

1,3-Dipolare Cycloadditionen, 78¹⁾**Additionen des C-(2,2'-Biphenylylen)-N^α-(4-chlorphenyl)-N^β-cyanomethinimins an Styrol, Alkene, Enolether und Enamine**Rolf Huisgen* und Albrecht Eckell²⁾Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 5. Mai 1976

Die Cycloaddition der Titelverbindung **1** an Styrol bei 70°C ergibt 95% eines Pyrazolidins; die Additionsrichtung geht aus der Hydrogenolyse zu 9-Phenethylfluoren ebenso wie aus dem NMR-Spektrum hervor. Das 1-Cyanopyrazolidin zeigt für Cyanamide typische Reaktionen. — Das Azomethin-imin **1** addiert viele nichtkonjugierte Alkene, Cycloalkene und Derivate des Styrols in hoher Ausbeute, wobei spektroskopische Daten die Addukt-Strukturen sichern. Die Cycloaddukte des Butylvinylethers, *cis*- und *trans*-Propenylpropylethers, β-Methoxystyrols und Vinylacetats erleiden schon mit verdünnter Säure eine Eliminierung des Alkoxyls bzw. Acetats und des *N*-Cyans unter Bildung von 2-Pyrazolinen. Die Additionsrichtung des 1,3-Dipols wird von der Elektrophilie des Azomethin-imin-Kohlenstoffs bestimmt; Substituenten am ethylenischen Dipolarophil, die positive Ladung im Übergangszustand der Cycloaddition zu stabilisieren vermögen, erscheinen in 5-Stellung des Pyrazolidins.

1,3-Dipolar Cycloadditions, 78¹⁾**Additions of C-(2,2'-Biphenylene)-N^α-(4-chlorophenyl)-N^β-cyano-azomethine Imine to Styrene, Alkenes, Enol Ethers and Enamines**

The cycloaddition of the title compound **1** to styrene at 70°C produces 95% of a pyrazolidine; the hydrogenolytic degradation to 9-phenethylfluorene as well as the n. m. r. spectrum reveal the addition direction. The 1-cyanopyrazolidine derivative shows reactions typical for cyanamides. — The azomethine imine **1** likewise accepts many nonconjugated alkenes, cycloalkenes and derivatives of styrene in high yield. The cycloadducts of butyl vinyl ether, *cis*- and *trans*-propenyl propyl ether, β-methoxystyrene and vinyl acetate suffer with dilute acids elimination of alkoxide or acetate, respectively, and of the *N*-cyano group to yield 2-pyrazolines. The electrophilicity of the azomethine imine carbon center determines the addition direction; substituents on the ethylenic dipolarophile which stabilize positive charge in the transition state of cycloaddition show up in position 5 of the pyrazolidine.

Als das Schema der 1,3-Dipolaren Cycloaddition 1958–1960 in seiner Allgemeingültigkeit erkannt wurde, waren viele der 18 Klassen von 1,3-Dipolen, die aus Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff als Zentralatomen aufgebaut werden können³⁾, noch unbekannt. Zu den letzteren gehörten auch die Azomethin-imine; die Azomethin-oxide (Nitrone) fanden sich schon lange

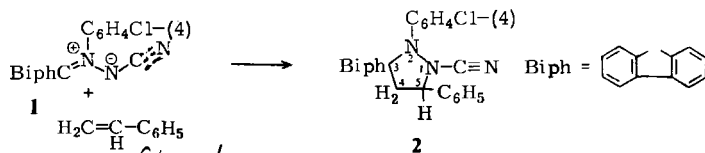
¹⁾ 77. Mitteil.: R. Huisgen, J. Org. Chem. 41, 403 (1976).²⁾ Dissertation A. Eckell, Univ. München 1962; Versuche München 1963/64.³⁾ R. Huisgen, „Theoretische Chemie und Organische Synthese“, Festschrift zur Zehnjahresfeier des Fonds der Chem. Industrie, S. 73, Düsseldorf 1960; Proc. Chem. Soc. London 1961, 357.

beschrieben⁴⁾. Der Zufall wollte es, daß uns im Rahmen eines anderen Programms, die Reaktionen aromatischer mit aliphatischen Diazoverbindungen betreffend⁵⁾, ein Typus stabiler, kristalliner Azomethin-imine in die Hände fiel^{6, 7)}. Allerdings bestätigte sich eine verbreitete Erfahrung darin, daß wir auf die 1,3-Dipolaren Cycloadditionen dieser Azomethin-imine erst aufmerksam wurden, als wir planmäßig danach suchten. 1960 wurden die ersten Beispiele beschrieben⁸⁾.

Obwohl die Bearbeitung der *C,C,N^α*-Triaryl-*N^β*-cyan-azomethinimine schon 1964 abgeschlossen wurde, blieben die Ergebnisse aus äußeren Gründen unveröffentlicht. Die in dieser und den folgenden Mitteilungen beschriebenen Cycloadditionen haben u. E. nicht an Aktualität verloren. Mit der Anwendung der MO-Störungstheorie wurden jüngst Aktivitätsreihen dipolarophiler Systeme⁹⁾ sowie Regioselektivitätsphänomene¹⁰⁾ erstmals einer zumindest qualitativen Erklärung zugänglich. Die hier behandelten Azomethin-imine sind „bidirektional“, d. h. Ethylenderivate mit elektronen-anziehenden und -liefernden Substituenten werden in verschiedenen Richtungen aufgenommen¹¹⁾.

A. *C*-(2,2'-Biphenylylen)-*N^α*-(4-chlorphenyl)-*N^β*-cyan-azomethinin und Styrol

Das bequem zugängliche Azomethin-imin **1**⁷⁾ wurde als Beispiel gewählt, um den Anwendungsbereich der 1,3-Cycloaddition bei Variation des Dipolarophils abzustecken. Die Umsetzung mit Styrol vollzog sich bei 70°C in 13 h unter Verblässen der orangefarbenen Farbe von **1**. Zu 95% fiel das einheitliche 1:1-Addukt **2** an. Die starke infrarote C=N-Streckschwingung von **1** bei 1548 cm⁻¹ ist in **2** verschwunden. Die für das Cyanamid-Anion typische Nitrilbande von **1** bei 2118 cm⁻¹ findet sich in **2** unter Intensitätsverlust nach 2220 cm⁻¹ verschoben; im Phenylcyanamid tritt sie bei 2212 cm⁻¹ auf. Abb. 1 illustriert die mit der 1,3-Addition verbundene Verminderung des konjugierten Systems. Die langwellige Absorptionsbande des 1,3-Dipols **1** bei 429 nm ist verloren gegangen; die Aromatenbanden sind in **2** hypsochrom verschoben in den Bereich isolierter aromatischer Ringe.



Im NMR-Spektrum bilden die drei Ringprotonen ein ABX-Spektrum, das mit der Methode der Teilspektrenanalyse gelöst wurde. Die Resultate wurden durch Computer-Simulation mit dem Programm EXAN II¹¹⁾ verfeinert (Abb. 2). Das Tieffeld-Proton (5-H) bei τ 4.66 steht unter dem Einfluß der benachbarten Cyanamid-Funktion und des 5-Phenyl-

⁴⁾ E. Beckmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 1680 (1890).

⁵⁾ R. Huisgen und H.-J. Koch, Liebigs Ann. Chem. **591**, 200 (1955); R. Huisgen und R. Fleischmann, ebenda **623**, 47 (1959).

⁶⁾ R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell, Tetrahedron Lett. **12**, 1 (1960).

⁷⁾ R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell, Chem. Ber. **110**, 500 (1977).

⁸⁾ R. Huisgen und A. Eckell, Tetrahedron Lett. **12**, 5 (1960).

⁹⁾ R. Sustmann, Tetrahedron Lett. **1971**, 2717; R. Sustmann und H. Trill, Angew. Chem. **84**, 887 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 838 (1972).

¹⁰⁾ J. Bastide, N. ElGhandour und O. Henri-Rousseau, Tetrahedron Lett. **1972**, 4225; K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8553 (1972).

¹¹⁾ S. Castellano und J. S. Wauah, J. Chem. Phys. **34**, 295 (1961).

restes. Das Biphenylen-System steht senkrecht auf der Pyrazolidin-Ringebene; die beiden 4-Protonen befinden sich im Abschirmkegel des Biphenylens und treten hochfeld-verschoben bei τ 6.30 und 7.09 auf. Zwar ist der Pyrazolidin-Ring nicht mehr eben. Dennoch ist man geneigt, die große vicinale Kopplung ($J_{4,5} = 10.8$ Hz) der *cis*- und die kleine (5.4 Hz) der *trans*-Beziehung zuzuordnen. Dies wird auch durch die unterschiedlichen τ -Werte der 4-Protonen gestützt. Erfahrungen in der 2-Pyrazolin-Reihe¹²⁾ wiesen auf die kräftig entschirmende Wirkung von *trans*-vic.-Phenyl, während *cis*-vic.-Phenyl kaum einen Nettoeinfluß hatte. Da die Orientierung des Styroladdukts gemäß 2 auch chemisch gesichert wurde, wird der spektrale ABX-Typ der Abb. 2 in der Folge als Indiz benutzt für eine Additionsrichtung an monosubstituierte Ethylene, bei der der Substituent in der Pyrazolidin-5-Position auftaucht.

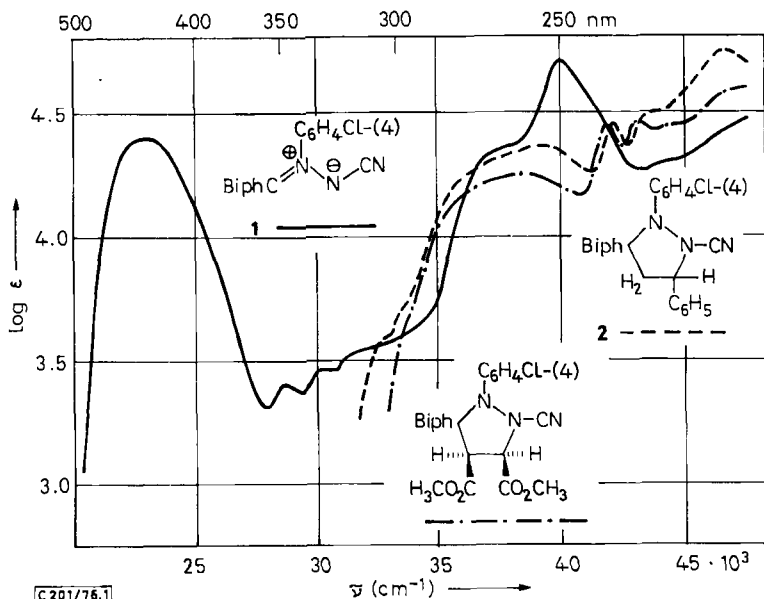
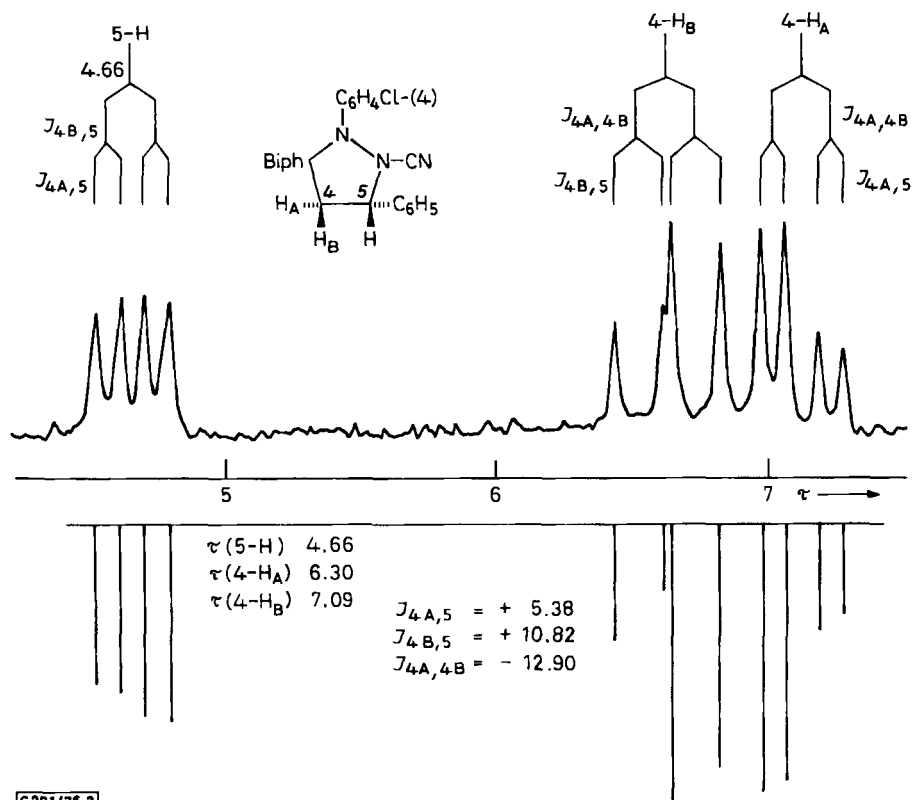


Abb. 1. Lichtabsorption des Azomethin-imins 1, des Styrol-Addukts 2 und des Maleinsäure-dimethylester-Addukts in Dioxan

Beide N-Atome von 2 befinden sich in Gruppierungen vom Benzylamin-Typ. Hydrierende Spaltung dieser Benzylbindungen wurde bei der Behandlung mit Natrium in flüssigem Ammoniak erzielt. Das zu 25 % erhaltene 9-Phenethylfluoren (3) wurde mit einem aus 9-Fluorenyllithium und 2-Phenylethylbromid bereiteten Vergleichspräparat identifiziert. Dieser Befund beweist mit wünschenswerter Eindeutigkeit die bei der Umsetzung von 1 mit Styrol allein realisierte Additionsrichtung.

Eine Reihe weiterer Reaktionen von 2 ist auf die Cyanamid-Gruppe beschränkt. Salzsäure in siedendem Ethanol überführte 2 zu 92% in das cyclische Semicarbazid 4, das im IR-Spektrum die NH-Bande bei 3420 und Amid-I bei 1677 cm^{-1} aufweist. Siedende metha-

¹²⁾ R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. 100, 1802 (1967).



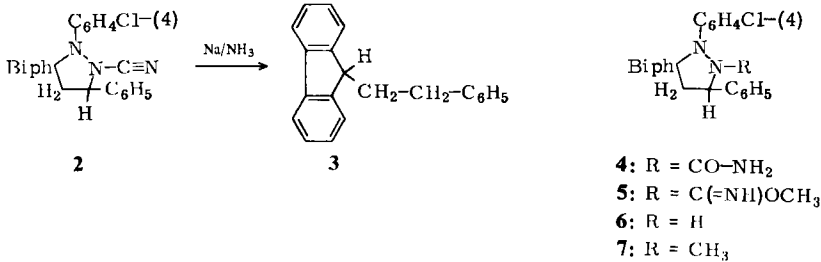
C 201/76.2

Abb. 2. Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum des 2'-(4-Chlorphenyl)-5'-phenylspiro[fluoren-9,3'-pyrazolidin]-1'-carbonitrils (2) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard; unten berechnetes ABX-Spektrum

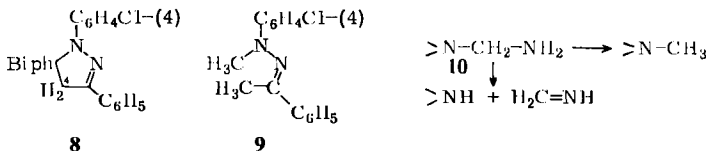
molische Kalilauge bewirkte Methanol-Anlagerung unter Bildung von 69% 5, eine von Cyanamiden bekannte Umsetzung¹³). Die Iminogruppe von 5 gibt zu IR-Banden bei 3380 und 1657 cm^{-1} Anlaß; im NMR-Spektrum tritt zusätzlich zum ABX-Spektrum der Ringprotonen das *O*-Methyl-Singulett bei τ 6.00 auf. Die Umwandlung der *O*-Methylisoharnstoff-Gruppe in 5 mit Salzsäure in die Harnstoff-Gruppe von 4 entspricht der Chemie dieser Kohlensäure-Abkömmlinge.

Die Einwirkung von Schwefelsäure in siedender Essigsäure entfernte die Nitrilgruppe und erbrachte zu 19% eine Verbindung $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{ClN}_2$. Diese war um 2H ärmer als das erwartete NH-Pyrazolidin 6 und ging vermutlich aus diesem durch Autoxidation hervor. Das Fehlen der NH-Schwingung, die Unlöslichkeit in wäßrigen Säuren sowie das Singulett für 4-H₂ im NMR-Spektrum bei τ 6.18 sprechen für die cyclische Hydrazone-Struktur 8. Die UV-Absorption mit Maximum bei 357 nm ist derjenigen des offenkettigen 4-Chlorphenylhydrazons 9 (353 nm) sehr ähnlich.

¹³) R. B. McKee, Am. Chem. J. 42, 1 (1909); F. C. Schaefer und G. A. Peters, J. Org. Chem. 26, 412 (1961).



Die Autoxidation von Pyrazolidinen ist lange bekannt^{14, 15}. Beispielsweise isolierten *Knorr* und *Duden*¹⁵) sogleich das 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin anstelle des erwarteten Pyrazolidins.



Die katalytische Hydrierung von **2** nahm einen von der Temperatur abhängigen Verlauf. Bei Raumtemperatur gelangte man mit Raney-Nickel oder mit Palladium zu **8** in 36- bzw. 26proz. Ausbeute; auch hier erscheint die NH-Verbindung **6** als Zwischenstufe vernünftig. Bei 70°C ergab die Hydrierung mit Raney-Nickel in Ethanol die *N*-Methyl-Verbindung **7** zu 42%. Man darf vermuten, daß sich die Reaktionswege auf der Methylen-diamin-Stufe **10** verzweigen: In der Kälte Zerfall in **6** und Formaldimin bzw. ein Äquivalent davon, in der Hitze Hydrogenolyse zu **7** und Ammoniak. Ölige Nebenprodukte wiesen auf Kernhydrierung. Eine Hydrierung bei 160°C mit 200 at Wasserstoff lieferte ein komplexes Isomerenmisch, das laut IR-Spektrum kaum noch aromatische Reste enthielt. Die Reduktion von **2** mit Lithiumaluminiumhydrid führte gleichfalls zum 2-Pyrazolin **8**.

B. Additionen des Azomethin-imins **1** an terminale 1-Alkene und Cycloalkene

Für die Umsetzungen von **1** mit Dipolarophilen empfahlen sich Temperaturen von 70–90°C; oberhalb von 100°C traten Nebenreaktionen auf. Als Lösungsmittel dienten Benzol, Chlorbenzol oder das überschüssige Dipolarophil. Das Fortschreiten der Reaktion war am Lösungsvorgang des schwerlöslichen **1**, das Ende am Verschwinden der 434-nm-Absorption erkennbar. Mit Pyrrolidinocyclopenten sowie einigen reaktionsträgen Alkenen traten Verfärbungen auf, die die Erkennung des Endpunkts vereitelten. Die meisten Reaktionen wurden nur einmal ausgeführt; die Ausbeuten und Reaktionsbedingungen wurden nicht optimiert. Dennoch lagen häufig die Ausbeuten über 90% (Tab. 1).

Die aus den Cycloadditionen hervorgehenden Pyrazolidine waren farblos und ausnahmslos kristallin. Die Einfachheit der Prozedur macht es attraktiv, flüssige ungesättigte Verbindungen über ihre 1-Addukte zu charakterisieren.

Die Versuchszeiten der Tab. 1 können nur begrenzt als qualitatives Maß der Dipolarophilen-Aktivität gelten. Die molare Konzentration des Dipolarophils wurde variiert;

¹⁴) A. Michaelis und O. Lampe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 3738 (1891).

¹⁵) L. Knorr und P. Duden, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 103 (1893).

zuweilen wurden Additionen über Nacht ausgeführt und nicht sogleich aufgearbeitet. Dennoch war die überlegene dipolarophile Aktivität α,β -ungesättigter Carbonester und Nitrile¹⁶⁾ unverkennbar. Es folgten arylkonjugierte Alkene und Vinylether, während nichtkonjugierte Doppelbindungen am Ende der Skala stehen. Der Vorzug der winkelgespannten Doppelbindung vom Bicyclo[2.2.1]hepten-Typ ist nicht so groß wie gegenüber den 1,3-Dipolen vom Propargyl-Allenyl-Typ wie Phenylazid, Diazomethan oder Benzonitriloxid¹⁷⁾. Die Aktivitätsskala wird später zusammen mit kinetischen Resultaten diskutiert¹⁸⁾.

Tab. 1. 1,3-Dipolare Cycloadditionen des *C*-(2,2'-Biphenylylen)-*N*⁺-(4-chlorphenyl)-*N*⁻-cyan-azomethinims (I) an olefinische Dipolarophile

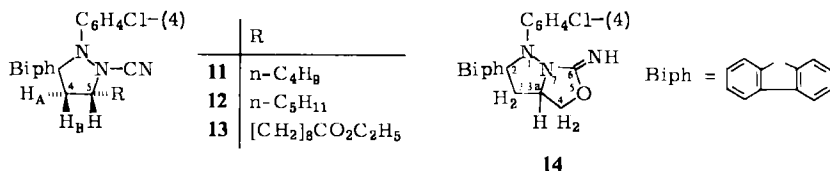
Dipolarophil	Reaktionsbedingungen			% Ausb.	Cycloaddukt		Formel
	Solvens	Temp. °C	Zeit		Schmp. °C		
a) Nichtkonjugierte Doppelbindungen in offenkettigen Verbindungen							
1-Hexen	Benzol	80	5 d	91	122 – 123.5		11
1-Hepten	Chlorbenzol	80	3 d	84	117 – 118		12
Allylalkohol	ohne	70	60 h	25	228 – 229		14
10-Undecensäure-ethylester	Chlorbenzol	80	55 h	75	73 – 74		13
b) Cycloalkene							
Cyclopenten	Chlorbenzol	85	4 d	89	147 – 148		15
1,3-Cyclohexadien	Benzol	70	4 d	93	182 – 183		16
Norbornen	ohne	95	10 h	94	188 – 189		17
Norbornadien	Chlorbenzol	70	25 h	95	186 – 187		18
Dicyclopentadien	ohne	80	12 h	57	216 – 218		19
c) Arylkonjugierte Alkene							
Styrol	ohne	70	13 h	95	183 – 184		2
4-Methoxystyrol	ohne	70	45 h	78	183 – 184		22
4-Nitrostyrol	Chlorbenzol	70	36 h	47	209 – 210		23
Acenaphthylen	Chlorbenzol	70	4 d	54	184.5 – 185		24
d) Enolether, Enolester, Enamine							
Butylvinylether	Benzol	70	15 h	98	148 – 149		25
<i>cis</i> -Propenylpropylether	Benzol	80	7 d	92	138 – 139.5		26
<i>trans</i> -Propenylpropylether	Benzol	80	20 d	71	130 – 131		27
<i>cis</i> - β -Methoxystyrol	Benzol	70	30 h	91	214 – 215.5		32
Vinylacetat	Benzol	70	30 h	96	210 – 211		33
1-Pyrrolidino-1-cyclopenten	Benzol	70	40 h	43	156 – 156.5		34

Die Regioselektivität bei der Anlagerung an bindungsunsymmetrische Dipolarophile ist durchweg hoch. In keinem Beispiel der Tab. 1 haben wir das Auftreten von Stellungsisomeren beobachtet. Der geringe Unterschied im Schmelzverhalten von Roh- und Reinaddukten bot keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen von Isomerengemischen. Daß bescheidene Anteile von Regioisomeren in der Mutterlauge verblieben, ist nicht auszuschließen.

¹⁶⁾ R. Huisgen und A. Eckell, Chem. Ber. **110**, 540 (1977), nachstehend.

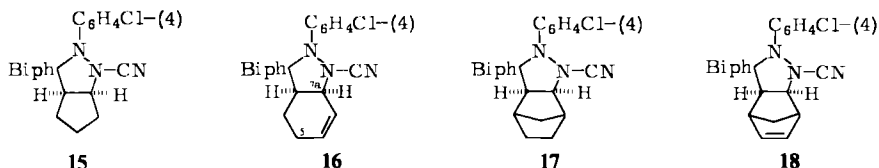
¹⁷⁾ W. Fliege und R. Huisgen, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 2038.

¹⁸⁾ A. Eckell, M. V. George, R. Huisgen und A. S. Kende, Chem. Ber. **110**, 578 (1977).



Die Orientierung des Addukts des *1-Hexens* gemäß **11** folgt aus dem ABX-Spektrum der Ringprotonen, das unter der Voraussetzung negativer Geminal- und positiver Vicinal-Kopplung aufgelöst wurde¹⁹⁾. Daß das Multipllett des 5-H bei um 1.4 ppm tieferem Feld auftritt als das Doppelquadruplett der beiden 4-H, belegt schon die tieffeld-verschiebende Nachbarstellung der Cyanamid-Gruppe. In der 2-Pyrazolin-Reihe verschiebt 5-Butyl das 5-H um -0.26 , 5-Phenyl das 5-H um -1.40 ppm¹²⁾. Im Styrol-Addukt **2** findet man das 5-H bei τ 4.66, in **11** bei τ 6.0; die Differenz entspricht wenig mehr als dem erwarteten Effekt. Analoge Vergleiche mit der 2-Pyrazolin-Reihe¹²⁾ lehren, daß τ 7.36 und 7.43 für die beiden 4-H der Erwartung nahekommen. Die Kopplungskonstanten liegen in gleicher Größenordnung wie beim Styrol-Addukt **2**. Für **12** und **13** wurde die gleiche Additionsrichtung angenommen.

Im Addukt **14** des *Allylalkohols* ließen sich die Doppeldubletts der beiden 3-Protonen, der AB-Teil des ABX-Spektrums, zuordnen (τ 7.33 und 7.53), während das 3a-H-Signal (X-Teil) vom O-CH₂ überdeckt war. Das IR-Spektrum bestätigte zusätzlich die Additionsrichtung mit dem Nachweis der Schließung eines Imino-oxazolidin-Ringes zwischen Hydroxyl- und Nitrilgruppe. Bei 3325 tritt die NH-, bei 1680 cm⁻¹ die C=N-Valenzschwingung auf, während die C≡N-Bande verschwunden ist. Der Ringschluß von 3-Cyanpropanol zum 5-gliedrigen Iminolacton ist beschrieben²⁰⁾.



Die spektroskopischen Daten gaben keinen Aufschluß über die Additionsrichtung von **1** an *1,3-Cyclohexadien*. Die vorgeschlagene Struktur **16** gründet sich auf die Analogie mit dem Styrol-Addukt **2**. Weiter unten wird gezeigt, daß der Azomethin-imin-Kohlenstoff stärker elektrophil ist als der -Stickstoff. Die zu **16** führende Orientierung dürfte im Übergangszustand vom partiellen Allylkation-Charakter im dem Dipolarophil entstammenden Teilstück profitieren.

Unter den Dipolarophilen mit winkelgespannter Doppelbindung wurde das zu 95% anfallende Addukt **18** des *Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens* näher untersucht. Man weiß seit 1935, daß die Norbornen-Doppelbindung die Cycloadditionspartner auf der *exo*-Seite aufnimmt²¹⁾. Dies wurde für viele 1,3-Dipole bestätigt^{17, 22)}. Das einfachste diagnostische

¹⁹⁾ J. A. Pople, H. J. Bernstein und W. G. Schneider, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, S. 134, McGraw-Hill, New York 1959.

²⁰⁾ H. Matsui und S. Ishimoto, Tetrahedron Lett. **1966**, 1827.

²¹⁾ K. Alder, G. Stein und W. Schneider, Liebigs Ann. Chem. **515**, 185 (1935).

²²⁾ Literatur in Fußnote ¹⁶⁾ in Lit. ¹⁷⁾.

Kriterium bietet die fehlende oder sehr kleine Kopplung des Brückenkopfprotons mit dem benachbarten *endo*-Wasserstoff als Folge des 82° betragenden interplanaren Winkels. Vorausgehende Erfahrungen mit Norbornen- und Norbornadien-Addukten²²⁾ erlauben die in Abb. 3 getroffene Zuordnung der NMR-Signale von **18**.

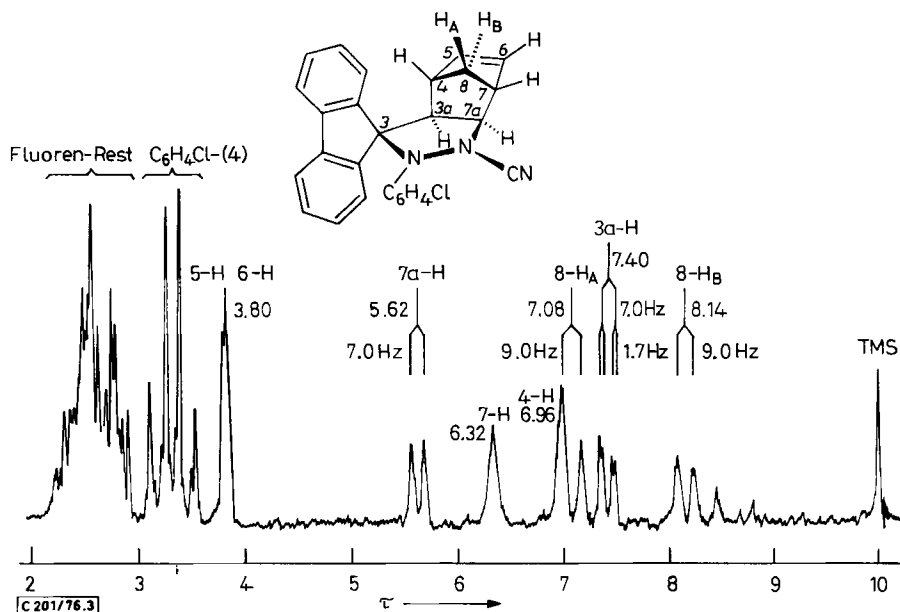


Abb. 3. NMR-Spektrum des 2'-(4-Chlorphenyl)-1',2',3a',4',7',7a'-hexahydrospiro[fluoren-9,3'-[3H-4,7]methanoindazol]-1'-carbonitrils (**18**) in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard

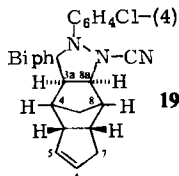
Die *endo*-Protonen 3a-H und 7a-H treten bei τ 7.40 und 5.62 auf und koppeln mit 7.0 Hz. Das 3a-H zeigt eine zusätzliche Kopplung mit $J = 1.7$ Hz, vermutlich mit dem Brückenkopf-4-H. Dessen breites Singulett bei τ 6.96 weist eine Feinstruktur auf; aber auch das 8-H_B (Dublett bei 8.14) läßt sich als long range-koppelnder Partner nicht ausschließen. Die Kopplung des *endo*-7a-H mit dem Brückenkopf-7-H ist kleiner – die hohe Elektronegativität der benachbarten Cyanamid-Funktion läßt dies erwarten – und führt lediglich zur Verbreiterung des Dubletts bei τ 5.62. Kopplungen von 1 Hz zwischen Brückenkopf- und *endo*-H wurden schon früher in Norbornen-Derivaten beobachtet²³⁾. An der *exo*-Angliederung des Pyrazolidin-Ringes in **18** kann kein Zweifel bestehen; in einem durch Reduktion dargestellten *endo*-Addukt des Diphenylnitrilims an Norbornen betragen die Kopplungen des *exo*-H mit dem Brückenkopf-H 4.0 und 4.8 Hz²⁴⁾.

Die τ -Werte der Brückenkopfprotonen in **18** sind um 0.64 ppm verschieden. Der große Unterschied geht wohl auf den abschirmenden Effekt des „quergestellten“ Fluoren-Restes auf das 4-H und auf die geringe entschirmende Fernwirkung der Cyanamid-Gruppe auf das 7-H zurück. Als weiteres Argument für die *exo*-Ringverknüpfung kann $\Delta\tau = 1.06$ ppm

²³⁾ R. O. Fraser, Can. J. Chem. **40**, 78 (1962).

²⁴⁾ R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. **100**, 1580 (1967).

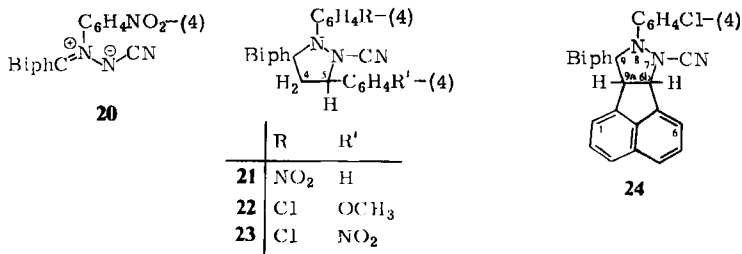
zwischen den Methylenprotonen in 8-Position gelten. Während sich 8-H_B (τ 8.14) im Abschirmkegel der 5,6- π -Bindung befindet, lehrt das Molekülmodell, daß H_A sich fast in der Ebene des Biphenylen-Restes aufhält und unter dessen entschirmendem Effekt nach τ 7.08 rückt. Bei *endo*-Ringangliederung gäbe es keinen Grund für ein so großes $\Delta\tau$ (8-H₂). Normalerweise sind in den Norbornen-Derivaten, die aus *Diels-Alder*-Reaktionen des Cyclopentadiens hervorgehen, die Methylenprotonen nur bis zu 0.5 ppm verschieden.



Das NMR-Spektrum des *endo*-Dicyclopentadien-Addukts **19** ist zwar durch die Signale der zusätzlichen gesättigten Protonen weniger übersichtlich als das von **18**, erlaubt aber keinen Zweifel an der *exo*-Angliederung des Pyrazolidin-Rings an die Norbornen-Typ-Doppelbindung. Das 8a-H-Proton erscheint bei τ 5.70 mit $J_{3a,8a} = 6.8$ Hz. Die schlecht aufgelösten Vinyl-H-Signale bei τ 4.2–5.0 gestatten keinen Schluß auf die Lage der Fünfring-Doppelbindung. Ein dirigierender Effekt der Doppelbindung auf die Richtung der 1-Cycloaddition ist sowieso nicht überzeugend. Die nur 55% betragende Ausbeute an **19** läßt die Deutung zu, daß die Mutterlauge entweder das Regioisomere oder die Addukte an die Fünfring-Doppelbindung enthält. Auch eine Isomorphie der Addukte mit 5,6- und 6,7-Doppelbindung ist denkbar.

C. Arylkonjugierte Alkene

Außer **1** ließ man auch das nitrosubstituierte Azomethin-imin **20**⁷⁾ mit Styrol reagieren; **21** fiel zu 90% an. Die Addukte **22** und **23** wurden dargestellt, weil 4-Methoxy- und 4-Nitrostyrol in die kinetischen Messungen der 1-Cycloadditionen¹⁸⁾ einbezogen wurden.

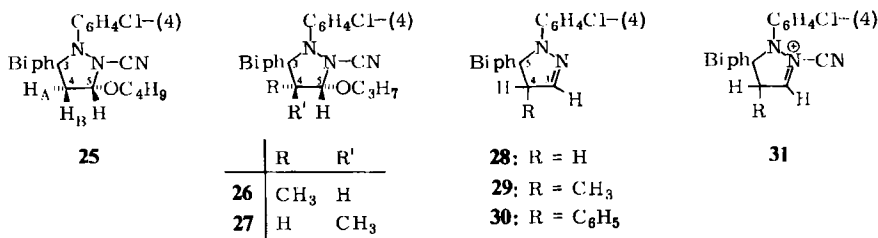


D. Enolether und Enamine

Das zu 98% isolierte einheitliche 1-Addukt **25** des *Butylvinylethers* weist das charakteristische ABX-Spektrum der Ringprotonen des 5-substituierten Pyrazolidins auf. Das von zwei Heteroatomen flankierte 5-H bildet ein Doppeldublett mit $J_{4,5} = 5.4$ bzw. 1.1 Hz für die *cis*- und *trans*-Beziehung. Unter dem Einfluß der zusätzlichen Sauerstoff-Funktion sind diese Kopplungen erheblich kleiner als in den Addukten des Styrols (**2**, 10.8 und 5.4 Hz), 1-Hexens (**11**, 9.9 und 6.1 Hz) und Allylkohols (**14**, 10.5 und 5.3 Hz).

Die acht Linien des AB-Teils von 4-H_2 ergeben τ 6.92 und 7.23 sowie $J_{\text{gem}} = -13.8$ Hz. Das zur Butoxy-Gruppe *trans*-ständige 4-H_B erscheint bei tieferem Feld als das *cis*-ständige 4-H_A . Die Diastereotopie der OCH_2 -Protonen führt zu einem komplizierten Aufspaltungsmuster.

Während das Styrol-Addukt **2** von 0.7 N HCl in wäbr. Ethanol lediglich in das Semi-carbazid **4** übergeführt, also an der Nitrilgruppe hydratisiert wurde, vollzog sich bei **25** schon mit 0.15 N HCl in Dioxan eine formale Butylcyanat-Abspaltung, die zum 2-Pyrazolin **28** in 87proz. Ausbeute führte. Wir halten eine primäre O-Protonierung und Butanol-Abgabe zum Pyrazolinium-Kation **31**, das alsdann „positives Cyan“ auf das Solvens überträgt, für wahrscheinlicher als den Reaktionsweg über die N-Carbonsäure, die Kohlendioxid + Butanol verliert. Die Lichtabsorption von **28** mit Maximum bei 273 nm ($\lg \epsilon = 4.4$) gleicht der eines Arylhydrazons.



Als konzertierte Reaktion läuft die 1,3-Dipolare Cycloaddition mit Retention der Konfiguration des olefinischen Dipolarophils ab. *cis*- und *trans*-Propenylpropylether (96-proz. sterische Reinheit) vereinigten sich mit **1** zu 92% **26** bzw. 71% **27**. Im ersteren Fall – der *cis*-Enolether reagierte deutlich rascher als das *trans*-Isomere – ließ das NMR-Spektrum der Mutterlauge kein **27** erkennen, während im zweiten 5–8% **26** nachweisbar waren, die der Reaktion mit dem zu 4% beigemischten *cis*-Propenylether entstammen. Der Nachweis der stereospezifischen *cis*-Addition wird in der nachstehenden Mitteilung für das Paar Malein- und Fumarsäureester rigoros geführt.

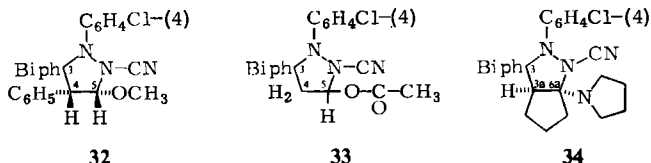
Das 5-H-Dublett, von zwei benachbarten Heteroatomen tieffeld-verschoben, tritt in **26** bei τ 4.83, in **27** bei 4.91 auf, verglichen mit 4.70 in **25**. Die Doppelquadrupletts des 4-H erscheinen in **26** und **27** bei τ 6.66 bzw. 6.91. Die OCH_2 -Protonen sind in beiden Cycloaddukten anisochron. Entgegen der Erwartung ist die *cis*-Kopplung $J_{4,5} = 5.1$ Hz in **26** kleiner als die *trans*-Beziehung $J_{4,5} = 8.3$ in **27**. Pyrazolidin-Ringe besitzen genügend konformative Flexibilität, um die normalen Winkelbeziehungen zu stören, vor allem, wenn das System wie hier mit dicken Substituenten bestückt ist. Ausnahmen von der Regel $J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$ sind uns auch in anderen gesättigten 5-gliedrigen Ringen (Pyrrolidinen²⁵, Tetrahydrofuranen²⁶) begegnet.

Die diastereomeren Cycloaddukte **26** und **27** wurden mit Salzsäure/Dioxan in das 4-Methyl-2-pyrazolin **29** umgewandelt, dessen UV-Absorption mit der von **28** praktisch deckungsgleich ist. Im NMR-Spektrum liegt das Dublett des vinyllischen 3-H bei τ 3.07. Der τ -Wert der 4-Methylgruppe (τ 9.29) belegt ebenso wie die Dublett-Aufspaltung mit

²⁵ J. H. Hall und R. Huisgen, Chem. Commun. 1971, 1187.

²⁶ A. Dahmen, H. Hamberger, R. Huisgen und V. Markowski, Chem. Commun. 1971, 1192.

7.2 Hz die Konstitution **29** und sichert damit nochmals die Orientierung in den Propenylpropylether-Addukten.



Das in 91 proz. Ausbeute anfallende Addukt **32** des *cis*- β -Methoxystyrols zeigt im NMR-Spektrum das AX-System der Ringprotonen bei τ 4.72 und 5.62. Da Phenyl ebenso wie Ethersauerstoff das Proton am gleichen Ringkohlenstoffatom entschirmt, gründet sich darauf kein Nachweis der Orientierung. Für die Additionsrichtung gemäß **32** spricht das Singulett des 4-Phenyls bei τ 3.21. Die Hochfeldverschiebung, verglichen mit Toluol (τ 2.83), geht auf den benachbarten Spirofluoren-Rest zurück.

Die endgültige Bestätigung von **32** erbrachte die Behandlung mit Salzsäure in siedendem Dioxan, die zu 83 % das 4-Phenyl-2-pyrazolin **30** lieferte. Dessen UV-Absorption stimmt oberhalb von 250 nm wiederum praktisch überein mit der von **28** und **29**; wenn der Phenylrest nicht zur Vergrößerung des konjugierten Systems in **30** beiträgt, muß er sich in der gesättigten 4-Stellung befinden. Es handelt sich um das Stellungsisomere des 3-Phenyl-2-pyrazolins **8**; die Einbeziehung des Phenyls in das konjugierte System von **8** führt zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums um 84 nm nach längeren Wellen, verglichen mit **30**. Im NMR-Spektrum verbirgt sich der A-Teil des AX-Spektrums der Pyrazolin-Ringprotonen unter dem Multipllett der aromatischen Protonen; der B-Teil (4-H) findet sich bei $\tau = 5.12$ mit $J_{3,4} = 1.7$ Hz.

Die Methoxygruppe stabilisiert partiellen Carbonium-Charakter im Übergangszustand besser als der Phenylrest. Die überlegene Elektrophilie des Azomethin-imin-Kohlenstoffs erklärt alle in dieser Arbeit auftretenden Orientierungsphänomene; der olefinische Substituent, der am besten positive Ladung stabilisiert, wird in der 5-Stellung des Cycloaddukts ausgebracht.

Vinylacetat ergab 96 % des Addukts **33** einheitlicher Additionsrichtung. Das eben erwähnte Prinzip dirigiert den Acetoxyrest, der +M-Effekt entfalten kann, wieder in die 5-Stellung. Im NMR-Spektrum tritt das 5-H als Doppeldublett bei τ 3.43, also unter allen hier untersuchten Addukten bei tiefstem Feld, auf. Die Auflösung des ABX-Spektrums der Ringprotonen unter den weiter oben erwähnten Voraussetzungen wies den 4-H₂ chemische Verschiebungen von τ 6.74 und 7.16 zu, nicht sehr verschieden vom Styrol-Addukt **2**. Die Salzsäure-Behandlung von **33** lieferte das gleiche 2-Pyrazolin **28** wie das Butylvinylether-Addukt **25**, so die strukturelle Gemeinsamkeit betonend.

Es bedeutet keine Überraschung, daß 1-Pyrrolidino-1-cyclopenten von **1** in einer Richtung angelagert wird, welche die Aminofunktion in die 5-Stellung beordert. Im NMR-Spektrum von **34** bietet $\tau(3a\text{-H})$ die einzige für die Orientierung erhebliche Aussage. Das fast zum Triplet entartete Signal tritt bei τ 6.56, also ähnlich wie beim *trans*-Propenylpropylether-Addukt **27** (τ 6.91) auf.

Der Vergleich des Orientierungsverhaltens des Azomethin-amins **1** mit dem anderer 1,3-Dipole ist erst fruchtbar, wenn auch das Verhalten elektronen-anziehend substituierter olefinischer Dipolarophile besprochen wurde¹⁶⁾.

Wir stellen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unseren Dank für die Förderung des Forschungsprogramms ab. Herrn *H. Huber*, Frau *I. Wimmer*, Frau *N. Ott* und Fräulein *E. Grosche* nahmen die Spektren auf; Herr *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* besorgten die Mikroanalysen.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 aufgenommen, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21, oder mit dem Leitz-Gerät, Modell III. Für die UV-Spektren stand das registrierende Zeiss PMQ 20 zur Verfügung. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

C-(2,2'-Biphenylylen)-N^α-(4-chlorphenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (1) und Styrol

2'-(4-Chlorphenyl)-5'-phenylspiro[fluoren-9,3'-pyrazolidin]-1'-carbonitril (2): 486 mg (1.47 mmol) **1**⁷⁾ wurden mit 10 g (96 mmol) frisch dest. Styrol, mit etwas Hydrochinon stabilisiert, 13 h im 70°C-Bad erwärmt, wobei die orangerote Farbe auf Bläßgelb zurückging. Abziehen des überschüss. Styrols bei 60°C/15 Torr hinterließ eine hellgelbe Kristallmasse, die mit 2 ml Ethanol aufgeköcht und 4 h im Kühlschrank aufbewahrt wurde: 605 mg (95%) farbloses **2** mit Schmp. 178–179°C (Zers.). Dreimaliges Umkristallisieren aus Ethanol gab farblose Säulen mit Schmp. 183–184°C (Zers.).

IR (KBr): 2220 m (C≡N); 1495 st, 1596 m (aromat. Ringschwingungen); 1323, 1300 m (C–N); 734, 696, 743, 762 (C₆H₅- und Biph-Wagging); 812 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging). – UV (Dioxan, Abb. 1): λ_{max} (lg ε) = 255 (4.36), 236 (4.46), 228 (Schulter, 4.50), 213 nm (4.74). – NMR (CDCl₃): Abb. 2.

C₂₈H₂₀ClN₃ (433.9) Ber. C 77.50 H 4.65 N 9.68

Gef. C 77.57 H 4.91 N 9.58 Mol.-Masse 458 (kryoskop. in Benzol)

Hydrogenolyse mit Natrium in flüss. Ammoniak: 2.118 g (4.88 mmol) **2** in 400 ml flüss. Ammoniak wurden unter Stickstoff bei –33°C portionsweise mit 1.0 g (43 mmol) Natrium versetzt. Die ersten Anteile reagierten unter Rotfärbung, die später verschwand und der durch überschüss. Natrium verursachten Blaufärbung Platz machte, die 1.5 h bestehen blieb. Man fügte 5 g Ammoniumchlorid zu, ließ Ammoniak verdampfen und digerierte mit 200 ml Wasser und 300 ml Methylenchlorid. Die organische Phase wurde mit 4 N HCl sowie Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Solvens ging bei 125–160°C/0.001 Torr ein Öl über, das an einer Aluminiumoxid-Säule (2.4 cm Durchmesser, 1400 g, Akt.-St. I) aufgezogen wurde. Mit Petrolether (60–80°C) wurden zunächst Fraktionen (37 mg, 63 mg) eluiert, deren IR-Spektren auf teilweise Kernhydrierung wiesen. Dann folgten 350 mg, von denen nach geringem Vorlauf 330 mg bei 135 bis 155°C (Bad)/0.001 Torr übergingen (n_D²⁰ 1.6302) und kristallin erstarrten: 25% 9-Phenethylfluoren (**3**) mit Schmp. 28–29°C. Zur Analyse wurde nochmals bei 140°C/0.001 Torr destilliert (n_D²⁰ 1.6382) und aus Methanol zu farblosen Nadeln vom Schmp. 32–32.5°C umkristallisiert.

IR (Film): 3069, 3039 m (C–H, aromat.); 2925, 2860 (C–H, aliph.); 1496, 1602 m (aromat. Ringschwingungen); 1450 st; 739, 697, 765 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging, immer fallende Intensität).

C₂₁H₁₈ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 92.51 H 6.74

Weitere Elution der Al₂O₃-Säule mit Petrolether/Benzol (3:1) gab 446 mg, aus denen bei 154 bis 158°C/0.002 Torr ein blaßgelbes Öl (n_D²⁰ 1.4879) überging, das N-frei war und eine Carbonyl-Absorption bei 1723 cm⁻¹ aufwies. Die Struktur des vermutlichen Autoxidationsprodukts ist unbekannt; Gef. C 74.37, H 9.96.

Unabhängige Synthese des 9-Phenethylfluorens (3): Aus 3.32 g (20 mmol) Fluoren in 10 ml absol. Ether bereitete man mit 15.7 ml 1.27 M ether. Phenyllithium (20 mmol) unter Reinstickstoff

9-Fluorenyllithium. Man tropfte 4.25 g (23 mmol) 2-Phenylethylbromid in 20 ml Ether zu und kochte 2 h. Nach Hydrolyse und wiederholter Destillation gelangte man zu 3.52 g (65%) **3** als blaßgelbes Öl mit Sdp. 141 °C/0.001 Torr und n_D^{19} 1.6386, das beim Aufbewahren im Kühlschrank langsam zu farblosen Nadeln mit Schmp. 32–32.5 °C erstarrte. Mischprobe und IR-Vergleich dienten der Identifizierung mit dem aus **2** erhaltenen Präparat.

2'-(4-Chlorphenyl)-5'-phenylspiro[fluoren-9,9,3'-pyrazolidin]-1'-carboxamid (**4**): 1.088 g (2.51 mmol) **2** wurden in 15 ml Ethanol und 1 ml konz. Salzsäure (0.65 N HCl) 10 h rückfließend gekocht. Nach Erkalten saugte man 1.04 g (92%) blaßgelber Kristalle ab; aus 200 ml Ethanol kamen farblose Würfel mit Schmp. 222–223 °C (Zers.).

IR (KBr): 3420, 3180, 3250 (N–H); 1677 st (Amid I); 1573 m (Amid II); 1491 st, 1595 cm^{-1} schw (Aromatenbanden).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}$ (451.9) Ber. C 74.41 H 4.91 N 9.30 Gef. C 74.53 H 4.96 N 9.29

2'-(4-Chlorphenyl)-5'-phenylspiro[fluoren-9,9,3'-pyrazolidin]-1'-carbimidsäure-methylester (**5**): 1.01 g (2.32 mmol) **2** kochte man unter Stickstoff 6 h mit 25 ml 4.5proz. methanol. Kalilauge, verdünnt mit 150 ml Wasser und zog mit 75 ml Ether aus. Der Etherrückstand kam aus 15 ml Propanol in farblosen Nadeln mit Schmp. 102–103 °C (Zers.): 749 mg (69%) **5**.

IR (KBr): 3380 schw (N–H, breit); 1657 st (C=N); 1498 st, 1604 m (Aromatenbanden); 1338 (C–N); 1074 (C–O); 734, 753, 696, 812 cm^{-1} (aromat. CH-Wagging). – NMR (CDCl_3): τ = 4.17 (5'-H), 6.00 (s, OCH_3), 6.95 (m, 4'- H_2).

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}$ (466.0) Ber. C 74.75 H 5.19 N 9.02 Gef. C 75.33 H 5.88 N 8.54

Überführung von **5** in **4**: 140 mg (0.30 mmol) **5** in 10 ml Dioxan und 2 ml konz. Salzsäure erhitzte man 5 h auf 50–60 °C, brachte i. Vak. bei 30 °C zur Trockne und arbeitete mit 50 ml Methylchlorid und etwas 2 N NaOH auf. Aus 1 ml Ether kamen 101 mg (74%) mit Schmp. 218–219 °C (Zers.); Misch-Schmp., IR-Vergleich.

Saure Spaltung von **2**: 1.00 g (2.30 mmol) **2** wurden in 10 ml Eisessig und 15 ml 25proz. wäßr. Schwefelsäure 25 h rückfließend gekocht. Nach Erkalten arbeitete man mit Natriumcarbonat und Chloroform auf; der Rückstand der organischen Phase kam aus 50 ml Ethanol in hellgelben Nadeln mit Schmp. 207–215 °C (Zers.): 175 mg (19%) 1'-(4-Chlorphenyl)-3'-phenylspiro[fluoren-9,9,5'-[2]pyrazolin] (**8**); nach erneutem Umlösen farblos, Schmp. 222–223 °C (Zers.).

IR (KBr): 1495 st, 1592 st, 1575 schw (Aromatenbanden); 1314, 1295 m (C–N); 770, 753, 738, 820, 688 cm^{-1} (aromat. CH-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 357 (4.32), 308 (4.14), 270 nm (4.41). – NMR (CDCl_3): τ = 2.0–2.8 (m, 13 aromat. H von Biphenylylen und C_6H_5), 2.9–3.4 (AA'BB'-Spektrum von $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 6.18 (s, 4'- H_2).

$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{ClN}_2$ (406.9) Ber. C 79.69 H 4.71 N 6.89 Gef. C 79.68 H 4.90 N 6.64

Katalytische Hydrierung von **2**: a) 538 mg (1.24 mmol) **2** in 80 ml Essigester wurden mit 1 g Raney-Nickel 113 h bei Raumtemp. geschüttelt, wobei 210 ml (6.7 Moläquiv.) Wasserstoff aufgenommen wurden. Aus 30 ml Propanol kristallisierten 182 mg (36%) des 2-Pyrazolins **8** mit Schmp. 219–220 °C (Zers.), in Mischprobe und IR identisch mit obigem Präparat.

b) 1.09 g (2.51 mmol) **2** nahmen beim 47stdg. Schütteln mit 158 mg Palladiumschwarz in 50 ml Eisessig und 50 ml Essigester bei Raumtemp. 15.3 mmol Wasserstoff auf. Wie vorstehend gelangte man zu 266 mg (26%) **8** mit Schmp. 218–219 °C (Zers.), aus Ethanol. Der Mutterlaugen-Rückstand wurde an 280 g Aluminiumoxid (Akt.-St. I) chromatographiert und mit Leichtbenzin (80–110 °C) eluiert. Das hochvak.-dest. Öl (221 mg) zeigte im IR-Spektrum starke aliph. C–H-Valenzschwingungen und eine Carbonyl-Absorption bei 1715 cm^{-1} ; vermutlich liegen Autoxidationsprodukte von partiell kernhydrierten Anteilen vor.

c) 1.176 g (2.71 mmol) **2** wurden in 200 ml Ethanol mit 1.5 g Raney-Nickel bei 70°C unter Wasserstoff geschüttelt; Aufnahme 18 mmol in 7 h. Aus 10 ml Propanol kristallisierten 380 mg 2'-(4-Chlorphenyl)-1'-methyl-5'-phenylspiro[fluoren-9,3'-pyrazolidin] (**7**) in farblosen Prismen mit Schmp. 148–151°C (Zers.); aus der Mutterlauge weitere 96 mg **7**, zusammen 42%, und 25 mg (2%) **8**. Die mehrfach aus Benzol/Petrolether umgelöste Analysenprobe schmolz bei 154–155°C (Zers.).

IR (KBr): 2818 (NCH₃); 1490 st, 1595 m (Aromatenbanden); 1296 m (C–N); 746, 734, 758, 702, 829 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging).

C₂₈H₂₃ClN₂ (422.9) Ber. C 79.51 H 5.48 N 6.62 Gef. C 79.63 H 5.53 N 6.57

d) 2.03 g (4.7 mmol) **2** wurden in 400 ml absol. Ethanol mit 2 g Raney-Nickel und 200 at H₂ 10 h bei 160°C behandelt; beim Öffnen des Autoklaven Ammoniak-Geruch. Nach Abtrennen basischer Anteile mit halbkonz. Salzsäure gelangte man zu 1.73 g blaßgelbem Öl. Das Dominieren der aliph. CH-Streckschwingungen zeigte weitgehende Kernhydrierung an.

Reduktion von 2 mit Lithiumaluminiumhydrid: 1.00 g (2.30 mmol) **2** in 25 ml absol. Dioxan tropfte man der gerührten Suspension von 0.50 g LiAlH₄ in 70 ml absol. Ether zu. Nach 90 min Rückflußkochen setzte man Eiswasser zu, zog die wäbr. Phase mit Chloroform aus und befreite die vereinigten organischen Phasen vom Solvens. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt.-St. I, 1000 g) und Elution mit Petrolether/Tetrachlorkohlenstoff (1:1) gewann man 385 mg (41%) **8** in farblosen Nadeln, Schmp. 222–223°C (Zers.) aus Propanol.

Nicht-konjugierte offenkettige Alkene

2'-(4-Chlorphenyl)-spiro[fluoren-9,3'-pyrazolidin]-1'-carbonitrile

5'-Butyl- (**11**): 1.00 g (3.03 mmol) **1** wurden in 5 ml *l*-Hexen und 5 ml Benzol unter N₂ 5 d rückflußgekocht. Nach Einengen i. Vak. und Aufnehmen in Methylenchlorid/Methanol kristallisierten 996 mg farblose Nadeln mit Schmp. 122–123°C, aus dem Filtrat weitere 144 mg mit Schmp. 118–120°C, zusammen 91%. Aus Methanol Schmp. 122–123.5°C.

IR (KBr): 2210 m (C≡N); 1490 st, 1595 m (Aromatenbanden); 821 (C₆H₄-Wagging); 736, 746, 766 cm⁻¹ (Biph-CH-Wagging). – NMR (CDCl₃): τ = 2.2–3.3 (m, 8 Biph-H), 3.75 (mc, AA'BB' von C₆H₄Cl), 5.7–6.3 (m, 5'-H), 7.36 und 7.43 (AB-Teil eines ABX-Spektrums für 4'-H_B und 4'-H_A, J_{4A,4B} = -12.5 Hz, J_{4A,5} = 6.1 Hz, J_{4B,5} = 9.9 Hz), 7.7–8.8 (m, schlecht aufgelöst, 2CH₂), 9.04 (mc, CH₃). Die AB-Signale des ABX-Spektrums überlagern sich teilweise und wurden nach Lit.¹⁹⁾ aufgelöst.

C₂₆H₂₄ClN₃ (413.9) Ber. C 75.44 H 5.84 N 10.15 Gef. C 75.39 H 5.92 N 10.04

5'-Pentyl- (**12**): 504 mg (1.53 mmol) **1** wurden mit 2 ml (14 mmol) *l*-Hepten und 1 ml Chlorbenzol 3 d auf 80°C erhitzt und bis 40°C/15 Torr eingengt. Aus 10 ml Ethanol kamen bei 5°C 551 mg (84%) farblose Prismen, Schmp. 119–120°C.

C₂₇H₂₆ClN₃ (428.0) Ber. C 75.77 H 6.12 N 9.82 Gef. C 76.06 H 6.05 N 9.74

5'-(8-Ethoxycarboxyloctyl)- (**13**): Aus 1.47 mmol **1** und 5 mmol 10-Undecensäure-ethylester in 1 ml Chlorbenzol in 55 h bei 80°C. Der braune Rückstand nach Einengen i. Vak. lieferte aus Ethanol 596 mg (75%) farblose Säulen, Schmp. 73–74°C. – IR (KBr): 2200 (C≡N); 1730 (C=O); 1180 cm⁻¹ (C–O).

C₃₃H₃₆ClN₃O₂ (542.1) Ber. C 73.11 H 6.69 N 7.75 Gef. C 73.43 H 6.77 N 7.54

1'-(4-Chlorphenyl)-3a',4'-dihydro-3'H,6'H-spiro[fluoren-9,2'(1'H)-pyrazolo[2,3-c]oxazol]-6'-imin (**14**): 3.045 g (9.23 mmol) **1** und 15 ml Allylalkohol, mit Hydrochinon stabilisiert, gaben in 60 h bei 70°C eine schwarze Lösung, die bei 30°C/12 Torr zur Trockne gebracht wurde. Aus 25 ml Ethanol kristallisierten in 2 d 895 mg (25%) farblose Spieße, Schmp. 228–229°C (Zers.).

IR (KBr): 3400, 3325 m (N–H); 1680 st (C=N); 1490 st, 1595 m (Aromatenbanden); 1075 (C–O); 822 (C₆H₄-Wagging); 740, 732, 747, 757 cm⁻¹ (Biph-CH-Wagging). – NMR (CDCl₃): τ = 2.1–3.2 (m, 8 Biph-H), 3.2–3.9 (m, C₆H₄Cl), 5.2–5.8 (m, 3a'-H und 4'-H₂), 7.33 und 7.53 (AB-Teil eines ABX-Spektrums¹⁹), 3'-H₂, J_{3A,3B} = -12.0 Hz, J_{3A,3a} = 10.5 Hz, J_{3B,3a} = 5.3 Hz).

C₂₃H₁₈ClN₃O (387.9) Ber. C 71.22 H 4.68 N 10.83 Gef. C 71.38 H 4.76 N 10.53

Cycloalkene als Dipolarophile

2-(4-Chlorphenyl)-1,3a,4,5,6,6a-hexahydrospiro[cyclopenta[c]pyrazol-3(2H),9'-fluoren]-1-carbonitril (15): 487 mg (1.48 mmol) **1** erhitzte man mit 775 mg (11.4 mmol) Cyclopenten und 2 ml Chlorbenzol im Einschlußrohr unter N₂ 4 d auf 85°C. Nach Einengen bis 60°C/15 Torr kristallisierte der Rückstand langsam. Aus 50 ml Leichtbenzin (80–110°C) kamen 525 mg (89%) derbe Spieße, Schmp. 147–148°C (Zers.) aus Propanol. – IR (KBr): 2210 cm⁻¹ (C≡N).

C₂₅H₂₀ClN₃ (397.9) Ber. C 75.46 H 5.07 N 10.56 Gef. C 75.66 H 5.18 N 10.63

2'-(4-Chlorphenyl)-1',2',3a',4',5',7a'-hexahydrospiro[fluoren-9,3'-[3H]indazol]-1'-carbonitril(16): 986 mg (2.99 mmol) **1** und 1.65 g (20.6 mmol) frisch dest. 1,3-Cyclohexadien in 3 ml Benzol wurden 4 d unter N₂ im 70°C-Bad erwärmt. Aus Methylchlorid/Methanol erhielt man 1.138 g (93%) farbloses **16** mit Schmp. 180–181°C. Die farblosen Nadelchen der Analysenprobe schmolzen bei 182–183°C (Methanol).

IR (KBr): 2210 m (C≡N); 1638 schw (C=C); 1493 st, 1596 m (Aromatenschwingungen); 820, stark gegliedert (C₆H₄-Wagging); 743 cm⁻¹ (Biph-CH-Wagging). – NMR (CDCl₃): τ = 2.1–3.0 (m, 8 Biph-H), 3.0–3.8 (AA'BB', C₆H₄Cl), 3.9–4.5 (m, Vinyl-H, schlecht aufgelöst wegen geringer Löslichkeit), 4.9–6.5 (m, 7a'-H und 5'-H₂).

C₂₆H₂₀ClN₃ (409.9) Ber. C 76.18 H 4.92 N 10.25 Gef. C 76.14 H 5.04 N 10.54

2'-(4-Chlorphenyl)-1',2',3a',4',5',6',7',7a'-octahydrospiro[fluoren-9,3'-[3H-4,7]methanoindazol]-1'-carbonitril (17): 500 mg (1.52 mmol) **1** wurden mit 10 g Norbornen 10 h gekocht. Der Eindampfrückstand kristallisierte aus 5 ml Ether: 605 mg (94%), farblose Nadeln mit Schmp. 188–189°C (Ethanol). IR (KBr): 2210 cm⁻¹ (C≡N).

C₂₇H₂₂ClN₃ (423.9) Ber. C 76.49 H 5.23 N 9.91 Gef. C 76.45 H 5.26 N 9.82

2'-(4-Chlorphenyl)-1',2',3a',4',7',7a'-hexahydrospiro[fluoren-9,3'-[3H-4,7]methanoindazol]-1'-carbonitril (18): In 15 ml Chlorbenzol erwärmte man 987 mg (2.99 mmol) **1** und 5.0 ml (44 mmol) Norbornadien 25 h unter N₂ auf 70°C. Aus 5 ml Ether kamen 1.201 g (95%) mit Schmp. 184–186°C (Zers.); umgelöst aus Ethanol, schmolzen die farblosen Nadeln bei 186–187°C (Zers.).

IR (KBr): 2218 (C≡N); 1495 st, 1590 schw (Ringschwingungen); 831 (C₆H₄-Wagging); 759, 740 cm⁻¹ (Biph-CH-Wagging). – NMR (CDCl₃): Abb. 3.

C₂₇H₂₀ClN₃ (421.9) Ber. C 76.86 H 4.78 N 9.96 Gef. C 76.72 H 4.93 N 9.60

2'-(4-Chlorphenyl)-1',3a',4',4a',7',7a',8',8a'-octahydrospiro[fluoren-9,3'(2'H)-[4,8]methanocyclopenta[ff]indazol]-1'-carbonitril (19): 500 mg (1.52 mmol) **1** setzten sich mit 10 ml endo-Dicyclopentadien in 12 h bei 80°C um. Der Rückstand der hellbraunen Lösung kristallisierte aus 30 ml Ethanol und 5 ml Benzol: 398 mg (57%) farblose Nadeln vom Schmp. 215–217°C (Zers.); Analysenpräparat Schmp. 216–218°C (Zers.). Die Doppelbindung kann sich auch in 6,7-Stellung befinden.

IR (KBr): 2210 (C≡N); 1489 st, 1598 s schw (Aromatenbanden); 1640 s schw (C=C?); 815 (C₆H₄-Wagging); 740, 749 cm⁻¹ (Biph-CH-Wagging). – NMR (CDCl₃): τ = 2.2–3.0 (m, 8 Biph-H), 3.1–3.7 (AA'BB', C₆H₄Cl), 4.2–5.0 (2 gegliederte m, 2 Vinyl-H), 5.70 (d, 8a'-H, J_{3a,8a} = 6.8 Hz), 6.83 (mc, 8 H), Rest schlecht aufgelöst.

C₃₀H₂₄ClN₃ (462.0) Ber. C 77.99 H 5.24 N 9.10 Gef. C 77.85 H 5.21 N 9.07

8-(4-Chlorphenyl)-6b,7,8,9a-tetrahydrospiro[9H-acenaphtho[1,2-c]pyrazol-9,9'-fluoren]-7-carbonitril (**24**)²⁷⁾: Aus 1.0 mmol **1** und 7 mmol Acenaphthylen in 0.4 ml Chlorbenzol gelangte man in 4 d bei 70 °C zu 259 mg (54 %) beigefarbenen Nadeln mit Schmp. 184.5 – 185 °C (Zers.), aus Ethanol.

C₃₂H₂₀ClN₃ (481.0) Ber. C 79.91 H 4.19 N 8.74 Gef. C 79.38 H 4.00 N 8.99

Spirofluoren-9,3'-pyrazolidin]-1'-carbonitrile aus Arylethylenen

2'-(4-Nitrophenyl)-5'-phenyl- (**21**): 500 mg (1.47 mmol) **20**⁷⁾ und 3.0 ml (27 mmol) Styrol in 5 ml Chlorbenzol gaben in 24 h bei 80 °C eine klare gelbe Lösung, deren Rückstand aus Ethanol kristallisierte: 581 mg (90 %) gelbe Nadeln, Schmp. 164 – 165 °C (Zers.).

IR (KBr): 2214 (C≡N); 1597 st (Aromatenbande); 1322, 1504 st (NO₂); 835 m (C₆H₄-Wagging); 744, 733, 765, 707, 693 cm⁻¹ (C₆H₅- und Biph-Wagging).

C₂₈H₂₀N₄O₂ (444.5) Ber. C 75.66 H 4.54 N 12.61 Gef. C 75.84 H 4.57 N 12.77

2'-(4-Chlorphenyl)-5'-(4-methoxyphenyl)- (**22**)²⁷⁾: 1.0 mmol **1** und 0.5 ml 4-Methoxystyrol, 45 h 70 °C, 361 mg (78 %) farblose Stäbchen mit Schmp. 183 – 184 °C (Zers.) aus Ethanol.

C₂₉H₂₂ClN₃O (463.9) Ber. N 9.06 Gef. N 9.26

2'-(4-Chlorphenyl)-5'-(4-nitrophenyl)- (**23**)²⁷⁾: Schmp. 209 – 210 °C (Zers.), 47 %, aus Ethanol.

C₂₈H₁₉ClN₄O₂ (478.9) Ber. N 11.70 Gef. N 11.23

Enolether, Vinylacetat und Enamin als Dipolarophile

5'-Butoxy-2'-(4-chlorphenyl)-spirofluoren-9,3'-pyrazolidin]-1'-carbonitril (**25**): 1.99 g (6.03 mmol) **1** und 4.0 g (40 mmol) Butylvinylether, mit Hydrochinon stabilisiert, wurden in 15 ml Benzol 15 h im 70 °C-Bad erwärmt. Nach Einengen i. Vak. kristallisierte man aus Methylenchlorid/Methanol um zu 2.534 g (98 %) mit Schmp. 147 – 148 °C; Rein-Schmp. 148 – 149 °C.

IR (KBr): 2212 (C≡N); 1492 st, 1600 m (Aromatenbanden); 1116, 1072 (C–O); 817 (C₆H₄-Wagging); 740, 766, 749, 709 cm⁻¹ (Biph-Wagging). – NMR (CDCl₃): τ = 2.3 – 3.1 (m, 8 Biph-H), 3.2 – 3.9 (AA'BB' von C₆H₄Cl), 4.70 (dd, 5'-H, J_{4A,5} = 1.1 Hz, J_{4B,5} = 5.4 Hz), 5.75 – 6.6 (m, OCH₂, diastereotop), 6.92 und 7.23 (2 dd des AB-Teils von ABX¹⁹⁾, 4'-H_B und 4'-H_A, J_{4A,4B} = –13.8 Hz), 8.1 – 8.9 (m, 2CH₂), 9.04 (mc, CH₃).

C₂₆H₂₄ClN₃O (429.9) Ber. C 72.63 H 5.63 N 9.78 Gef. C 72.71 H 5.74 N 10.04

Säurebehandlung von **25**: 1.49 g (3.46 mmol) **25** wurden in 50 ml Dioxan und 1.5 ml 5 N HCl gekocht, wobei nach 2 min Gelbfärbung auftrat und nach 15 min die Kristallabscheidung begann. Als nach 45 min die Gasentwicklung zum Stillstand kam, wurde bei 40 °C/12 Torr auf 10 ml eingeeht, mit 80 ml Wasser versetzt und mit 4 mal 15 ml Methylenchlorid ausgezogen; 742 mg **28** mit Schmp. 246 – 247 °C blieben ungelöst. Aus dem Rückstand der organischen Phase gewann man mit 15 ml Ether weitere 257 mg, zusammen 87 % 1'-(4-Chlorphenyl)-spirofluoren-9,5'-[2]-pyrazolin (**28**). Aus Essigester blaßgelbe derbe Nadeln mit Schmp. 248 – 249 °C.

IR (KBr): keine C=N, wie häufig in 2-Pyrazolinen; 1494 st, 1598 st, 1576 m (Aromatenbanden); 850 (vinyl. CH-Wagging); 828 (C₆H₄-Wagging); 761, 736 cm⁻¹ (Biph-CH-Wagging). – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 283 Schulter (4.38), 273 nm (4.41).

C₂₁H₁₅ClN₂ (330.8) Ber. C 76.24 H 4.57 N 8.47

Gef. C 76.62 H 4.81 N 8.50 Mol.-Masse 332 (osmometr. in Benzol)

2'-(4-Chlorphenyl)-4'-methyl-5'-propoxyspirofluoren-9,3'-pyrazolidin]-1'-carbonitril

a) *cis*-Isomeres **26**: 1.50 g (4.55 mmol) **1** und 682 mg (6.8 mmol) *cis*-Propenylpropylether²⁸⁾ (laut NMR 96 % *cis* + 4 % *trans*) wurden in 5 ml Benzol 7 d unter N₂ auf 80 °C erwärmt. Man brachte

²⁷⁾ Versuche von Dr. A. S. Kende, Univ. München 1961/62.

²⁸⁾ R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Binsch, Chem. Ber. **102**, 3460 (1969).

bis 100°C/20 Torr zur Trockne und gewann aus Methanol in zwei Fraktionen 1.796 g (92%) mit Schmp. 137–138.5°C; Rein-Schmp. 138–139.5°C. Gelegentlich trat eine zweite Kristallmodifikation mit Schmp. 122–123.5°C auf. Der Mutterlaugen-Rückstand ließ im NMR-Spektrum keine andere Verbindung als **26** erkennen.

IR (KBr): 2212 (C≡N); 1490 st, 1597 m (Aromatenbanden); 1095, 1168 (C–O); 822 (C₆H₄-Wagging); 750, 761 cm⁻¹ (Biph-CH-Wagging). – NMR (CDCl₃): τ = 2.1–3.0 (m, 8 Biph-H), 3.0–3.8 (AA'BB' des C₆H₄Cl), 4.83 (d, 5'-H, J_{4,5} = 5.1 Hz), 5.7–6.4 (m, OCH₂), 6.66 (dq, J = 7.1 und 5.1 Hz, 4'-H), 8.29 (Sextuplett, J = 6.8 Hz, C–CH₂–C), 9.02 (t, J = 6.8 Hz, term. CH₃), 9.49 (d, J = 7.1 Hz, 4'-CH₃).

C₂₆H₂₄ClN₃O (429.9) Ber. C 72.63 H 5.63 N 9.78

26: Gef. C 72.61 H 5.77 N 9.60

27: Gef. C 72.54 H 5.64 N 9.81

b) *trans*-Isomeres **27**: Analog setzte man 1.50 g (4.55 mmol) **1** mit 682 mg (6.8 mmol) *trans*-Propenylpropylether²⁸⁾ (96% *trans* + 4% *cis*) in 5 ml Benzol unter N₂ 20 d bei 80°C um. Aufarbeitung wie oben gab aus Methanol 1.388 g (71%) mit Schmp. 129–130°C; nach mehrfachem Umlösen aus dem gleichen Solvens schmolzen die farblosen derben Säulen bei 130–131°C, Misch-Schmp. mit **26** 110–127°C. Im NMR-Spektrum des Mutterlaugen-Anteils sind zwei Signale des *cis*-Isomeren **26** erkennbar, geschätzter Gehalt 5–9%.

IR (KBr): 2215 (C≡N), 1492 st, 1600 m (Ringschwingungen); 1095, 1122 cm⁻¹ (C–O). – NMR (CDCl₃): τ = 4.91 (d, 5'-H, J_{4,5} = 8.3 Hz), 6.91 (dq, J = 8.3 und 7.0 Hz, 4'-H, scheinbares Sextuplett wegen Überlappung), 8.24 (Sextuplett, J = 6.8 Hz, C–CH₂–C), 8.97 (t, term. CH₃), 9.45 (d, J = 7.0 Hz, 4'-CH₃). Der hochfeld-verschiebende Einfluß des *cis*-vic.-Methyls auf τ(5'-H) von **27** ist größer (0.21 ppm) als der von *trans*-vic.-Methyl in **26** (0.13 ppm) im Einklang mit 2-Pyrazolin-Spektren¹²⁾. Das 4'-H (τ 6.91) wird in **27** vom *cis*-vic.-Propoxy-Rest weniger stark tieffeld-verschoben als vom *trans*-vic. in **26** (τ 6.66).

Überführung in 1'-(4-Chlorphenyl)-4'-methylspiro[fluoren-9,5'-[2]pyrazolin] (**29**): a) 404 mg (0.94 mmol) **26** kochte man 30 min in 30 ml Dioxan und 1.5 ml 5 N HCl, engte ein und schüttelte mit 25 ml Wasser und 2mal 15 ml Chloroform aus. Der Rückstand der Chloroformphase gab aus Methanol in zwei Fraktionen 238 mg (74%) vom Schmp. 148–149°C; 26 mg blaßgelber Tafeln, Schmp. 136–139°C, wurden nicht identifiziert. Aus Methanol umgelöst, schmolzen die blaßgelben Nadeln von **29** bei 151–151.5°C.

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 280 Inflexion (4.42), 272 (4.47), 237 nm (4.26). – NMR (CDCl₃): τ = 2.15–3.0 (m, 8 Biph-H), 3.07 (d, J_{3,4} = 1.4 Hz, 3'-H); dieses Signal fällt mit dem linken Ast des AA'BB'-Spektrums von C₆H₄Cl bei 3.0–3.6 zusammen; 6.23 (dq, J = 7.2 und 1.4 Hz, 4'-H), 9.29 (d, J = 7.2 Hz, 4'-CH₃).

C₂₂H₁₇ClN₂ (344.8) Ber. C 76.62 H 4.97 N 8.12 Gef. C 76.53 H 5.04 N 8.25

b) Die Säurebehandlung von **27** vollzog sich gleichartig und erbrachte 46% **29** mit Schmp. 148–150°C; in der Mischprobe identisch mit dem aus **26** bereiteten Präparat.

2'-(4-Chlorphenyl)-5'-methoxy-4'-phenylspiro[fluoren-9,3'-pyrazolidin]-1'-carbonitril (**32**): 2.00 g (6.06 mmol) **1** lösten sich beim 30stdg. Erwärmen in 10 g (74 mmol) *cis*-β-Methoxystyrol²⁹⁾ und 40 ml Benzol auf 70°C unter N₂, wobei die Farbe nach Blaußbraun umschlug. Der kristalline Eindampfrückstand (bis 75°C/2 Torr) wurde aus Methylchlorid/Methanol umgelöst zu 2.546 g (91%) farbloser Säulen, Schmp. 214–215.5°C.

IR (KBr): 2210 (C≡N); 1492 st, 1594 m (Aromatenschwingungen); 1146 (C–O); 827 (C₆H₄-Wagging); 745, 695 cm⁻¹ (C₆H₅- und Biph-Wagging). – NMR (CDCl₃): 3-Biphenylylen und 4-

²⁹⁾ C. Moureu, Bull. Soc. Chim. Fr. [3] 31, 527 (1904); R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, Chem. Ber. 102, 3405 (1969).

Phenyl lösten eine wechselseitige Hochfeld-Verschiebung aus. Die Biphenylylen-H wandern in den Bereich des AA'BB'-Spektrums des $\text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ein. $\tau = 2.1 - 3.4$ (m, 8 Biph-H), 2.95–3.8 (m, C_6H_4 , Äste zentriert um 3.01 und 3.67), 3.21 (s, C_6H_5), 4.72 und 5.62 (AX-Spektrum mit $J_{4,5} = 4.5$ Hz, 5'-H und 4'-H), 6.21 (s, CH_3O).

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}$ (464.0) Ber. C 75.07 H 4.78 N 9.06 Gef. C 74.78 H 5.10 N 8.89

Säurebehandlung von 32: 991 mg (2.14 mmol) **32** lösten sich in 25 ml siedendem Dioxan und 1.5 ml 5 N HCl in 5 min unter Gelbfärbung. Nach 45 min war die Gasentbindung abgeschlossen; man engte ein und arbeitete mit Chloroform/Natronlauge auf. Aus Propanol kamen 723 mg (83%) farblose Nadelbüschel des 1'-(4-Chlorphenyl)-4'-phenylspiro[fluoren-9,5'-[2]pyrazolins] (**30**), Schmp. 138.5–140°C.

UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 283 Inflexion (4.40), 273 nm (4.43), nahezu übereinstimmend mit **28**. – NMR (CDCl_3): Auch hier schieben sich unter dem Einfluß des 4-Phenyls die Biphenylylen-Protonen in den Bereich des $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-AA'BB'}$ -Spektrums. $\tau = 2.2 - 3.6$ (m, 17 arom. H und 3'-H), 5.12 (d, $J_{3,4} = 1.7$ Hz, 4'-H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{ClN}_2$ (406.9) Ber. C 79.69 H 4.71 N 6.89 Gef. C 79.58 H 4.81 N 6.74

5'-Acetoxy-2'-(4-chlorphenyl)-spiro[fluoren-9,3'-pyrazolidin]-1'-carbonitril (**33**): Aus 1.072 g (3.25 mmol) **1** und 5.0 g (58 mmol) Vinylacetat (mit Hydrochinon stabilisiert) in 30 ml Benzol entstand in 30 h bei 70°C eine blaßrote Lösung, die bis 40°C/12 Torr eingengt wurde. Man digerierte mit 5 ml eiskaltem Ethanol, saugte ab und kristallisierte aus 125 ml Propanol um: 1.296 g (96%) farblose Blättchen, Schmp. 210–211°C (Zers.).

IR (KBr): 2229 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1758 st ($\text{C}=\text{O}$); 1494 st, 1597 m (Aromatenbanden); 1064, 1210 st ($\text{C}-\text{O}$); 828 (C_6H_4 -Wagging); 736, 750, 764 cm^{-1} (Biph-CH-Wagging). – NMR (CDCl_3): $\tau = 2.2 - 3.3$ (m, 8 Biph-H), 3.43 (dd, $J_{\text{AA},5} = 1.6$ Hz, $J_{\text{AB},5} = 6.0$ Hz, 5'-H), 3.18 und 3.73 (2 mc des AA'BB' von $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 6.74 und 7.16 (2 dd, AB-Teil des ABX¹⁹), $J_{4\text{A},4\text{B}} = -14.0$ Hz, 4'-H₂), 7.75 (s, CH_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_2$ (415.9) Ber. C 69.31 H 4.36 N 10.10 Gef. C 69.37 H 4.48 N 9.95

Säurebehandlung von 33: 96 mg **33** wurden in 3 ml Dioxan mit 3 Tropfen konz. Salzsäure 10 min gekocht. Einengen i. Vak. und Aufarbeitung mit Wasser/Chloroform gab 40 mg **28** vom Schmp. 240–243°C, in Mischprobe und IR-Vergleich identisch mit dem aus **25** erhaltenen Präparat.

2-(4-Chlorphenyl)-5-pyrrolidino-1,3a,4,5,6,6a-hexahydrospiro[cyclopenta[c]pyrazol-3(2H),9'-fluoren]-1-carbonitril (**34**): 1.00 g (3.03 mmol) **1** und 2.70 g (20 mmol) 1-Pyrrolidino-1-cyclopenten in 5 ml Benzol wurden im Einschlußrohr unter N_2 40 h auf 70°C erwärmt, wobei schon nach wenigen min Dunkelfärbung auftrat. Das schwerlösliche Addukt schied sich in hellbraunen Nadeln ab: 606 mg (43%) mit Schmp. 155–155.5°C (Zers.). Der teerige Mutterlaugen-Rückstand lieferte keine weiteren Kristalle. Umlösen von **34** aus Benzol/Cyclohexan (1:1) erbrachte beigefarbene Blättchen, die bei 156–156.5°C (Zers.) schmolzen.

IR (KBr): 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1490 st, 1598 m (Aromatenbanden); 816 st (C_6H_4 -Wagging), 750 cm^{-1} st (Biph-CH-Wagging). – NMR (CDCl_3): $\tau = 2.05 - 2.95$ (m, 8 Biph-H), 3.12 und 3.60 (2 mc, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 6.56 (t, verbreitert, $J = 7.0$ Hz, 3a-H), 6.83–7.27 (s, breit, 4 H, $\text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2$), 7.3–8.9 (m, schlecht gegliedert, 10 aliph. H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{ClN}_4$ (467.0) Ber. C 74.58 H 5.83 N 12.00 Gef. C 74.75 H 5.93 N 11.73

[201/76]