich die Elektronendichte im Cyclopentadien-Ring verändert. C-5 und C-3 erfahren dabei eine Hochfeldverschiebung, während C-4 und C-6 eine Tieffeldverschiebung in der Reihe **1a**–**d** erleiden. In den Azaindolizinen **2e**, **f** werden lediglich die Substituenten im 5-Ring verändert. C-3, C-2, C-7 und C-3a erfahren dabei eine Tieffeldverschiebung, während C-6 und C-4 einen Hochfeldshift aufweisen.

Bei den 3aH-Indolizinen **3** ist kein eindeutiger elektronischer Substituenteneinfluß erkennbar. Der am stärksten elektronegative CN-Substituent ruft die geringste Elektronenverschiebung hervor. Lediglich am C-3 weisen die α -Effekte in die erwartete Richtung.

¹⁵⁾ J. B. Stothers, *Carbon-13-NMR-Spectroscopy*, Academic Press, London 1972; G. C. Levy und G. L. Nelson, *Carbon-13-Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, London 1972.

¹⁶⁾ S. Berger und A. Rieker, *Tetrahedron* **28**, 3123 (1972).

Abb. 3. ^{13}C -NMR-Strichspektren von 1–4

Massenspektren von 1, 2 und 3

Charakteristisch für die Verbindungen 1, 2 und 3 sind neben den ^{13}C -NMR- die Massenspektren¹⁷⁾.

1,2-Diazaspiro[4.4]nonatetraene: Die Diazaspiroononatetraene 1 zeigen z.B. für 1c die erwartete Spaltung des Pyrazolrings in die Bruchstücke $\text{M}^+ - \text{N}_2$ (62%) und

¹⁷⁾ Massenspektren von Indolen und Pyrrolen siehe: H. Benz, Massenspektrometrie org. Verbindungen, S. 169, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1969.

$M^+ - RO_2C - N_2 - CO_2$ (100%) (Tab. 5), die eindeutig für das Vorliegen einer Azogruppierung im 3*H*-Pyrazol-Ring sprechen. Der Cyclopentadien-Ring bleibt dagegen erhalten, und die Intensität der Phenyl-Bruchstücke ist sehr gering (3%). Ein Vergleich der $M^+ - N_2$ -Fragmente von **1c–e** und **1g** zeigt, daß deren relative Intensitäten fast gleich sind. Dies unterstreicht die zu **1c** analogen Strukturen für diese Verbindungen.

Tab. 5. Massenspektren der 1,2-Diazaspiro[4.4]nonatetraene

		M^+	$- N_2$	$- CO_2CH_3$	$- C_6H_5$	$- N_2 - CO_2CH_3 - CO_2$		
1c	<i>m/e</i>	538	510	479	461	407		
	relat. Int. (%)	11.5	62	11.5	3.2	100		
1d	<i>m/e</i>	386	358	327	309	255		
	relat. Int. (%)	12.3	66.3	11.1	2.9	100		
		M^+	$- CN$	$- HCN$	$- N_2$	$- NC - C = C - CN$	$- C_{13}H_8$	
1e	<i>m/e</i>	268	242	241	240	192	104	
	relat. Int. (%)	100	69	60	85	42	21	
		M^+	$- F$	$- N_2$	$- CF_2$	$- CF_3$	$- F_3C - C = C - CF_3$	$- C_{13}H_8$
1g	<i>m/e</i>	354	335	326	304	285	192	190
	relat. Int. %	100	21	67	12	8	34	20

Azaindolizine 2: Hier fehlt in den Massenspektren der $M^+ - N_2$ -Peak. Der Molekül-Peak ist gleichzeitig Basispeak und die Fragmentierung sehr gering, was auf sehr stabile Moleküle hinweist. Dieses Ergebnis kann als weiteres Indiz für den aromatischen Charakter von **2** angesehen werden. Bei den Cyan-Derivaten **2b, g** und **h** kann man, neben der typischen HCN-Abspaltung, die durch Fragmentierung des Pyrazolrings gebildeten Bruchstücke $M^+ - N = C - C = N$, $M^+ - NC - C = C - CN$ und $M^+ - \begin{matrix} =N \\ \diagdown \\ NC \end{matrix} C = C - CN$ beobachten. Das gleiche Fragmentierungsmuster ist auch bei den Trifluormethylverbindungen festzustellen, wo neben $M^+ - F$, $M^+ - CF_2$ und $M^+ - CF_3$ auch die Bruchstücke $M^+ - N = C - CF_3$, $M^+ - F_3C - C = C - CF_3$ und $M^+ - \begin{matrix} =N \\ \diagdown \\ F_3C \end{matrix} C = C - CF_3$ registriert werden. Interessanterweise ist bei **2b**, im Gegensatz zu den anderen Azaindolizinen, der M^+ -Peak nicht der Basispeak (Tab. 6).

3*aH*-Indazole: Bei den 3*aH*-Indazolen **3** konnten wegen der Instabilität der Verbindungen nur von zwei Vertretern Massenspektren aufgenommen werden (Tab. 7).

Tab. 6. Massenspektren der Azaindolizine 2

	M^+	-HCN	-N=C-C=N	-NC-C=C-CN	-C ₆ H ₅	-N ₂ C=C-CN				
2h	<i>m/e</i> relat. Int. (%)	343 25	318 9	294 6	293 17	290 11				
2b	<i>m/e</i> relat. Int. (%)	444 6	418 6	396 23	395 100	382 9				
2g	<i>m/e</i> relat. Int. (%)	293 31	268 50	244 17	243 42	230 12				
		M^+	-F	-CF ₂	-CF ₃	-C ₆ H ₅	-N=C-CF ₃	-N=C-C=C-CF ₃	-F ₃ C-C=C-CF ₃	-N-C(CF ₃)=C(CF ₃)
2e	<i>m/e</i> relat. Int. (%)	354 100	335 17	304 8	285 5	259 6.8	192 14	178 7		
2i	<i>m/e</i> relat. Int. (%)	456 100	437 2.5	406 1.1	387 11	379 1.4	361 2	294 1.4	280 1.4	
2k	<i>m/e</i> relat. Int. (%)	558 100	539 5.4	508 0.5	489 0.8	481 1.1	463 2	396 1.8	382 0.8	

Tab. 7. Massenspektren von **3c** und **d**

	M^+	$\text{M}^+ - ^{35}\text{Cl}$	$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OCO}$	$\text{Ph}-\text{CHO}$	$\text{Ph}-\text{CO}$	C_6H_6
3c <i>m/e</i>	418	383	359	106	105	78
relat. Int. (%)	21	76	7	10	98	10
3d <i>m/e</i>	464	—	—	106	105	78
relat. Int. (%)	4.5	—	—	7	72	11

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

Experimenteller Teil

Die untersuchten Verbindungen wurden nach bekannten Verfahren hergestellt³⁻⁹⁾.

Die Puls-Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektren wurden in 10-mm-Meßzellen mit einem 90-MHz-Gerät der Fa. Bruker, Karlsruhe, vom Typ HX-90 bei einer Meßfrequenz von 22.63 MHz aufgenommen. Als Stabilisierungssignal diente die ^2H -Resonanz des Lösungsmittels. Alle Proben wurden in gesättigten Lösungen von CDCl_3 (mit TMS als innerem Standard) gemessen. Die chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ wurden dem Computerausdruck entnommen. Bei Verbindungen, deren quartäre C-Atome besonders lange Relaxationszeiten (sehr geringe Signalintensitäten) aufwiesen, wurden einige mg Fe^{II} -Acetylacetonat zugesetzt, um die Relaxationszeiten zu verringern. Alle Spektren wurden unter „broad band decoupling“-Bedingungen aufgenommen. Von einigen Verbindungen wurden auch die „off-resonance“-Spektren als Zuordnungshilfe verwandt.

Die Massenspektren wurden mit einem doppelt fokussierenden Varian-MAT-311-Gerät gemessen. Die Substanzproben wurden dabei mit einer Schubstange dicht an die Ionenquelle gebracht.

[363/73]