

## Darstellung und Reaktionen von Verbindungen mit 5,6-Diazalumibullvalen-Gerüst

Rainer Askani <sup>\*)</sup>\*, Theophil Hornykiewytsch <sup>\*)</sup>, Werner Schwertfeger <sup>\*)</sup> und Martin Jansen <sup>\*\*)</sup>

Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14-Chemie der Universität Gießen <sup>\*)</sup>,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, und

Institut für Anorganische Chemie des Fachbereichs 14-Chemie der Universität Gießen <sup>\*\*)</sup>

Eingegangen am 10. Oktober 1979

Die 9,10-Diazasnoutan-Derivate **3a** und **16** lassen sich mit Säuren zu den 5,6-Diazalumibullvalen-Derivaten **4a** und **17** umlagern. – Für die Darstellung des methyl-substituierten Diazasnoutan-Derivats **16** wird ein neuer Weg beschrieben, und es werden dessen Vorteile gegenüber einem alternativen Verfahren, das die Bromierung von Methylcyclooctatetraen beinhaltet, diskutiert. – Das thermische Verhalten der aus **4a** zugänglichen Azoverbindungen **23–26** wird untersucht. – Die Position des Sauerstoffs in verschiedenen Azoxyverbindungen mit 5,6-Diazalumibullvalen-Gerüst läßt sich kernresonanzspektroskopisch nicht einwandfrei festlegen und wird über die Röntgenstrukturanalyse von **37** ermittelt.

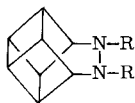
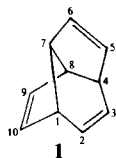
### Synthesis and Reactions of Compounds of the 5,6-Diazalumibullvalene Series

The 9,10-diazasnoutane derivatives **3a** and **16** can be rearranged to the 5,6-diazalumibullvalene derivatives **4a** and **17** on treatment with acids. – The methyl-substituted diazasnoutane **16** is prepared by a new route. This compares favourably with an alternative procedure involving the bromination of methylcyclooctatetraene as a key step. – The thermal behaviour of the azo compounds **23–26** – prepared from **4a** – is investigated. – Some azoxy compounds of the 5,6-diazalumibullvalene series have been synthesized. The location of the oxygen atom can not be deduced from NMR spectroscopy and has been established by an X-ray analysis of **37**.

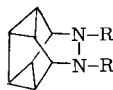
Die Denitrogenierung polycyclischer Azoverbindungen bietet sich vielfach als die Methode der Wahl zur Darstellung gespannter Alicyclen an<sup>1)</sup>. Daneben werden diese Verbindungen auch für mechanistische Studien verwendet, wobei besonders interessiert, unter welchen strukturellen Voraussetzungen die Stickstoffeliminierung einstufig oder mehrstufig erfolgt<sup>2)</sup>. Aus der Reihe der unsubstituierten Diazapolycyclodecan-Derivate mit einer Azogruppierung sind bisher mehrere tricyclische<sup>3–6)</sup>, tetracyclische<sup>6,7)</sup> wie auch pentacyclische<sup>3,8–11)</sup> Vertreter beschrieben. Während mit dem Diazatriquinacen-Gerüst<sup>12,13)</sup> sowie mit dem Lumibullvalen-Gerüst **1** und Stickstoff in 2- und 3-Position<sup>12,14)</sup> bis heute nur substituierte Verbindungen bekannt sind, konnten wir vor einiger Zeit über die Synthese des 5,6-Diazalumibullvalens kurz berichten<sup>15)</sup>. In Fortsetzung dieser Arbeiten werden hier Darstellung und Reaktionen weiterer Derivate dieses Systems mitgeteilt.

### A. Umlagerung des Diazasnoutan-dicarbonsäureesters **3a**

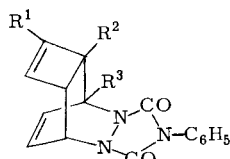
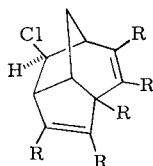
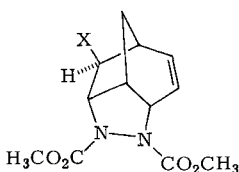
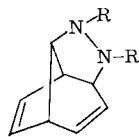
Bei der mit Silber-Ionen katalysierten Umlagerung des Basketanderivates **2a** zum Snoutan **3a** beobachteten wir bei längerer Reaktionsdauer (ca. 1 Woche, 60°C) und bei



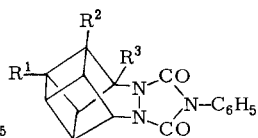
**a:** R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>



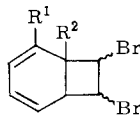
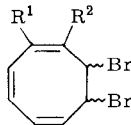
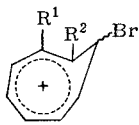
**b:**  $\begin{matrix} R \\ | \\ R \end{matrix} = \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{N-C}_6\text{H}_5$



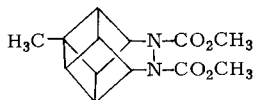
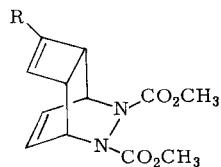
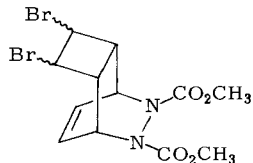
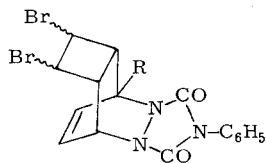
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>a</b>	H	CH <sub>3</sub>	H
<b>b</b>	H	H	CH <sub>3</sub>



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>d</b>	Br	H	H



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	H	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H
<b>c</b>	H	H



Verwendung von feuchtem Reagenz (Silbertetrafluoroborat in Chloroform) neben **3a** gelegentlich die Bildung einer weiteren Substanz. Da der Verdacht auf eine säurekatalysierte Reaktion vorlag, wurde das Verhalten der Verbindungen **2a** und **3a** gegenüber Säuren untersucht. Während **2a** in Gegenwart starker Protonen- wie auch Lewis-

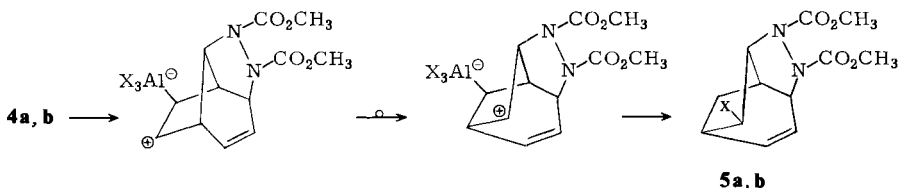
Säuren bei Temperaturen unter 100°C stabil ist, wird **3a** bei Raumtemperatur sowohl mit Trifluoressigsäure als auch mit Bortrifluorid-etherat in sehr guten Ausbeuten in das Diazalumibullvalen-Derivat **4a** umgelagert. Unter diesen Bedingungen bleibt das Urazolderivat **3b** unverändert. Nach Temperaturerhöhung auf ca. 120°C in Trifluoressigsäure im Glasautoklaven treten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben den Signalen von **3b** zwar neue Signale auf, welche einem Umlagerungsprodukt **4b** zukommen, jedoch mißlangen Versuche, diese Substanz abzutrennen.

Die Konstitution von **4a** wird sowohl durch dessen spektroskopische Daten als auch durch die Umwandlung in **26** (siehe Teil D), das identisch mit einer auf unabhängigem Wege hergestellten Verbindung dieser Konstitution war<sup>16)</sup>, belegt. Zusätzlich beweisend ist die Überführung von **4a** in die Azoxyverbindung **37**, deren Röntgenstrukturanalyse vorliegt (siehe Teil E). Da bei Reaktionen, wie sie zur Darstellung dieser Azoxyverbindung aus **4a** angewendet werden, bisher noch keine Umlagerungen beobachtet wurden, hat man auch bei **4a** das für die Azoxyverbindung ermittelte polycyclische Skelett anzunehmen.

Mit Aluminiumtrichlorid reagiert das Diazasnoutan **3a** in Tetrachlorkohlenstoff beim Kochen unter Rückfluß in 86proz. Ausbeute zu einem chlorhaltigen Produkt. Hierbei dürfte als Zwischenprodukt **4a** auftreten, da dieses unter obigen Bedingungen dieselbe Verbindung liefert. Aufgrund der NMR-Daten läßt sich dieser Substanz die Konstitution **5a** zuordnen. Die Stellung des Chlors ergibt sich aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, wo der zum Chlor geminale Wasserstoff als nur gering verbreitertes Singulett erscheint<sup>17)</sup>. Modellbetrachtungen zeigen, daß dies nur für die *endo*-Stellung des Wasserstoffs zu erwarten ist. Bei *exo*-Lage sollten, auch unter Berücksichtigung einer durch die Elektronegativität des benachbarten Chlors bedingten Abnahme der Kopplungskonstanten und Verschiebung der *Karplus-Conroy*-Kurven, von Null wesentlich abweichende Kopplungskonstanten zu den benachbarten Brückenkopfprotonen auftreten. So wird auch für den zum Chlor geminalen Wasserstoff in den Verbindungen **6a, b** nur ein verbreitertes Singulett beobachtet<sup>18,19)</sup>.

Verwendet man Aluminiumtribromid in Bromoform zur Umlagerung von **3a**, so kann man neben nicht identifizierbarem Material die Bromverbindung **5b** nur in ca. 5proz. Ausbeute isolieren. Die Bildung von **5a, b** läßt sich entsprechend dem Schema I erklären.

Schema I



## B. Darstellung von Methyl diazabasketan-Derivaten

Zur Stützung des früher vorgeschlagenen Mechanismus<sup>15)</sup> (siehe Teil C) für die Umlagerung des Snoutan- in das Lumibullvalen-System benötigten wir methylsubstituierte Diazabasketan-Derivate. Wir griffen zunächst auf eine Arbeit von *Paquette* zurück, in welcher das Urazolderivat **7a** beschrieben ist<sup>20)</sup>.

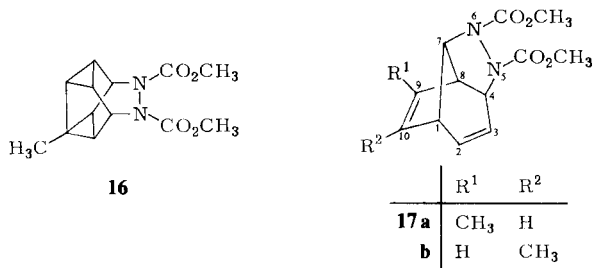
Hierzu wird Methylcyclooctatetraen (Me-COT) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Dichlormethan bromiert und das Rohprodukt bei dieser Temperatur mit *N*-Phenyltriaxolindion (NPTD) versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, wobei die Cycloaddition erfolgt. Anschließende Dehalogenierung liefert in 30proz. Ausbeute **7a**, das erste charakterisierte Produkt dieser Reaktionsfolge, welches zu **8a** photoisomerisiert wird.

Wir fanden, daß es zur Darstellung von **7a** unerlässlich ist, das bei der Bromierung von Me-COT anfallende Gemisch unter Raumtemperatur zu halten. Anderenfalls wird anstelle von **7a** das Isomere **7b** isoliert. Das zur Bildung von **7b** als Dien für das NPTD fungierende Dibromid **11b** konnte nach der Bromierung von Me-COT zwar nur in 5proz. Ausbeute als einziges einheitliches Produkt in kristalliner Form abgetrennt werden, stellt aber nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Hauptkomponente des Bromierungsgemisches nach Erwärmen auf Raumtemperatur dar. Eine  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Beobachtung des Bromierungsproduktes zeigt, daß es sich bei **11b** um ein thermodynamisch kontrolliertes Produkt handelt, welches erst bei Raumtemperatur auftritt. So weist das Spektrum nach der Bromzugabe zu Me-COT in Deuteriochloroform bei  $-30^{\circ}\text{C}$  neben Methylgruppensignalen um  $\tau = 8.2$  zwei Signalgruppen zwischen 5.1 und 4.3 sowie 4.2 und 3.5 mit der relativen Intensität 2:5 auf. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur erscheinen ein Singulett bei  $\tau = 8.80$  und ein Multiplett zwischen 7.1 und 6.1. Hält man längere Zeit bei Raumtemperatur, so verschwindet unter anderem das Singulett bei  $\tau = 8.80$  wieder unter Bildung eines neuen Singuletts bei 8.14. Das Spektrum entspricht dann im wesentlichen dem des Dibromids **11b**, wobei schwache Signale im Methylgruppenbereich auf das Vorliegen weiterer Verbindungen hindeuten. Der Bromierungsverlauf läßt sich in groben Zügen wie folgt verstehen<sup>21</sup>): Bedingt durch den stabilisierenden Effekt der Methylgruppe in dem vorgelagerten Homotropylum-Ion **9a** bilden sich zunächst die epimeren Dibromide **10a**<sup>22</sup>). Beim Erwärmen erfolgt Valenzisomerisierung zu dem Bicyclus **11a**, erkennbar an dem Methylgruppensignal bei  $\tau = 8.80$ . **11a** wird in Gegenwart von NPTD sofort abgefangen und liefert nach der Enthalo-genierung das *Paquette*-Produkt **7a**. In Abwesenheit von NPTD findet eine Umwandlung von **11a** in das thermodynamisch stabilere **11b** statt. Als Zwischenprodukte dürften die Monocyclen **10a, b** auftreten, welche über das Homotropylum-Ion **9b** ineinander überführbar sind.

Wegen der schlechten Ausbeuten sowohl an **7a** wie auch an **7b**, welches auch aus dem isolierten Dibromid **11b** über **12b** hergestellt wurde, verfolgten wir den Weg ausgehend von Me-COT zur Darstellung eines methyl-substituierten Diazabasketan-Derivates nicht weiter. Auch die direkte Addition von NPTD an Me-COT liefert nur 11% **7c** neben Addukten, welche sich vom Monocyclus ableiten<sup>20</sup>). Die Urazolderivate waren außerdem, wie in Teil A bereits erwähnt, für eine Umlagerung des Snoutan- in das Lumibullvalen-System ungeeignet. Da aber mit Azodicarbonsäureestern aus dem Bromierungsgemisch des Me-COT keine definierten Cycloadditionsprodukte erhalten werden, führten wir die Methylgruppe nach der Cycloaddition von **11c** ein. Hierzu wird das Dibromid **13** zum Monobromid **14a** dehydrohalogeniert, welches mit Dimethyl-lithiumkupfer das Methylderivat **14b** liefert. Aus dem Urazol **12a** ist entsprechend über **7d** die Methylverbindung **7c** zugänglich. Durch Photoisomerisierung von **14b** erhält man das Basketan **15**.

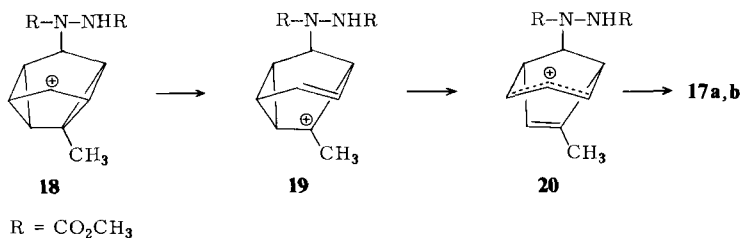
### C. Umlagerung des Methyldiazabasketans 15

Bei der Behandlung von **15** mit Silbertetrafluoroborat erfolgt schon bei Raumtemperatur unter Verwendung nicht ganz wasserfreier Reagenzien sofortige Isomerisierung über das Snoutanderivat hinweg zu dem Lumibullvalen-System. Bei 0°C läßt sich hierbei **16** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch als Zwischenprodukt nachweisen. Mit Silbernitrat in Methanol bleibt die Isomerisierung von **15** auf der Stufe des Snoutans **16** stehen. Mit feuchtem Silbertetrafluoroborat oder Trifluoressigsäure liefert **16** die Lumibullvalen-Derivate **17a, b**, wie sie auch aus **15** mit feuchtem Silbertetrafluoroborat erhalten werden. Reproduzierbar überwiegt in diesem Gemisch das Isomere **17a**. Über die Methylsignale ergibt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ein Verhältnis **17a**: **17b** von 57:43. Bisher schlugen alle Versuche, dieses als dickflüssiges Öl anfallende Gemisch chromatographisch zu trennen, fehl. Auf Zugabe von Bis(benzonitril)palladium-dichlorid zu diesem Gemisch bildet sich ein nicht charakterisierter, Palladium enthaltender Niederschlag, der nach der Behandlung mit Kaliumcyanid kristallines **17a** liefert, welches noch 5–10% **17b** enthält. Durch Umkristallisation läßt sich hieraus reines **17a** erhalten, während das Isomere **17b** bisher nur in angereicherter Form aus der Mutterlauge der „Fällung“ mit Bis(benzonitril)palladium-dichlorid zur Verfügung steht. Die Konstitution von **17a** folgt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren unter Doppelresonanzbedingungen. So erscheint das 8-H beim gleichzeitigen Einstrahlen auf 4-H und 7-H als Singulett, während in der unsubstituierten Verbindung **4a** zwischen 8-H und 9-H eine Kopplung von 3 Hz auftritt. Auch ein Vergleich der chemischen Verschiebung des Protons an der substituierten Doppelbindung von **17a** bzw. **b** mit den entsprechenden Protonen von **4a** erlaubt eine Konstitutionszuordnung. Nimmt man als Inkrement für die Methylgruppe  $\Delta\tau = +0.4$  an<sup>13)</sup>, so hat man unter Zugrundelegen der Werte von **4a** für **17a** das 10-H bei  $(3.47 + 0.4) = 3.87$  und für **17b** das 9-H bei  $(4.29 + 0.4) = 4.69$  zu erwarten; gefunden werden 3.95 bzw. 4.78.



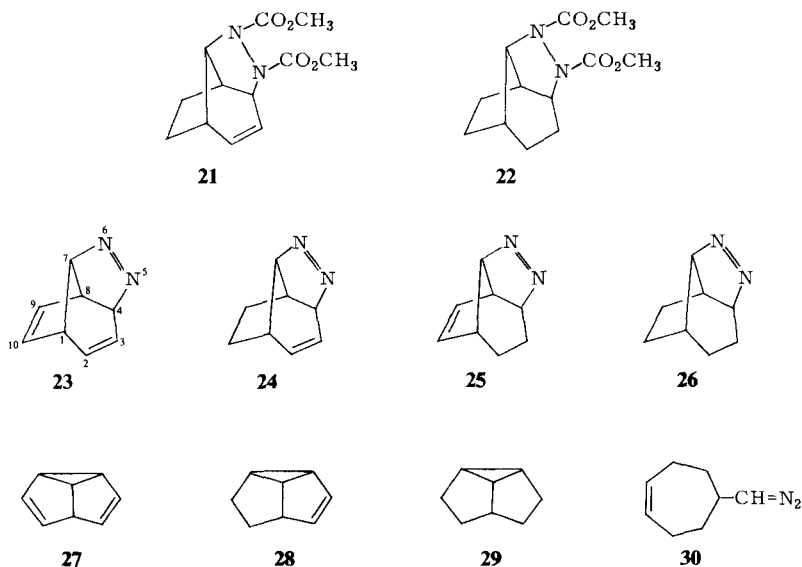
Die Bildung der Isomeren **17a, b** bei der Umlagerung von **15** ist in Übereinstimmung mit dem früher vorgeschlagenen Mechanismus<sup>15)</sup>. Im Schema II ist dieser unter Außerachtlassen der Chiralität für jeweils nur ein Enantiomeres wiedergegeben. Nicht erklärt wird hiermit die geringe, jedoch außerhalb der Fehlergrenze liegende Bevorzugung des Isomeren **17a**. Eventuell erfolgt eine partielle Produktbildung direkt aus **19** unter Umgehung des Allylkations **20**. Die Kationen **18** – **20** sollten als diskrete Spezies existieren können<sup>23)</sup>. Das momentan vorliegende Material rechtfertigt unseres Erachtens aber keine weitere Diskussion dieses Befundes.

Schema II

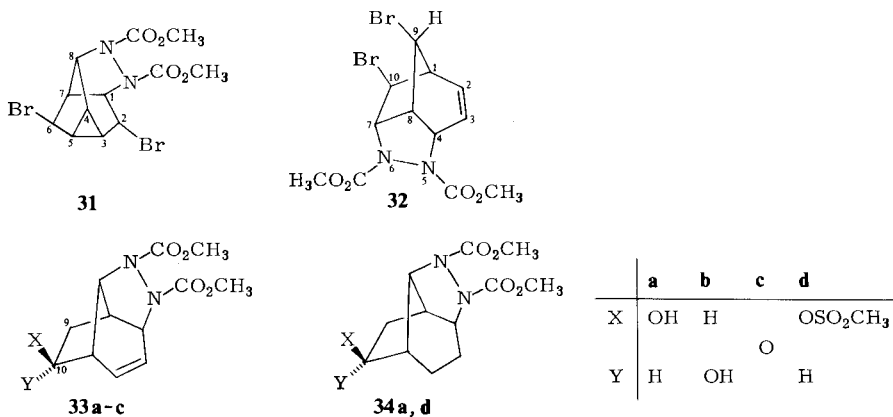


## D. Azoverbindungen

Das Umlagerungsprodukt **4a** läßt sich stufenweise zu **21** und **22** hydrieren. So werden die Diazene **23**, **24** und **26** auf dem Weg der alkalischen Hydrolyse mit anschließender Oxidation aus **4a**, **21** und **22** zugänglich. **26** erwies sich als identisch mit einem über die Diazoverbindung **30** synthetisierten Produkt<sup>16</sup>. Während **26** erst ab ca. 250 °C beobachtbar Stickstoff unter Bildung von **29** verliert<sup>16</sup>, tritt die Zersetzung von **23** und **24** bereits unterhalb 100 °C ein, wobei Semibullvalen (**27**) bzw. das Olefin **28** entstehen. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopisch wurden für die Denitrogenierung bei 89,5 °C Halbwertszeiten von 1,79 h für **23** bzw. 15,37 h für **24** ermittelt. Die gegenüber **26** geringere Stabilität von **23** und **24** ist auf die allylständigen C–N-Bindungen zurückzuführen<sup>24</sup>. Der Unterschied in der Stabilität zwischen **23** und **24** ist weniger offensichtlich. So ließen bisherige Untersuchungen bei Radikalen an vergleichbaren Systemen keine wesentliche Homoallylwechselwirkung einer Doppelbindung, wie sie in **23** gegenüber **24** zusätzlich vorhanden ist, erkennen<sup>25,26</sup>. Uns interessierte deshalb die in der Reihe der Diazene mit 5,6-Diazalumibullvalen-Skelett noch fehlende Azoverbindung **25**.



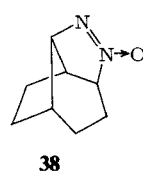
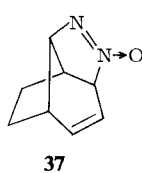
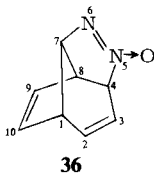
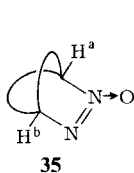
Zur Darstellung von **25** aus **4a** bedarf es des Schutzes der Fünfringdoppelbindung in **4a**. Die Addition von Brom ist hierfür unbrauchbar, da sie unter Homo-1,4-addition bzw. Umlagerung zu einem Gemisch der Dibromide **31** und **32** führt. Die Umlagerung zu **32** entspricht der im Teil A, Schema I, beschriebenen Bildung der Halogenide **5a, b**. Die relative Konfiguration der Bromierungsprodukte ergibt sich jeweils aus deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. So erscheint für **31** 6-H als Singulett und 2-H koppelt zu 1-H mit  $J < 1$  Hz. Modellbetrachtungen lassen nur für **31** die für ein solches Spektrum vorauszusetzenden Interplanarwinkel erkennen. **31** entspricht dem bei einem *exo*-Angriff des Elektrophils und Bromidaddition von der weniger gehinderten Seite erwarteten Produkt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **32** gleicht den Spektren von **5a, b**. Insbesondere gilt für das Signal von 10-H die Fußnote<sup>17)</sup>. Die Kopplungskonstante von 9-H zu den Brückenkopfprotonen ist jeweils nahe Null in Übereinstimmung mit Interplanarwinkeln von ca.  $90^\circ$ . Gleiches wird für den zum Halogen *anti*-ständigen Wasserstoff der  $\text{CH}_2$ -Gruppe von **5a** gefunden, während dort der *syn*-ständige Wasserstoff mit jeweils 4 Hz mit den Brückenprotonen koppelt.



Die Synthese von **25** gelang über den aus **4a** durch Oxymercurierung hergestellten Alkohol **33a**. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **33a** weist für den zur Hydroxylgruppe geminalen Wasserstoff ein Dublett (ohne Kopplung zum Hydroxylproton) auf, was die *exo*-Stellung der Hydroxylgruppe beweist. Das Spektrum läßt aber keine Entscheidung zwischen **33a** und einem Isomeren mit der Hydroxylgruppe in der *exo*-9-Position zu. Die Regiochemie der Quecksilberacetat-Addition ergibt sich erst nach Oxidation des Alkohols **33a** zu einem Keton, dem eindeutig aufgrund der spektroskopischen Daten die Konstitution **33c** zukommt. Die Reduktion von **33c** mit Natriumborhydrid führt zu dem zu **33a** diastereomeren Alkohol **33b**. Zur Darstellung von **25** wurde der Alkohol **33a** zu **34a** hydriert, dessen Mesylat **34d** nach der Behandlung mit Alkali und Oxidation **25** lieferte. Die Azoverbindung **25** ist bis  $250^\circ\text{C}$  stabil und entspricht in ihrer thermischen Beständigkeit somit **26**. Ein wesentlicher Einfluß der zu den C-N-Bindungen homoallylischen C=C-Doppelbindung auf die Stabilität von **25** im Vergleich zu **26** ist hiernach nicht zu erkennen. Genauere kinetische Untersuchungen sind für eine endgültige Aussage jedoch notwendig.

## E. Azoxyverbindungen

Durch Behandlung mit alkalischem Wasserstoffperoxid lassen sich polycyclische Hydrazodicarbonsäure- sowie Urazol-Derivate direkt in Azoxyverbindungen überführen<sup>27</sup>. Alle bisher so hergestellten Verbindungen entsprechen dem von uns als „symmetrisch“ bezeichneten Typ **35**, bei dem die zugrundeliegenden Azoverbindungen homotope oder enantiotope Stickstoffatome aufweisen. „Unsymmetrische“ polycyclische Azoxyverbindungen, welche sich von Azoverbindungen mit diastereotopen Stickstoffatomen ableiten, sind unseres Wissens bisher nicht publiziert. Bemerkenswert ist allen bis jetzt beschriebenen Verbindungen **35** die Isochronie der Brückenkopfprotonen H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup> im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gemeinsam<sup>28,29</sup>. Für die Konstitution **35** und gegen Oxadiaziridine sowie gegen einen schnellen Platzwechsel des Sauerstoffs sprechen neben der Darstellung einer optisch aktiven Verbindung<sup>28</sup>) die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit zwei Signalen für die Brückenkopfatome<sup>29</sup>).



Die oxidierende Hydrolyse der Lumibullvalene **4a**, **21** und **22** kann prinzipiell jeweils zu zwei strukturisomeren Azoxyverbindungen führen, die sich durch die Stellung des Sauerstoffs unterscheiden. Ausgehend von **4a** wie von **21** isoliert man jedoch nur je eine, innerhalb der Nachweisgrenze der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren einheitliche Azoxyverbindung. Dagegen weist das aus **22** erhaltene Produkt im protonenentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum neben 8 Hauptsignalen noch kleinere Signale auf, die bisher nicht zugeordnet werden konnten. Im folgenden wird deshalb die Diskussion auf die aus **4a** und **21** hergestellten Azoxyverbindungen beschränkt. Während die NMR-Spektren dieser Azoxyderivate im Einklang mit dem 5,6-Diazalumibullvalen-Skelett sind, ist eine sichere Zuordnung des Sauerstoffs direkt anhand der Spektren nicht möglich. Vergleicht man die chemische Verschiebung von 7-H und 4-H der Azoxyverbindungen aus **4a** und **21** mit den entsprechenden Werten der Azoverbindungen **23** und **24**, so treten, wie bereits bei dem Typ **35** gefunden, die vergleichbaren Signale bei den Azoxyverbindungen bei höherem Feld auf. Während bei **35** die Differenz zu den Azoverbindungen gemeinsam für H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup> jeweils ca. 0.5 ppm beträgt, sind bei den Lumibullvalen-Derivaten die Unterschiede ungleich. So liegen in den Azoxyderivaten aus **4a** und **21** das 7-H um 0.90 bzw. 0.78, dagegen das 4-H um 0.45 bzw. 0.49 ppm bei höherem Feld als in **23** bzw. **24**. Wegen der Isochronie von H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup> in **35**<sup>28-30</sup>) bieten die chemischen Verschiebungen jedoch keine Basis für eine Bestimmung der Sauerstoffposition. Auch acyclische Azoxyverbindungen lassen sich zu diesem Zwecke nicht als Vergleichsmaterial heranziehen<sup>31</sup>). Selbst unter Zuhilfenahme von Verschiebungsreagenzien ist eine Positionsbestimmung des Sauerstoffs in Azoxyverbindungen bisher nicht möglich. Bei den Derivaten **35** tritt zwar auf Zugabe von Lanthanid-Reagenzien eine Aufspaltung der zunächst zusammenfallenden Signale von H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup> im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein, jedoch ist der Ort der bevorzugten Komplexierung des Metalls – infrage kommen der Sauerstoff



oder der „freie“ Stickstoff – unbekannt. Im Falle der Azoxyverbindungen aus **4a** und **21** erfährt auf Zugabe von  $[D_{27}Eu(fod)_3]^{32}$  das 4-H die größte induzierte diamagnetische Verschiebung, gefolgt von dem 7-H (Verhältnis 1.2: 1). Unter Zugrundelegen von Untersuchungen an acyclischen *cis*-Azoxyverbindungen, die eine bevorzugte Komplexierung am Sauerstoff zeigten<sup>30,31</sup>), würden die „shift“-Experimente für die von uns erhaltenen Azoxyverbindungen die Konstitutionen **36** – **38** nahelegen. In Übereinstimmung damit ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse der Azoxyverbindung aus **21**, der hiernach die Konstitution **37** zukommt (Abb.). Analog dem 2,3-Diazabicyclo-[2.2.2]oct-2-en-*N*-oxid<sup>33</sup>) ist auch bei **37** der C – N-Abstand mit 146.5 pm kürzer als der C – N(O)-Abstand mit 152.9 pm. Der aus **4a** erhaltenen Azoxyverbindung muß wegen der Analogie der Kernresonanzspektren die Konstitution **36** zugeordnet werden. Aufgrund der durch die Röntgenstrukturanalyse festgelegten Position des Sauerstoffs ist damit für die Azoxyverbindungen **36** und **37** bei Verwendung von  $Eu(fod)_3^{32}$  in Chloroform die bevorzugte Komplexierung am Sauerstoff bewiesen. Dieses Resultat ist überraschend, da in einer neueren Publikation<sup>34</sup>) für Azoxyverbindungen vom Typ **35** und  $Yb(dpm)_3^{35}$  die beste Übereinstimmung gemessener und berechneter Werte unter der Annahme einer bevorzugten Komplexierung am freien Stickstoff gefunden wurde.

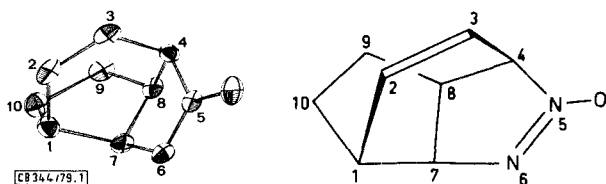
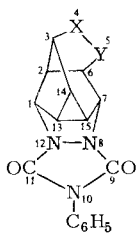
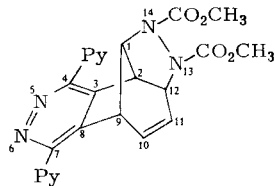
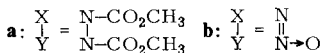
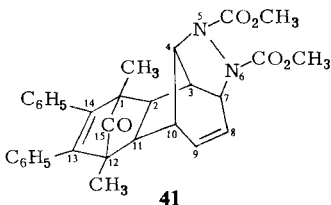
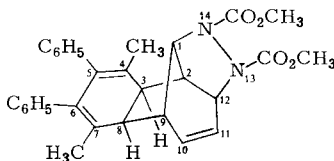


Abb.: Struktur der Azoxyverbindung **37**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%

Dies zeigt, daß Vorsicht geboten ist, bei unsymmetrischen Azoxyverbindungen allein aus NMR-Messungen in Gegenwart von Verschiebungsreagenzien auf die Position des Sauerstoffs zu schließen. Anscheinend besteht bei aliphatischen Azoxyverbindungen a priori keine besonders ausgeprägte Bevorzugung des Sauerstoffs bzw. des Stickstoffs, und ein Zusammenspiel von elektronischen und sterischen Faktoren entscheidet letztlich für jede individuelle Verbindung den Ort „bevorzugter“ Komplexierung. Sterische Faktoren dürften auch für die selektive Bildung der Azoxyverbindungen **36** und **37** gegenüber den Isomeren mit dem Sauerstoff am N-6 verantwortlich sein.

## F. Cycloadditionen

Das Lumibullvalen-Derivat **4a** kann in Cycloadditionen sowohl als Dien- wie auch als En-Komponente fungieren. Während mit NPTD unter 1,4-Homoaddition **39a** gebildet wird und die Azoxyverbindung **36** analog zu **39b** reagiert, tritt mit reaktiven Dien-Addition an die gespannte Fünfringdoppelbindung ein. Im Falle des 3,6-Di(2-pyridyl)-*s*-tetrazins erfolgt in bekannter Weise nach der Cycloaddition an **4a** und Abspaltung von Stickstoff sofort eine Imin-Enamin-Tautomerisierung<sup>36</sup>), was zu einem uneinheitlichen Produkt führt. Verwendet man bei der Cycloaddition die doppelte molare Menge an Tetrazin, so wirkt dieses zusätzlich noch dehydrierend und man isoliert

**39 a, b****40** Py = 2-Pyridyl**41****42**

das Diazin **40**. Mit 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon reagiert **4a** zu **41**. Da sich **41** wegen seiner Schwerlöslichkeit einer NMR-spektroskopischen Charakterisierung entzog, wurde es durch Erhitzen auf 250–260 °C zu **42** decarboxyliert. Die *exo*-Anordnung des Cyclohexadienringes in **42** folgt aus den <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung. Der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die Überlassung von Cyclooctatetraen, Herrn Dr. H. O. Kalinowski für Diskussionen zur Interpretation von NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): Apparat Tottoli (Büchi). – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitter 225. – UV-Spektren: Unicam SP 800 D. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60, Varian XL 100, Jeol-Minimar 100, innerer Standard Tetramethylsilan, Lösungsmittel Deuteriochloroform, Kopplungskonstanten bei Multipletts aus Doppelresonanzexperimenten. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian CFT 20, Varian XL 100, innerer Standard Tetramethylsilan, Lösungsmittel Deuteriochloroform. – Massenspektren: Varian MAT 311 A. – Kieselgel: 0.07–0.2 mm Merck, Aluminiumoxid: Woelm.

9,10-Diazapentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (**3a**): 22.0 g (88 mmol) **2a**<sup>15)</sup> werden in 250 ml eines 3:1-Gemisches von Methanol und Wasser mit einer katalytischen Menge Silbernitrat unter Lichtausschluss 48 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Methanols gibt man noch 30 ml Wasser hinzu und extrahiert 4mal mit je 100 ml Chloroform. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand liefert bei Chromatographie an Kieselgel (Säule 30 × 4 cm) mit Dichlormethan 17.0 g (77%) **3a**. Schmp. 156–158 °C (aus Cyclohexan/Benzol (1:1)) (Lit.<sup>11)</sup> 130–131 °C).

IR (CCl<sub>4</sub>): 3050 cm<sup>-1</sup> (Cyclopropan-CH). – <sup>1</sup>H-NMR: τ = 5.04 (m, 2H, N-CH), 6.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 8.00 (m, 6H).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (250.2) Ber. C 57.59 H 5.64 Gef. C 57.37 H 5.54

*5,6-Diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-2,9-dien-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (4a)*: a) 10.0 g **3a** werden in 30 ml Trifluoressigsäure gelöst und 1.5 h bei Raumtemp. gelassen. Nach Zugabe von 50 ml Chloroform wird die Säure mit wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung entfernt. Der nach dem Trocknen der organischen Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit Ether aufgenommen und über basisches Aluminiumoxid (Aktivität 3, Säule 30 × 4 cm) geschickt. Das nach dem Abziehen des Ethers anfallende Öl kristallisiert bei längerem Aufbewahren im Kühlschrank. Ausb. 8.9 g (89%) **4a**. Schmp. 61–62°C.

IR (Film): 1747, 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR: τ = 3.47 (dd, J<sub>9,10</sub> = 6 Hz, J<sub>1,10</sub> = 3 Hz; 1H, 10-H), 3.67 (m, J<sub>2,3</sub> = 9 Hz, J<sub>1,2</sub> = 5 Hz; 1H, 2-H), 4.29 (dd, J<sub>9,10</sub> = 6 Hz, J<sub>8,9</sub> = 3 Hz; 1H, 9-H), 4.49 (m, J<sub>3,4</sub> = 5 Hz; 1H, 3-H), 5.33 (m, 2H, N-CH), 6.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.88 (m, 2H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 43.47, 51.86, 53.09 (CH<sub>3</sub>), 53.65 (CH<sub>3</sub>), 56.26, 73.90, 122.09, 126.01, 138.97, 144.28, 158.09 (CO).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (250.3) Ber. C 57.59 H 5.64 N 11.19 Gef. C 57.13 H 5.65 N 11.04

b) 1.50 g **3a** werden in 15 ml Chloroform mit 2 ml Bortrifluorid-etherat versetzt. Nach 6 h bei Raumtemp. gibt man 10 ml Wasser hinzu und rührt 1 h nach. Die organische Phase liefert nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des Lösungsmittels 1.45 g (97%) **4a** als hellgelbes Öl.

*Säurekatalysierte Umlagerung von 3b*: 1.00 g **3b** werden in 50 ml Trifluoressigsäure in einem Glasautoklaven 36 h auf 120°C erhitzt. Man gibt auf Wasser und extrahiert 4mal mit je 50 ml Dichlormethan. Der nach dem Entsäuern mit wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird an Kieselgel (Säule 30 × 1.5 cm) mit Dichlormethan chromatographiert. Man erhält 0.25 g farblose Kristalle, welche nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein 2:1-Gemisch aus **3b** und **4b** darstellen. – *4-Phenyl-2,4,6-triazatetracyclo[8.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>7,13</sup>]trideca-8,11-dien-3,5-dion (4b)*: – <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.3–2.9 (m, 5H, Aromaten-H), 3.43 (dd, J<sub>11,12</sub> = 6 Hz, J<sub>10,11</sub> = 3 Hz; 1H, 11-H), 3.62 (m, J<sub>8,9</sub> = 9 Hz, J<sub>9,10</sub> = 5 Hz; 1H, 9-H), 4.11 (dd, J<sub>11,12</sub> = 6 Hz, J<sub>12,13</sub> = 3 Hz; 1H, 12-H), 4.48 (m, J<sub>7,8</sub> = 5 Hz; 1H, 8-H), 5.25–5.60 (m, 2H, N-CH), 6.24 (m, 1H), 6.81 (m, 1H).

*rel.-(1S,10S)-10-Chlor-5,6-diazatricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]dec-2-en-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (5a)*: 1.00 g **3a**, gelöst in 40 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff, werden mit 20 g Aluminiumchlorid versetzt und unter Argon 3 h unter Rückfluß erhitzt. Zu dem noch heißen Reaktionsgemisch gibt man unter gutem Rühren so viel Wasser, bis sich der schwarze Niederschlag vollständig gelöst hat. Die wäßrige Phase wird 2mal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende braune Rückstand wird mit Ether an neutralem Aluminiumoxid (Aktivität 3, Säule 30 × 1.5 cm) chromatographiert. Man erhält 0.98 g (86%) **5a** als Öl, das bei längerem Stehenlassen kristallisiert. Schmp. 117–118°C.

IR (Film): 1735, 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR: τ = 3.87 (dd, J<sub>2,3</sub> = 9 Hz, J<sub>1,2</sub> = 7 Hz; 1H, 2-H), 4.50 (dd, J<sub>2,3</sub> = 9 Hz, J<sub>3,4</sub> = 3 Hz; 1H, 3-H), 5.13 (dd, J<sub>4,8</sub> = 6 Hz, J<sub>3,4</sub> = 3 Hz; 1H, 4-H), 5.58 (d, J<sub>7,8</sub> = 6.5 Hz; 1H, 7-H), 5.80 (m, 1H, 10-H), 6.26 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.06 (m, 1H, 8-H), 7.41 (m, 1H, 1-H), 7.72 (dt, J<sub>gem.</sub> = 12 Hz, J = 4 Hz; 1H, H-C-H syn zu Cl), 8.17 (d, J = 12 Hz; 1H, H-C-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 31.58 (CH<sub>2</sub>), 43.59 (CH), 45.43 (CH), 53.07 (OCH<sub>3</sub>), 53.95 (OCH<sub>3</sub>), 61.33 (CH), 64.10 (CH), 71.45 (CH), 125.09 (CH), 136.96 (CH), 154.09 (CO), 158.49 (CO). – MS: m/e = 286/288 (M<sup>+</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (286.7) Ber. C 50.27 H 5.27 N 9.77 Gef. C 50.38 H 5.14 N 9.64

0.20 g **4a** in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff werden mit 0.5 g Aluminiumchlorid wie für **3a** beschrieben umgesetzt, und es wird entsprechend aufgearbeitet. Ausb. 0.14 g (61%) **5a**.

*rel.-(1S,10S)-10-Brom-5,6-diazatricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]dec-2-en-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (5b):* 1.00 g **3a** werden mit 5.3 g Aluminiumbromid in 20 ml Bromoform 2 h auf 80 °C erhitzt. Man versetzt unter Rühren das etwas abgekühlte Reaktionsgemisch mit 10 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit insgesamt 100 ml Ether. Die organische Phase wird mit wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung entsäuert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit Ether an Kieselgel (Säule 30 × 1.5 cm) chromatographiert. Eine weitere Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Aktivität 3, Säule 20 × 1.5 cm) mit Ether liefert 0.06 g (4.5%) **5b** als gelb gefärbten Feststoff, von dem keine befriedigende Elementaranalyse erhalten wurde.

IR (KI): 1740, 1695 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR: τ = 3.72 (dd, J<sub>2,3</sub> = 9 Hz, J<sub>1,2</sub> = 7 Hz; 1H, 2-H), 4.38 (dd, J<sub>2,3</sub> = 9 Hz, J<sub>3,4</sub> = 3.5 Hz; 1H, 3-H), 5.02 (dd, J<sub>4,8</sub> = 6 Hz, J<sub>3,4</sub> = 4 Hz; 1H, 4-H), 5.31 (d, J<sub>7,8</sub> = 7 Hz; 1H, 7-H), 5.70 (m, 1H, 10-H), 6.22 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.82–7.84 (m, 3H), 8.12 (d, J = 12 Hz; 1H, H–C–H *anti* zu Br). – MS: m/e = 330, 332 (M<sup>+</sup>).

*Bromierung von Methylcyclooctatetraen:* 2.40 g (10 mmol) Methylcyclooctatetraen<sup>37)</sup> in 30 ml Dichlormethan werden bei –78 °C unter Schutzgas und Rühren innerhalb 1 h mit 3.20 g (20 mmol) Brom in 20 ml Dichlormethan versetzt. Man rührt noch weitere 1.5 h und entfernt dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. Nach Zusatz von 5 ml Pentan zu dem Rückstand kristallisieren innerhalb der nächsten Tage beim Stehenlassen im Kühlschrank 0.30 g (5%) **11b**. Die Mutterlauge liefert mit einem Überschuß (Rotfärbung) von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (NPTD) in Dichlormethan 0.65 g **12b**.

*7,8-Dibrom-2-methylbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (11b):* Schmp. 84 °C (aus Pentan/Ether). – IR (KI): 1655, 1595 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: τ = 3.90–4.25 (m, 1H), 4.35–4.70 (m, 2H), 5.15 (t, J = 8 Hz; 1H, BrCH), 5.50 (t, J = 8 Hz; 1H, Br–CH), 6.10–6.40 (m, 1H, 6-H), 7.01 (dd, J = 11 und 8 Hz; 1H, 1-H), 8.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 21.33 (CH<sub>3</sub>), 41.17 (CH), 47.24 (CH), 54.50 (CHBr), 57.75 (CHBr), 118.15 (CH), 122.06 (CH), 125.01 (CH), 128.70 (C).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub> (278.0) Ber. C 38.89 H 3.62 Gef. C 38.90 H 3.27

*9,10-Dibrom-1-methyl-4-phenyl-2,4,6-triazatetracyclo[5.4.2.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,11</sup>]tridec-12-en-3,5-dion (12b):* Zu 0.28 g (1 mmol) **11b** in 30 ml Dichlormethan läßt man bei Raumtemp. 0.18 g (1 mmol) NPTD in 20 ml Dichlormethan langsam unter Rühren zutropfen. Nach 2 h wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei Raumtemp. abgezogen. Beim Stehenlassen im Kühlschrank kristallisieren 0.30 g (66%) **12b**. Schmp. 187 °C (aus Ether/Pentan).

IR (KI): 1770, 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.60 (mc, 5H, Aromaten-H), 3.14 (dd, J = 8 und 6 Hz; 1H, 13-H), 3.62 (d, J = 8 Hz; 1H, 12-H), 4.75–4.95 (m, 1H), 5.20–5.35 (m, 1H), 5.83 (t, J = 6 Hz, 1H), 6.20–6.45 (m, 1H), 6.60–6.75 (m, 1H), 8.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (453.2) Ber. C 45.06 H 3.34 N 9.27 Gef. C 45.04 H 3.25 N 9.18

*1-Methyl-4-phenyl-2,4,6-triazatetracyclo[5.4.2.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,11</sup>]trideca-9,12-dien-3,5-dion (7b):* 0.65 g (14 mmol) **12b** in 50 ml Tetrahydrofuran werden mit 7 g Lithiumamalgam – hergestellt aus 20 g Quecksilber und 0.15 g Lithium – 12 h bei Raumtemp. geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren der anorganischen Bestandteile wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Wasser, das mit verd. Salzsäure angesäuert worden ist, versetzt und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird nach Behandlung mit wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Ethers wird an Kieselgel (Säule 30 × 1.5 cm) mit Ether/Pentan (1 : 1) chromatographiert. Bei mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank kristallisieren 0.30 g (71%) **7b**. Schmp. 187 °C (aus Ether/Pentan).

IR (KBr): 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.60$  (s, 5H, Aromaten-H), 4.40 (mc, 4H), 4.85–5.05 (m, 1H), 6.55–6.75 (m, 1H), 6.97 (d,  $J = 4$  Hz; 1H), 8.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 19.99$  ( $\text{CH}_3$ ), 42.29, 47.55, 54.16 (N–CH), 64.07, 124.62, 125.60, 127.89, 128.80, 131.42, 138.25, 139.60, 154.52, 154.73.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$  (293.3) Ber. C 69.61 H 5.15 N 14.33 Gef. C 69.02 H 5.09 N 14.37

**3-Brom-7,8-diazatricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (14a)**: 25.0 g (61 mmol) **13** werden in 100 ml Tetrahydrofuran mit 10.0 g (66 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) 8 h unter Rückfluß erhitzt. Man versetzt mit der doppelten Menge Wasser, säuert mit halbkonz. Salzsäure an und extrahiert 5 mal mit je 50 ml Ether. Nach dem Waschen mit wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels 18.0 g (90%) **14a**. Schmp. 104 °C.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1755 und 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 3.69$  (m, 1H), 3.93 (m, 2H), 5.09 (m, 2H), 6.30 (s, 6H), 7.79 (m, 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_4$  (329.2) Ber. C 43.78 H 3.99 N 8.51 Gef. C 43.53 H 3.83 N 8.39

**9-Brom-4-phenyl-2,4,6-triazatetracyclo[5.4.2.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,11</sup>]trideca-9,12-dien-3,5-dion (7d)**: 1.00 g (2.3 mmol) **12a** werden in 15 ml Tetrahydrofuran mit 0.35 g (2.3 mmol) DBU 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wird mit halbkonz. Salzsäure angesäuert, 3 mal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert und wie für **14a** beschrieben weiter aufgearbeitet. Ausb. 0.75 g (95%) **7d**. Schmp. 218–219 °C (Lit.<sup>38</sup>) 217–218 °C.

IR (KI): 1770 und 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.51$  (s, 5H, Aromaten-H), 3.67 (t,  $J = 3.5$  Hz; 2H, 12-H, 13-H), 3.83 (s, 1H, 10-H), 4.92 (m, 2H, N–CH), 6.39 (m, 1H), 6.60 (t,  $J = 4$  Hz; 1H).

**3-Methyl-7,8-diazatricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (14b)**: Zur Suspension von 5.00 g Kupfer(I)-iodid (26 mmol) in 20 ml Ether und 80 ml Tetrahydrofuran läßt man bei –30 °C 40 ml einer 1.5 M Lösung von Methylolithium in Ether tropfen. Nachdem sich der gelbe Niederschlag gelöst hat, gibt man innerhalb 1 h bei –30 °C 5.16 g (16 mmol) **14a** in 100 ml Tetrahydrofuran hinzu. Nach 4.5 h bei –30 °C wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, die Lösung 2 mal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt und die organische Phase mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand wird an Kieselgel (Säule 45 × 2 cm) mit Ether chromatographiert. Eine Kurzweg-Destillation (140 °C/0.3 Torr) liefert 3.14 g (76%) **14b** als dickflüssiges Öl.

IR (Film): 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 3.50$ –4.00 (m, 2H), 4.30 (m, 1H), 5.05 (m, 2H), 6.07 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.13 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.88 (m, 2H), 8.44 (bs, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (264.3) Ber. C 59.08 H 6.10 N 10.60 Gef. C 58.74 H 6.30 N 10.37

**9-Methyl-4-phenyl-2,4,6-triazatetracyclo[5.4.2.0<sup>2,6</sup>.0<sup>8,11</sup>]trideca-9,12-dien-3,5-dion (7e)**: Zur Suspension von 0.50 g (26 mmol) Kupfer(I)-iodid in 50 ml Tetrahydrofuran werden 4 ml einer 1.5 M Lösung von Methylolithium in Ether bei –30 °C gegeben. Anschließend werden 0.57 g (16 mmol) **7d**, gelöst in 100 ml Tetrahydrofuran, innerhalb 1 h bei –30 °C hinzugetropft. Nach 4.5 h arbeitet man wie für **14b** beschrieben auf, wobei an Stelle von Ether Dichlormethan zur Extraktion verwendet wird. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule 60 × 1 cm) liefert nach 0.36 g (63%) Ausgangsverbindung **7e** 0.15 g (32%) **7e**. Schmp. 190 °C (aus Methanol) (Lit.<sup>20</sup>) 189.5 bis 190 °C. Die Substanz ist laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit der unter Lit.<sup>20</sup>) beschriebenen.

**5-Methyl-9,10-diazapentacyclo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]decan-9,10-dicarbonsäure-dimethylester (15)**: 4.00 g (15 mmol) **14b** werden in 1 l Aceton in einer Apparatur aus Solidex 48 h mit einer Hanovia-Mitteldrucklampe (450 W) belichtet. Das Aceton wird im Rotationsverdampfer abgezo-

gen und der Rückstand an Kieselgel (Säule  $45 \times 2$  cm) mit Ether chromatographiert. Die anschließende Kurzweg-Destillation ( $140^\circ\text{C}/0.3$  Torr) liefert 2.97 g (74%) **15** als viskoses Öl.

IR (Film): 1740, 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 5.20$  (m, 2H, N–CH), 6.21 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.50–7.20 (m, 5H), 8.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (264.3) Ber. C 59.08 H 6.10 N 10.60 Gef. C 58.35 H 6.18 N 10.24

*4-Methyl-9,10-diazapentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]decan-9,10-dicarbon säure-dimethylester (16)*: 0.264 g (1 mmol) **15** werden in 50 ml Methanol mit einer katalytischen Menge Silbernitrat versetzt und 24 h im Dunkeln unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren der anorganischen Bestandteile wird Wasser hinzugegeben, mit Dichlormethan ausgeschüttelt und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird an Kieselgel (Säule  $45 \times 1$  cm) mit Ether chromatographiert und die Hauptfraktion einer Kurzweg-Destillation ( $140^\circ\text{C}/0.3$  Torr) unterworfen. Ausb. 0.220 g (83%) **16** als viskoses Öl.

IR (Film): 1740, 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 4.95$  (t,  $J = 5$  Hz; 2H, N–CH), 6.18 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7.75–8.50 (m, 5H, Dreiring-H), 8.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  Molekülmasse Ber. 264.1110 Gef. 264.1118 (MS)

*Isomerisierung von 15 mit Silbertetrafluoroborat*: 2.60 g (1 mmol) **15** werden in 100 ml Chloroform mit 0.30 g Silbertetrafluoroborat 24 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird filtriert, das Filtrat mehrmals mit Wasser gewaschen und die Chloroform-Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand enthält **17a**: **17b** im Verhältnis 57:43 und liefert bei der Chromatographie an Kieselgel (Säule  $45 \times 2$  cm) 1.70 g (65%) Isomerengemisch **17a**: **17b** im gleichen Verhältnis wie oben.

*9-Methyl-5,6-diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-2,9-dien-5,6-dicarbon säure-dimethylester (17a)*: 1.90 g (5 mmol) Bis(benzonitril)palladium-dichlorid<sup>39</sup> in 50 ml Benzol werden bei Raumtemp. zu 2.60 g (1 mmol) des Isomerengemisches **17a**, **b** in 50 ml Benzol gegeben. Es bildet sich ein orangebrauner Niederschlag, der nach 2 h abfiltriert, mit Pentan gewaschen und zu einer gesättigten Kaliumcyanid/Kaliumcarbonat-Lösung gegeben wird. Man extrahiert mit Ether und erhält nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abziehen des Ethers farblose Kristalle, die aus Ether/Pentan umkristallisiert werden. Ausb. 0.66 g (45%) **17a**. Schmp.  $141^\circ\text{C}$ .

IR (KI): 1745, 1695  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 3.70$  (dd,  $J_{2,3} = 9$  Hz,  $J_{1,2} = 5$  Hz; 1H, 2-H), 3.95 (mc,  $J_{1,10} = 3$  Hz; 1H, 10-H), 4.45 (mc, 1H, 3-H), 5.30 (mc, 2H, N–CH), 6.15 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.25 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.90 (mc, 1H, 1-H), 7.10 (mc, 1H, 8-H), 8.25 (bs, 3H, CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (264.3) Ber. C 59.08 H 6.10 N 10.60 Gef. C 58.90 H 6.01 N 10.50

$^1\text{H-NMR}$  für *10-Methyl-5,6-diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-2,9-dien-5,6-dicarbon säure-dimethylester (17b)* aus Gemisch mit **17a**:  $\tau = 3.55$  (2-H), 4.45 (3-H), 4.78 (9-H), 5.30 (N–CH), um 6.20 (OCH<sub>3</sub>), um 7.00 (1-H, 8-H), 8.13 (CH<sub>3</sub>).

*5,6-Diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]dec-2-en-5,6-dicarbon säure-dimethylester (21)*: 2.50 g (10 mmol) **4a** werden in 50 ml Essigsäure-ethylester mit 0.30 g Pd/Calciumcarbonat<sup>40</sup> bei Raumtemp. bis zur Sättigung hydriert. Man filtriert die Feststoffe ab, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und chromatographiert das zurückbleibende viskose Öl mit Ether an Kieselgel (Säule  $30 \times 2$  cm). Das erhaltene farblose Öl kristallisiert nach wenigen Tagen. Ausb. 2.30 g (91%) **21**. Schmp.  $95^\circ\text{C}$ .

IR (Film): 1745, 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  (bei  $50^\circ\text{C}$ ):  $\tau = 4.21$  (m,  $J_{2,3} = 9$  Hz,  $J_{1,2} = 4.5$  Hz; 2H, 2-H, 3-H), 5.61 (mc,  $J_{3,4} = 5$  Hz,  $J_{4,8} = 4.5$  Hz; 1H, 4-H), 5.80 (mc,  $J_{7,8} = 6$  Hz; 1H, 7-H), 6.30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.07 (m, 1H, 1-H), 7.46 (m, 1H, 8-H), 8.25 (m, 4H, 9-H, 10-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 19.57$  (CH<sub>2</sub>), 29.12 (CH<sub>2</sub>), 40.02 (CH), 44.90 (CH), 52.96 (OCH<sub>3</sub>), 53.50 (OCH<sub>3</sub>), 60.53 (NCH), 66.96 (NCH), 121.81 (CH), 133.78 (CH), 157.53 (CO).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (252.3) Ber. C 57.13 H 6.39 N 11.11 Gef. C 57.20 H 6.55 N 11.09

*5,6-Diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]decan-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (22)*: 1.95 g (7.8 mmol) **4a** werden in 50 ml Essigsäure-ethylester mit 0.20 g Pd/Aktivkohle (9.7proz.) bei Raumtemp. bis zur Sättigung hydriert. Man arbeitet wie für **21** beschrieben auf. Ausb. 1.60 g (81%) **22** als hochviskoses Öl, das keine befriedigende Elementaranalyse liefert.

IR (Film): 1740, 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 5.71$  (m, 2H), 6.23 (s, 3H), 6.27 (s, 3H), 7.50 (m, 2H), 8.00–8.80 (m, 8H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 21.41$  ( $\text{CH}_2$ ), 23.22 ( $\text{CH}_2$ ), 25.92 ( $\text{CH}_2$ ), 29.24 ( $\text{CH}_2$ ), 37.20 (CH), 45.21 (CH), 53.23 ( $\text{OCH}_3$ ), 53.60 ( $\text{OCH}_3$ ), 61.66 (NCH), 66.07 (NCH), 157.02 (CO), 158.28 (CO).

*5,6-Diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5,9-trien (23)*: 3.50 g (14 mmol) **4a** werden in 50 ml Methanol mit 5 g Kaliumhydroxid unter Sauerstoffausschluß 20 h unter Rückfluß erhitzt. Das kalte Reaktionsgemisch wird zu 600 ml Eiswasser gegossen, das einen Überschuß an Salzsäure enthält. Man bringt die Lösung mit wäßrigem Ammoniak auf pH 4–5 und gibt 5 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml Eiswasser zu. Nach dem erneuten Einstellen des pH-Wertes auf 4–5 wird das Gemisch 6–8 h gerührt. Der ausgefallene Kupferkomplex wird abgesaugt und an der Luft getrocknet (Ausb. 2.20 g). 0.30 g Kupferkomplex werden mit 30 ml eiskaltem konz. Ammoniak versetzt und gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Man extrahiert 4mal mit insgesamt 80 ml Pentan. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Pentan i. Vak. bei 10–15°C abgezogen. Es verbleiben 0.13 g (52%, bezogen auf **4a**) **23** als hellgelbe Flüssigkeit.

UV (n-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 352 nm (119). – IR (Film): 1500  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 3.62$  (dd,  $J_{9,10} = 6$  Hz,  $J_{1,10} = 3$  Hz; 1H, 10-H), 3.91 (mc, 1H, 2-H), 4.17 (mc, 1H, 3-H), 4.28 (dd,  $J_{9,10} = 6$  Hz,  $J_{8,9} = 3$  Hz; 1H, 9-H), 4.37 (t,  $J_{1,7} = J_{7,8} = 4.5$  Hz; 1H, 7-H), 4.92 (td,  $J_{3,4} = J_{4,8} = 5$  Hz,  $J_{2,4} = 1.5$  Hz; 1H, 4-H), 6.81 (m,  $J_{7,8} = 5$  Hz,  $J_{8,9} = 3$  Hz; 1H, 8-H), 7.06 (m,  $J_{1,10} = 3$  Hz,  $J_{1,7} = 4.5$  Hz; 1H, 1-H).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$  (132.2) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20 Gef. C 72.45 H 6.32 N 20.49

*Pyrolyse von 23*: Proben von **23** in  $[\text{D}_5]$ Pyridin werden im NMR-Rohr in einem Thermostaten erhitzt und die Abnahme der Azoverbindung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Integration gegen zugesetztes  $[\text{H}_5]$ Pyridin ermittelt. Aus 6 Messungen über 2 h ergibt sich für die Abnahme von **23** bei 89.5°C die Geschwindigkeitskonstante  $k = 1.0782 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , entsprechend einer Halbwertszeit von 1.79 h. Aufgrund des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums entsteht als einziges Produkt der Stickstoffabspaltung aus **23** Semibullvalen **27**<sup>41</sup>).

*5,6-Diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien (24)*: 2.50 g (9.9 mmol) **21** werden in 50 ml Methanol mit 5 g Kaliumhydroxid wie für **23** beschrieben umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet. Man erhält 1.50 g Kupferkomplex, aus dem 0.50 g **24** (38%) gewonnen werden.

UV (n-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 352 nm (247). – IR (Film): 1510, 1500  $\text{cm}^{-1}$  (N=N). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 3.94$  (dd,  $J_{2,3} = 9$  Hz,  $J_{3,4} = 6$  Hz; 1H, 3-H), 4.35 (m, 1H, 2-H), 4.65 (m, 1H, 7-H), 5.22 (td,  $J_{3,4} = J_{4,8} = 6$  Hz,  $J_{2,4} = 1.5$  Hz; 1H, 4-H), 7.2–7.6 (m, 2H, 1-H, 8-H), 8.00 (m, 4H, 9-H, 10-H).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$  (134.2) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.88 Gef. C 71.67 H 8.16 N 20.10

*Pyrolyse von 24*: Proben von **24** werden in  $[\text{D}_5]$ Pyridin wie für **23** beschrieben erhitzt. Bei 89.5°C ergibt sich  $k = 1.2525 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , entsprechend einer Halbwertszeit von 15.37 h. Nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entsteht nur *Tricyclo[5.1.0.0<sup>4,8</sup>]oct-2-en (28)*<sup>42</sup>).

*5,6-Diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]dec-5-en (26)*: 2.50 g (9.8 mmol) **22** werden in 50 ml Methanol mit 5 g Kaliumhydroxid wie für **23** beschrieben umgesetzt und entsprechend aufgearbeitet. Man erhält 1.50 g Kupferkomplex, aus dem 0.51 g (38%) **26** gewonnen werden. Schmp. 210°C (geschl. Kapillare) (Lit.<sup>16</sup>) 207–209°C). Die Substanz ist laut IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit einem nach Lit.<sup>16</sup>) hergestellten Produkt.

UV (n-Heptan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 348 nm (276). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 16.13 ( $\text{CH}_2$ ), 20.83 ( $\text{CH}_2$ ), 25.87 ( $\text{CH}_2$ ), 32.17 ( $\text{CH}_2$ ), 33.18 ( $\text{CH}$ ), 46.41 ( $\text{CH}$ ), 83.37 ( $\text{CH}$ ), 88.75 ( $\text{CH}$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$  (136.2) Ber. C 70.55 H 8.88 N 20.57 Gef. C 70.81 H 8.98 N 20.80

**Bromierung von 4a:** Zu 1.63 g (6.5 mmol) **4a** in 50 ml Dichlormethan werden bei  $-60$  bis  $-80^\circ\text{C}$  1.04 g (6.5 mmol) Brom in 15 ml Dichlormethan langsam zugetropft. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Ether versetzt. Dabei fallen 1.76 g (66%) **31** kristallin an. Die Etherlösung wird eingengt und an neutralem Aluminiumoxid (Aktivität 3, Säule  $30 \times 1.5$  cm) mit Ether chromatographiert. Man erhält 0.42 g (15%) **32** in farblosen Kristallen.

*rel.-(1R,2R,6R)-2,6-Dibrom-9,10-diazatetracyclo[5.3.0.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,8</sup>]decan-9,10-dicarbon säure-dimethylester (31):* Schmp.  $164^\circ\text{C}$  (Methanol).

IR (KI): 3100, 3050 (Cyclopropan-CH), 1760  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau$  = 5.08 (dd,  $J_{7,8}$  = 6 Hz,  $J_{4,8}$  = 3.5 Hz; 1H, 8-H), 5.10 (s, 1H, 6-H), 5.28 (d,  $J_{1,7}$  = 6 Hz; 1H, 1-H), 5.55 (d,  $J_{2,3}$  = 4.5 Hz; 1H, 2-H), 6.17 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.23 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.07 (t,  $J_{1,7}$  =  $J_{7,8}$  = 6 Hz; 1H, 7-H), 7.53 (m, 1H, 4-H), 7.73 (m, 1H, 5-H), 8.26 (m, 1H, 3-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 25.69 (CH), 27.24 (CH), 29.90 (CH), 45.07 (CH), 46.35 (CH), 51.31 (CH), 53.98 ( $\text{OCH}_3$ ), 54.48 ( $\text{OCH}_3$ ), 60.99 (CH), 63.84 (CH), 156.51 (CO), 156.66 (CO). – MS:  $m/e$  = 408, 410, 412 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$  (410.1) Ber. C 35.15 H 3.44 N 6.83 Gef. C 35.10 H 3.36 N 6.91

*rel.-(1R,9S,10R)-9,10-Dibrom-5,6-diazatricyclo[5.2.1.0<sup>4,8</sup>]dec-2-en-5,6-dicarbon säure-dimethylester (32):* Schmp.  $168-169^\circ\text{C}$ .

IR (KI):  $1710\text{ cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau$  = 3.67 (dd,  $J_{2,3}$  = 9 Hz,  $J_{1,2}$  = 7.5 Hz; 1H, 2-H), 4.32 (dd,  $J_{2,3}$  = 9 Hz,  $J_{3,4}$  = 3.5 Hz; 1H, 3-H), 4.84 (dd,  $J_{4,8}$  = 6 Hz,  $J_{3,4}$  = 3.5 Hz; 1H, 4-H), 4.93 (d,  $J_{7,8}$  = 6 Hz; 1H, 7-H), 5.60 (bs, 1H, 9-H), 5.86 (mc<sup>17</sup>), 1H, 10-H), 6.20 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.62 (t,  $J_{4,8}$  =  $J_{7,8}$  = 6 Hz; 1H, 8-H), 6.85 (d,  $J_{1,2}$  = 7.5 Hz; 1H, 1-H). – MS:  $m/e$  = 408, 410, 412 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$  (410.1) Ber. C 35.15 H 3.44 N 6.83 Gef. C 35.17 H 3.25 N 6.79

*rel.-(1S,10S)-10-Hydroxy-5,6-diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]dec-2-en-5,6-dicarbon säure-dimethylester (33a):* Zu 3.62 g (14.5 mmol) **4a** in 100 ml Tetrahydrofuran gießt man 4.62 g (14.5 mmol) Quecksilberacetat in 100 ml Wasser. Das Gemisch färbt sich sofort intensiv gelb. Nach 60 h Rühren bei Raumtemp. läßt man zu der fast entfärbten Lösung 1.81 g Natriumborhydrid in 15 ml Wasser tropfen und rührt noch weitere 5 min. Die klare Lösung wird von dem schwarzen Niederschlag abgossen und 5 mal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit 150 ml Wasser, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der verbleibende Rückstand an Kieselgel (Säule  $30 \times 2$  cm) chromatographiert. Man eluiert zunächst so lange mit Dichlormethan, bis keine Substanz mehr aufgefangen wird. Anschließend läßt sich **33a** mit Essigsäure-ethylester als Laufmittel isolieren. Ausb. 2.60 g (67%) Schmp.  $140-142^\circ\text{C}$ .

IR (KI): 3530 (OH), 1705 und  $1720\text{ cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau$  = 4.18 (pseudo quint., 2H, 2-H, 3-H), 5.25 (pseudo t, 1H, 7-H), 5.40 (pseudo t,  $J_{3,4}$  = 5.5 Hz; 1H, 4-H), 5.71 (d,  $J_{9\text{endo},10}$  = 5.5 Hz; 1H, 10-H), 6.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.16 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.8–7.5 (m, 2H, 1-H, 8-H), 7.74 (dd,  $J_{\text{gem.}}$  = 15 Hz,  $J_{9\text{endo},10}$  = 5.5 Hz; 1H, 9-H<sub>endo</sub>), 8.20 (dd,  $J_{\text{gem.}}$  = 15 Hz,  $J_{8,9\text{exo}}$  = 7.5 Hz; 1H, 9-H<sub>exo</sub>), OH nicht angegeben.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$  (268.3) Ber. C 53.73 H 6.01 N 10.44 Gef. C 53.70 H 5.89 N 10.40

*10-Oxo-5,6-diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]dec-2-en-5,6-dicarbon säure-dimethylester (33c):* Zu 2.00 g (7.5 mmol) **33a** in 40 ml Aceton läßt man eine Lösung von 4.12 g Chrom(VI)-oxid in 6 ml Wasser und 4.2 g konz. Schwefelsäure tropfen. Nach Abklingen der exothermen Reaktion rührt man noch 2 h. Anschließend gibt man 150 ml Wasser zu und rührt bis zum Verschwinden des Nieder-



schlages. Es wird 5mal mit je 50 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, die organische Phase mit 200 ml Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand kristallisiert auf Zugabe von wenig Ether. Ausb. 1.38 g (70%) **33c**. Schmp. 116–118 °C.

IR (KI): 1695, 1720, 1750  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 3.82-4.40$  (m, 2H, 2-H, 3-H), 5.22 (mc,  $J_{3,4} = 4.5$  Hz,  $J_{4,8} = 4$  Hz; 1H, 4-H), 5.50 (mc,  $J_{1,7} = 3.5$  Hz,  $J_{7,8} = 5$  Hz; 1H, 7-H), 6.21 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.24 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.35–6.88 (m, 1H, 1-H), 7.04 (d,  $J_{\text{gem.}} = 19$  Hz, darunter m; 2H, 9- $\text{H}_{\text{endo}}$ , 8-H), 7.63 (dd,  $J_{\text{gem.}} = 19$  Hz,  $J_{8,9\text{exo}} = 6.5$  Hz; 1H, 9- $\text{H}_{\text{exo}}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$  (266.3) Ber. C 54.13 H 5.30 N 10.52 Gef. C 54.03 H 5.26 N 10.40

rel.-(1*S*,10*R*)-10-Hydroxy-5,6-diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]dec-2-en-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**33b**): 266 mg (1 mmol) **33c** werden in 15 ml Methanol mit 300 mg Natriumborhydrid 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure gibt man 30 ml Wasser hinzu und extrahiert 4mal mit insgesamt 60 ml Dichlormethan. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  liefert die organische Phase beim Entfernen des Lösungsmittels ein hochviskoses Öl, welches nach Zugabe von wenig Ether kristallisiert. Ausb. 150 mg (56%) **33b**. Schmp. 139–141 °C.

IR (KI): 3450 (OH), 1705, 1745  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 4.12$  (m, 2H, 2-H, 3-H), 5.25–6.00 (m, 3H, 4-H, 7-H, 10-H), 6.26 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.67–7.25 (m, 1H, 1-H), 7.30–8.06 (m, 2H, 8-H, 9-H), 8.40 (dd,  $J_{\text{gem.}} = 13$  Hz,  $J = 7$  Hz; 1H, 9-H), OH nicht angegeben.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$  (268.3) Ber. C 53.73 H 6.01 N 10.44 Gef. C 53.63 H 5.95 N 10.17

rel.-(1*S*,10*S*)-10-Hydroxy-5,6-diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]decan-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**34a**): 0.50 g (1.86 mmol) **33a** werden mit 0.20 g Palladium auf Aktivkohle (9.7proz.) in 10 ml Methanol bis zur Sättigung hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abziehen des Lösungsmittels bleiben 0.49 g eines fast farblosen Öles zurück, das auf Zugabe von wenig Ether kristallisiert. Ausb. 0.43 g (85%) **34a**. Schmp. 149–151 °C.

IR (KI): 3530 (OH), 1700, 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 5.32$  (m, 1H), 5.53–5.97 (m, 2H), 6.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.23 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.10–7.70 (m, 2H), 7.80–8.80 (m, 6H), OH nicht angegeben.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$  (270.3) Ber. C 53.33 H 6.71 N 10.36 Gef. C 53.30 H 6.61 N 10.19

5,6-Diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-5,9-dien (**25**): 500 mg (1.85 mmol) **34a** werden in 5 ml Pyridin mit 400 mg Methansulfonylchlorid versetzt und über Nacht bei 0 °C gehalten. Man verdünnt mit 100 ml Wasser und gibt so viel konz. Salzsäure zu, bis das Gemisch nicht mehr nach Pyridin riecht. Die wäßrige Lösung wird 4mal mit je 50 ml Dichlormethan geschüttelt und die organische Phase nach dem Waschen mit 100 ml Wasser über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird, wie für **23** beschrieben, mit 5 g Kaliumhydroxid in 40 ml Methanol umgesetzt und anschließend entsprechend aufgearbeitet. Ausb. 100 mg (40%) **25** als Öl. Zur Analyse wurde **25** gaschromatographisch (OV 101; 120 °C) gereinigt. Schmp. 187 °C (geschl. Kapillare).

IR (KI): 2520 (N=N), 1595  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 4.23$  (dd,  $J_{9,10} = 6$  Hz,  $J_{8,9} = 3$  Hz; 1H, 9-H), 4.46 (dd,  $J_{9,10} = 6$  Hz,  $J_{1,10} = 2.5$  Hz; 1H, 10-H), 4.67 (t,  $J_{1,7} = J_{7,8} = 6$  Hz; 1H, 7-H), 5.10–5.42 (m,  $J_{4,8} = 6$  Hz; 1H, 4-H), 7.06–7.50 (m, 2H, 1-H, 8-H), 8.30–8.75 (m, 2H, 3-H), 8.75–9.15 (m, 2H, 2-H).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$  (134.2) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.88 Gef. C 71.44 H 7.47 N 20.93

**25** zeigt nach 15 min Erhitzen auf 250 °C in einer geschlossenen Kapillare keine Änderung des Schmp.

*5,6-Diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5,9-trien-5-oxid (36)*: Zu 1.00 g (4 mmol) **4a** in 10 ml Methanol werden nacheinander 20 ml Wasserstoffperoxid (30proz.) und 5 g Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser gegeben. Das Gemisch wird 30 min unter Rückfluß gekocht, wobei man insgesamt 20 ml Wasserstoffperoxid (30proz.) zutropfen läßt. Man extrahiert 4 mal mit je 50 ml Dichlormethan, wäscht mit Wasser und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Ether an neutralem Aluminiumoxid (Aktivität 3, Säule 30 × 1.5 cm) chromatographiert. Ausb. 0.30 g (51%) **36**. Schmp. 85 °C.

IR (KI): 1510 cm<sup>-1</sup> (Azoxy). – <sup>1</sup>H-NMR: τ = 3.36 (dd, *J*<sub>9,10</sub> = 6 Hz, *J*<sub>1,10</sub> = 3 Hz; 1H, 10-H), 3.64 (m, *J*<sub>2,3</sub> = 9 Hz; 1H, 2-H), 4.03 (m, 1H, 3-H), 4.27 (dd, *J*<sub>9,10</sub> = 6 Hz, *J*<sub>8,9</sub> = 3 Hz; 1H, 9-H), 5.27 (m, *J*<sub>7,8</sub> = 5.5 Hz; 1H, 7-H), 5.37 (t, *J*<sub>3,4</sub> = *J*<sub>4,8</sub> = 5.5 Hz; 1H, 4-H), 6.34 (m, 1H, 8-H), 6.95 (m, *J*<sub>1,2</sub> = 5.5 Hz; 1H, 1-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 48.89 (CH), 53.05 (CH), 77.90 (NCH), 80.66 (NCH), 124.51 (CH), 126.84 (CH), 139.48 (CH), 144.77 (CH).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O (148.2) Ber. C 64.85 H 5.44 N 18.91 Gef. C 64.92 H 5.19 N 18.82

*5,6-Diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]deca-2,5-dien-5-oxid (37)*: 0.30 g (1.2 mmol) **21** werden in 10 ml Methanol mit 10 ml Wasserstoffperoxid (30proz.) versetzt und wie für **36** beschrieben mit 3 g Kaliumhydroxid in 10 ml Wasser umgesetzt. Es wird wie für **36** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 0.15 g (84%) **37**. Schmp. 66 °C.

IR (Film): 1500 cm<sup>-1</sup> (Azoxy). – <sup>1</sup>H-NMR: τ = 3.98 (m, *J*<sub>2,3</sub> = 9 Hz, *J*<sub>1,2</sub> = 4.5 Hz; 2H, 2-H, 3-H), 5.43 (m, 1H, 7-H), 5.71 (t, *J*<sub>3,4</sub> = *J*<sub>4,8</sub> = 6 Hz; 1H, 4-H), 6.88 (m, 1H, 8-H), 7.13 (m, 1H, 1-H), 8.01 (m, 4H, 9-H, 10-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 19.34 (CH<sub>2</sub>), 33.05 (CH<sub>2</sub>), 38.08 (CH), 45.44 (CH), 75.76 (NCH), 81.81 (NCH), 124.31 (CH), 135.94 (CH).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (150.2) Ber. C 63.97 H 6.72 N 18.65 Gef. C 64.14 H 6.74 N 18.79

*5,6-Diazatricyclo[5.3.0.0<sup>4,8</sup>]dec-5-en-5-oxid (38)*: 0.4 g (1.6 mmol) **22** werden wie für **36** beschrieben mit Kaliumhydroxid/Wasserstoffperoxid verseift. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Sublimation (120 °C/15 Torr). Ausb. 0.08 g (33%) **38**. Schmp. 176 °C.

IR (KI): 1505 cm<sup>-1</sup> (Azoxy). – <sup>1</sup>H-NMR: τ = 5.50 (m, 1H, 7-H), 5.70 (m, 1H, 4-H), 6.90 (m, 1H, 8-H), 7.65 (m, 1H, 1-H), 7.90–8.50 (m, 8H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 19.33 (CH<sub>2</sub>), 20.97 (CH<sub>2</sub>), 26.12 (CH<sub>2</sub>), 31.59 (CH<sub>2</sub>), 34.05 (CH), 46.61 (CH), 74.70 (NCH), 83.32 (NCH). Das Spektrum weist noch weitere Signale geringerer Intensität (13% der Hauptsignale) auf, die nicht zugeordnet werden können.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (152.2) Ber. C 63.12 H 7.96 N 18.41 Gef. C 63.23 H 7.92 N 18.34

*9,11-Dioxo-10-phenyl-4,5,8,10,12-pentaazahexacyclo[5.5.3.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,14</sup>.0<sup>8,12</sup>.0<sup>13,15</sup>]pentadecan-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (39a)*: Zu 1.0 g (4 mmol) **4a** in 60 ml Benzol läßt man unter Rückfluß 0.7 g NPTD in 100 ml Benzol tropfen. Man zieht das Lösungsmittel ab, versetzt den Rückstand mit Ether und filtriert 1.1 g (65%) **39a** ab. Schmp. 225–228 °C.

IR (KI): 1760, 1735, 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.50 (m, 5H, Aromaten-H), 4.73–5.23 (m, 3H, N–CH), 5.68 (m, 1H, N–CH), 6.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.79–7.29 (m, 1H), 7.89–8.46 (m, 3H, Cyclopropan-H).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (425.4) Ber. C 56.47 H 4.50 N 16.46 Gef. C 56.48 H 4.22 N 16.22

*9,11-Dioxo-10-phenyl-4,5,8,10,12-pentaazahexacyclo[5.5.3.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,14</sup>.0<sup>8,12</sup>.0<sup>13,15</sup>]pentadecan-5-oxid (39b)*: 0.50 g (3.4 mmol) **36** werden in 5 ml Chloroform mit 0.59 g (3.4 mmol) NPTD versetzt und zum Sieden bis zum Verschwinden der roten Farbe erhitzt. Zur trüben Lösung gibt man Aceton und saugt 0.45 g (41%) **39b** ab. Schmp. 264 °C.

IR (KI): 1785, 1700 (C=O), 1510 cm<sup>-1</sup> (Azoxy). – <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.52 (m, 5H, Aromaten-H), 4.70–5.25 (m, 3H, N–CH), 5.65 (m, 1H, N–CH), 6.38–6.88 (m, 1H), 7.50–8.40 (m, 3H, Cyclopropan-H).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (323.3) Ber. C 59.44 H 4.05 N 21.66 Gef. C 59.25 H 3.81 N 21.33

4,7-Di(2-pyridyl)-5,6,13,14-tetraazatetracyclo[7.5.0.0<sup>2,12</sup>.0<sup>3,8</sup>]tetradeca-3,5,7,10-tetraen-13,14-dicarbonsäure-dimethylester (**40**): Zu 1.30 g (5.2 mmol) **4a** in 5 ml Chloroform gibt man 2.45 g (10.4 mmol) 3,6-Di(2-pyridyl)-s-tetrazin<sup>43</sup>) und erwärmt bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 50°C. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit Essigsäure-ethylester aufgenommen, und es wird über Kieselgel filtriert. Das weitgehend eingeeengte Filtrat liefert beim Abkühlen auf -70°C und Abfiltrieren 0.35 g kristallines 3,6-Di(2-pyridyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin, identifiziert durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe<sup>43</sup>). Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.80 g (93%) **40**. Schmp. 207°C.

IR (KI): 1745, 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O). - <sup>1</sup>H-NMR: τ = 1.03 - 1.43 (m, 4H), 2.08 (td, J = 8 und 2 Hz; 2H), 2.38 - 2.70 (m, 2H), 3.34 (dd, J = 9 und 6 Hz; 1H), 4.31 (dd, J = 9 und 5 Hz; 1H), 4.65 (t, J = 5 Hz; 1H), 4.80 - 5.33 (m, 2H), 5.33 - 5.62 (m, 1H), 6.08 (s, 3H), 6.12 (s, 3H).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (456.5) Ber. C 63.15 H 4.42 N 18.41 Gef. C 62.91 H 4.30 N 18.17

1,12-Dimethyl-15-oxo-13,14-diphenyl-5,6-diazapentacyclo[10.2.1.0<sup>2,11</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>4,10</sup>]penta-deca-8,13-dien-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**41**): 2.80 g (11.2 mmol) **4a** und 2.91 g (11.2 mmol) 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon<sup>44</sup>) in 30 ml Toluol werden 48 h auf 100°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Zugabe von wenig Ether kristallisieren 3.15 g (55%) **41** vom Schmp. 205°C. - IR (KI): 1770, 1735, 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (510.6) Ber. C 72.92 H 5.92 N 5.49 Gef. C 72.97 H 5.91 N 5.55

0.30 g (0.6 mmol) **41** werden 15 min unter Sauerstoffausschluß auf 250°C erhitzt. Anschließend wird mit Ether an neutralem Aluminiumoxid (Aktivität 3, Säule 20 × 1.5 cm) chromatographiert. Man erhält ein gelbes, hochviskoses Öl, von dem keine befriedigende Elementaranalyse erhalten wurde. Ausb. 0.13 g. Aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums kommt dem Thermolyseprodukt die Konstitution 4,7-Dimethyl-5,6-diphenyl-13,14-diazatetracyclo[7.5.0.0<sup>2,12</sup>.0<sup>3,8</sup>]tetradeca-4,6,10-trien-13,14-dicarbonsäure-dimethylester (**42**) zu. - <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.65 - 3.50 (m, 10H), 3.74 - 4.36 (m, J = 9 Hz; 2H, H-C=C-H), 5.16 - 5.58 (m, 2H, N-CH), 6.21 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.43 - 6.85 (m, 1H), 6.86 (d, J = 11 Hz; 1H), 7.12 (d, J = 11 Hz; 1H), 7.28 - 7.61 (m, 1H), 8.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 8.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

Röntgenstrukturanalyse von **37**: Einkristalle von **37** ließen sich durch Umkristallisieren aus Pentan gewinnen. Ein unter dem Polarisationsmikroskop klar auslöschendes Exemplar wurde für die röntgenographischen Untersuchungen in eine Kapillare aus Lindemannglas eingeschmolzen. Aus Drehkristall-, Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen wurden Kristallsystem und Lauegruppe bestimmt. Diese legen zusammen mit den systematischen Auslöschungen (*h00* mit

Tab. 1. Orts- und Temperaturparameter ( $\times 10^4$ ) von **37**, Standardabweichungen in Klammern. Der anisotrope Temperaturfaktor besitzt die Form  $\exp[-2\pi^2(U_{11}a^*{}^2h^2 + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)]$

	X	Y	Z	U <sub>11</sub> /U	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C 1	3992(2)	3687(4)	3156(5)	400(15)	550(19)	425(17)	96(17)	50(15)	-76(13)
C 2	3613(2)	4804(4)	5003(7)	378(14)	345(14)	690(23)	-35(16)	-96(17)	-5(13)
C 3	3224(2)	4100(4)	6766(6)	381(14)	478(19)	481(19)	158(18)	-30(16)	44(14)
C 4	3091(2)	2148(4)	6728(5)	369(15)	500(18)	364(16)	63(16)	23(13)	-25(14)
C 7	3588(2)	1854(4)	3053(5)	380(14)	467(16)	387(15)	-115(18)	23(13)	26(15)
C 8	3767(2)	1188(4)	5533(6)	417(16)	303(14)	593(21)	54(17)	-28(16)	35(12)
C 9	4610(2)	1825(5)	6050(6)	379(13)	568(19)	607(20)	4(22)	-65(14)	86(15)
C 10	4816(2)	3145(5)	4101(6)	380(15)	624(20)	628(20)	-3(22)	72(15)	-44(17)
N 5	2449(1)	1929(3)	4859(4)	348(11)	334(11)	528(14)	7(15)	-15(12)	-39(11)
N 6	2723(1)	1864(3)	2792(4)	421(13)	469(14)	438(13)	-61(15)	-39(13)	-50(13)
O	1725(1)	1992(3)	5348(4)	325(10)	648(15)	805(16)	61(16)	51(11)	-47(10)

Tab. 2. Abstände (pm) und Winkel (°) in 37, Standardabweichungen in Klammern

C 1 - C 2	149.7(4)	C 2 - C 1 - C 10	106.7(2)	C 8 - C 7 - C 1	100.1(2)
- C 7	154.9(3)	C 2 - C 1 - C 7	110.3(2)	C 8 - C 7 - N 6	106.9(2)
- C 10	154.7(3)	C 10 - C 1 - C 7	100.0(3)	C 1 - C 7 - N 6	115.9(2)
C 2 - C 3	131.6(3)	C 3 - C 2 - C 1	121.6(3)	C 9 - C 8 - C 7	104.8(2)
C 3 - C 4	150.2(3)	C 4 - C 3 - C 2	117.6(3)	C 9 - C 8 - C 4	117.4(2)
C 4 - C 8	151.9(3)	C 8 - C 4 - C 3	111.6(2)	C 7 - C 8 - C 4	96.3(2)
- N 5	152.9(3)	N 5 - C 4 - C 8	99.6(2)	C 10 - C 9 - C 8	106.0(2)
C 7 - C 8	153.6(3)	N 5 - C 4 - C 3	102.8(2)	C 1 - C 10 - C 9	102.9(2)
- N 6	146.5(3)	C 4 - N 5 - O	122.0(2)	N 6 - N 5 - C 4	113.3(2)
C 8 - C 9	153.1(3)	C 7 - N 6 - N 5	105.6(2)	N 6 - N 5 - O	124.4(2)
C 9 - C 10	133.6(3)				
N 5 - N 6	127.1(3)				
- O	125.2(3)				

$h = 2n + 1, 0k0$  mit  $k = 2n + 1$  und  $00l$  mit  $l = 2n + 1$ )  $P2_12_1D_2^4$  als Raumgruppe fest. Weitere Kristalldaten:

$a = 1685.6$  (9) pm,  $b = 758.6$  (5) pm,  $c = 571.8$  (4) pm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , Kristallabmessungen  $0.2 \times 0.3 \times 0.4$  mm<sup>3</sup>,  $V = 731.2 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $F(000) = 320$ ,  $D_x = 1.36$  g · cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ .

Die Datensammlung erfolgte mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer PW 1100/Philips (Graphitmonochromator; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung;  $8^\circ \leq 2\Theta \leq 56^\circ$ ;  $\omega$ -scan;  $\Delta\omega = 1.4^\circ$ ;  $0.06^\circ$  s<sup>-1</sup>; 1084 unabhängige Reflexe, von denen 742 mit  $I \geq 1.5 \sigma(I)$  für die Strukturbestimmung verwendet wurden). In Abständen von 2 h wurden die Intensitäten von zwei Referenzreflexen gemessen. Sie zeigten während der gesamten Meßzeit keine signifikanten Schwankungen. Die Daten wurden auf Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert, jedoch nicht auf Absorption ( $\mu = 0.55$  cm<sup>-1</sup>). Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst, wobei zur Festlegung des Ursprungs und des Enantiomorphen die Phasen von vier Reflexen definiert und vier weiteren Reflexen mehrere Phasen zugeordnet wurden. Aus den resultierenden E-Maps konnten die Positionen der C, N und O-Atome entnommen werden. Die Verfeinerung der Ortskoordinaten und isotropen Temperaturparameter ergab einen  $R$ -Wert von 0.123. Eine anschließend gerechnete Differenzfouriersynthese ließ die Position aller H-Atome erkennen. Die Verfeinerung aller Parameter (C, N, O mit anisotropen, H mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren) wurde bei Verschiebungen kleiner als 1/10 der Standardabweichungen als abgeschlossen angesehen. Die  $R$ -Werte für 742 Reflexe betragen  $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.048$  und  $R_w = \sum \sqrt{w} |F_o| - |F_c| / \sum \sqrt{w} |F_o| = 0.046$ , gewichtet wurde mit  $w = 1/\sigma^2(F_o) + gF_o^2$ ,  $\sigma$  wurde aus der Zählstatistik berechnet,  $g$  wurde gegen Ende der Verfeinerung freigegeben und konvergierte gegen 0.0009.

Tab. 1 enthält die Orts- und Temperaturparameter, Tab. 2 die interatomaren Abstände. Der überwiegende Teil der Rechnungen zur Strukturauflösung erfolgte mit dem Programmsystem SHELX<sup>45</sup>).

## Literatur

- 1) S. Patai, The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy groups, J. Wiley and Sons, London-New York-Sydney-Toronto 1975.
- 2) J. A. Berson, S. S. Olin, E. W. Petrillo und P. Bickart, Tetrahedron **30**, 1639 (1974).
- 3) R. Askani, Chem. Ber. **102**, 3304 (1969).
- 4) E. L. Allred und J. C. Hinshaw, Chem. Commun. **1969**, 1021.
- 5) H. Tanida, S. Teratake, Y. Hata und M. Watanabe, Tetrahedron Lett. **1969**, 5341.
- 6) R. Askani und W. Schwertfeger, Chem. Ber. **110**, 3046 (1977).
- 7) H. E. Zimmerman, R. J. Boettcher, N. E. Buehler, G. E. Keck und M. G. Steinmetz, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7680 (1976).
- 8) J. P. Snyder, L. Lee und D. G. Farnum, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3816 (1971).
- 9) R. Askani, Tetrahedron Lett. **1970**, 3349.

- 10) L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5765 (1970).
- 11) R. M. Moriarty, C.-L. Yeh und N. Ishibi, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3085 (1971).
- 12) Y. C. Toong, W. T. Borden und A. Gold, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1549.
- 13) R. Askani, R. Kirsten und B. Dugall, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3891.
- 14) R. Askani und M. Wieduwilt, *Chem. Ber.* **109**, 1887 (1976).
- 15) R. Askani, I. Gurang und W. Schwertfeger, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1315.
- 16) M. Schwarz, A. Besold und E. R. Nelson, *J. Org. Chem.* **30**, 2425 (1965).
- 17) Bei 30 – 40 °C ist das Signal des zum Halogen  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatoms im Gegensatz zu allen anderen Signalen unstrukturiert verbreitert. Beim Erwärmen auf 60 – 70 °C tritt reversibel eine Verschärfung dieses Signals ein. Als Ursache für diese Temperaturabhängigkeit sehen wir die räumliche Nähe einer der Urethangruppen, deren freie Beweglichkeit erst bei höheren Temperaturen möglich ist.
- 18) A. de Meijere, O. Schallner, C. Weitemyer und W. Spielman, *Chem. Ber.* **112**, 908 (1979).
- 19) S. Gäb, H. Parlar, W. P. Cochrane, H. G. Fitzky, D. Wendisch und F. Korte, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1.
- 20) L. A. Paquette, D. R. James und G. H. Birnberg, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7454 (1974).
- 21) R. Huisgen und G. Boche, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1769; R. Huisgen und J. Gasteiger, *Angew. Chem.* **84**, 1187 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1105 (1972); J. Gasteiger und R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3665.
- 22) Konfigurationsisomere bezüglich der Stellung der Bromatome sind im folgenden außer acht gelassen.
- 23) W. Kirmse und T. Olbricht, *Chem. Ber.* **108**, 2616 (1975); C. W. Jefford, S. Genevay-Höck, A. Delay, J. Mareda und U. Burger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2549.
- 24) R. J. Crawford und M. Ohno, *Can. J. Chem.* **52**, 3134 (1974); P. S. Engel und D. J. Bishop, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6754 (1975); P. S. Engel, D. J. Bishop und M. A. Page, ebenda **100**, 7009 (1978).
- 25) B. Bakuzis, J. K. Kochi und P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1434 (1970).
- 26) R. Sustmann und R. W. Gellert, *Chem. Ber.* **111**, 42 (1978).
- 27) V. T. Bandurco und J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4643; H. Olsen und J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1524 (1977).
- 28) F. D. Greene und S. S. Hecht, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 575.
- 29) J. P. Snyder, V. T. Bandurco, F. Darack und H. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5158 (1974).
- 30) K. G. Taylor, S. R. Isaac und J. C. Swigert, *J. Org. Chem.* **41**, 1146 (1976).
- 31) L. Hoesch und H. P. Weber, *Helv. Chim. Acta* **60**, 3015 (1977).
- 32) [D<sub>22</sub>]Tris[1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionato]europium.
- 33) S. Larsen und J. P. Snyder, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **33**, 31 (1979).
- 34) W. H. Bearden, R. Davis, M. R. Willcott und J. P. Snyder, *J. Org. Chem.* **44**, 1974 (1979).
- 35) Tris(dipivalomethanato)ytterbium.
- 36) J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, *Chem. Ber.* **98**, 1435 (1965); R. M. Warrenner, J. A. Elix und W. S. Wilson, *Aust. J. Chem.* **26**, 389 (1973).
- 37) J. Gasteiger, G. E. Gream, R. Huisgen, W. E. Konz und K. Schnegg, *Chem. Ber.* **104**, 2412 (1971).
- 38) R. Huisgen, W. E. Konz und G. E. Gream, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4105 (1970); Dissertation W. E. Konz, Univ. München 1970.
- 39) M. S. Kharasch, R. C. Seyler und F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 882 (1938).
- 40) M. Busch und H. Stöve, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 1063 (1916).
- 41) H. E. Zimmerman und G. L. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 183 (1966).
- 42) W. P. Roth und B. Peltzer, *Liebigs Ann. Chem.* **685**, 56 (1965).
- 43) J. F. Geldard und F. Lions, *J. Org. Chem.* **30**, 318 (1965).
- 44) C. F. H. Allen und J. A. VanAllen, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5165 (1950).
- 45) G. Sheldrick, Programmsystem SHELX-76, Cambridge 1976.