

1,3-Dipolare Cycloadditionen, 86<sup>1)</sup>

## Aromatische Azoxyverbindungen und gespannte Cycloalkene<sup>2)</sup>

Rolf Huisgen\* und Francisco Palacios Gamba

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 4. November 1981

4,4'-Dicyan- und 4,4'-Dinitroazoxybenzol sowie Benzo[*c*]cinnolin-*N*-oxid vereinigen sich mit (*E*)-Cycloocten und (1*E*, 5*Z*)-1,5-Cyclooctadien zu bicyclischen 1,2,3-Oxadiazolidinen, die in situ unter Öffnung beider Ringe 1,3-dipolare Cycloreversion erleiden. Die entstehenden Azomethinimine, die über eine Hexamethylen-Kette mit einer Aldehydgruppe verbunden sind, addieren sich an ein zweites Molekül des gespannten Cycloalkens unter Bildung von Derivaten des Cyclooctapyrazols in hoher Ausbeute. Mit der Bildung dieser 1:2-Addukte konkurriert bei niedriger Konzentration des (*E*)-Cyclooctens eine 1,4-H-Verschiebung des intermediären Azomethin-imins, die zum Enhydrazin als 1:1-Produkt führt.

### 1,3-Dipolar Cycloadditions, 86<sup>1)</sup>

#### Aromatic Azoxy Compounds and Strained Cycloalkenes<sup>2)</sup>

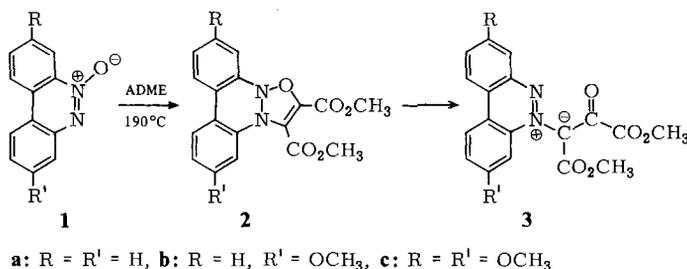
4,4'-Dicyano- and 4,4'-dinitroazoxybenzene as well as benzo[*c*]cinnoline *N*-oxide combine with (*E*)-cyclooctene or (1*E*, 5*Z*)-1,5-cyclooctadiene to give bicyclic 1,2,3-oxadiazolidines which undergo in situ 1,3-dipolar cycloreversion with opening of both rings. Azomethine imines are formed which are connected by a hexamethylene chain with an aldehyde function. These new 1,3-dipoles add to a second molecule of the strained cycloalkene and furnish derivatives of cyclooctapyrazole as 1:2 adducts in high yields. A 1,4 H-shift of the intermediate azomethine imine competes at low concentration of the (*E*)-cyclooctene and produces an 8-hydrazino-7-octenal as a 1:1 product.

Die 1960 veröffentlichte Systematik enthielt die Azoxyverbindungen unter den 1,3-Dipolen des Allyltyps<sup>3)</sup>. Obwohl „Azoxybenzid“ seit 1845 bekannt ist<sup>4)</sup>, fanden sich Cycloadditionen dieser Verbindungsklasse nicht beschrieben; auch Bemühungen unseres Laboratoriums, mit aliphatischen Azoxyverbindungen Cycloadditionen zu erzielen<sup>5)</sup>, waren nicht erfolgreich. Schon 1938 führte L. I. Smith<sup>6)</sup> an, warum man mit einer Anlagerung von Heteromehrfachbindungen an Azoxyverbindungen nicht rechnen könne; die neue Einfachbindung zwischen zwei Heteroatomen sei zu schwach.

Rees et al.<sup>7)</sup> gelang es 1973, bei der Umsetzung von Benzo[*c*]cinnolin-*N*-oxiden (1) mit Acetylcyclooctadienolcarbonsäure-dimethylester bei 190 °C eine 1,3-Cycloaddition nachzuweisen. Aus 1a–c wurden die Azomethin-imine 3 zu 2, 5 und 7% erhalten. Die primären 1,3-Cycloaddukte 2 hatten also elektrocyclische Ringöffnung<sup>8)</sup> erlitten. Möglicherweise ist der einleitende Schritt reversibel; mit der endothermen 2-Bildung konkurrieren Nebenreaktionen.

Das mit der Einführung störungstheoretischer Gedankengänge<sup>9–12)</sup> erzielte tiefere Verständnis vom Wesen konzertierter Cycloadditionen ließ tiefliegende  $\pi$ -MOs für

Azoxyverbindungen voraussehen. Weniger die elektrophile Dreifachbindung des Acetylendicarbonesters als elektronenreiche Mehrfachbindungen sollten zu raschen Cycloadditionen mit LU(1,3-Dipol)-HO(Dipolarophil)-Dominanz im Übergangszustand führen. Da die Azoxygruppe recht stabil ist und im Rahmen der 1,3-Cycloaddition die schwache NO-Einfachbindung entsteht, sollte dem Dipolarophil keine zu hohe  $\pi$ -Bindungsenergie zukommen.



Im (*E*)-Cycloocten stehen die  $\pi$ -Atomorbitale nicht parallel, sondern schließen einen Winkel von  $>20^\circ$  ein<sup>13</sup>. Eine Folge der „schlechten“  $\pi$ -Bindung ist es, daß der Übergang in Cycloocten mit einer Minderung der Ringspannung von 6.3 kcal mol<sup>-1</sup> verbunden ist<sup>14</sup>. Anhand der Enthalpien von Diels-Alder-Reaktionen mit Cyclopentadien definierte Leitich<sup>15</sup> „Additionsspannungen“ des (*E*)-Cyclooctens von 5.6 kcal mol<sup>-1</sup> und des (1*E*,5*Z*)-1,5-Cyclooctadiens von 17.5 kcal mol<sup>-1</sup>. Die Lösung dieser Spannungsenergie trägt – mit negativem Vorzeichen einzusetzen – zur Reaktionsenthalpie der Cycloaddition bei. Leitich<sup>15</sup> vermochte mit den beiden (*E*)-Cycloalkenen als Dipolarophilen die ersten thermischen 1,3-Cycloadditionen der aromatischen Nitrogruppe auszuführen; die Cycloocta[c]dioxazol-Derivate waren isolierbar.

Im letzten Jahrzehnt wurden mehrere Methoden entwickelt, um *cis*- in *trans*-Cycloalkene überzuführen. Die Arbeitsweise von Whitham<sup>16</sup> erwies sich als zuverlässig. Mit Azoxybenzol selbst vereinigten sich weder (*E*)-Cycloocten noch (*E,Z*)-Cyclooctadien in definierter Weise. Wir nutzten die Erfahrung von Leitich<sup>15</sup>, nach der eine 4-ständige Cyan- oder Nitrogruppe die Geschwindigkeitskonstante des Nitrobenzols gegenüber (*E,Z*)-Cyclooctadien 82- bzw. 126fach erhöht.

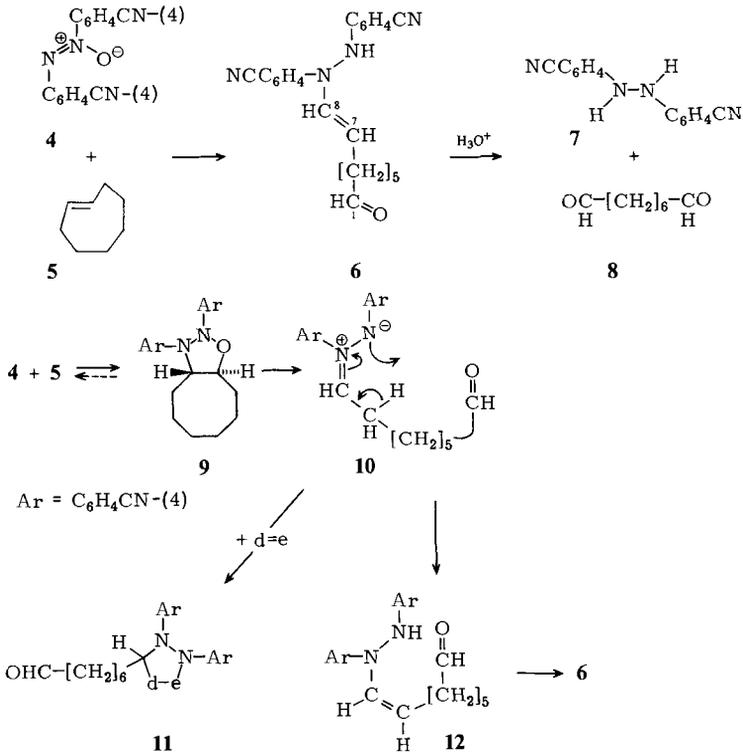
### A. Enhydrazin aus 4,4'-Dicyanazoxybenzol und (*E*)-Cycloocten

Das 4,4'-Dicyanazoxybenzol (4) löste sich bei der Umsetzung mit 1.05 Äquivalenten (*E*)-Cycloocten (5) in siedendem Glycoldimethylether in 2 Stunden; nach 36 Stunden wurden noch 8% 4 zurückgewonnen. Um das empfindliche Enhydrazin zu isolieren, muß peinlich säurefrei aufgearbeitet werden. Präparative Schichtchromatographie gestattete die Isolierung von 82% eines gelben Harzes, das sich trotz fehlender Kristallisationsneigung als analysenreines Enhydrazin 6 erwies.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des 8-[*N,N'*-Bis(*p*-cyanphenyl)hydrazino]-7-octenals (6) zeigt das aldehydische 1-H als Triplet bei  $\delta$  9.70 (Butyraldehyd 9.74<sup>17</sup>) und das vinyli-sche 7-H als Doppeltriplett bei 5.15 mit  $J_{7,8} = 13.3$  Hz und  $J_{6,7} = 7.2$  Hz.  $J_{vic}$  von Ethy-lenderivaten hängt bekanntlich von der Elektronegativität der Substituenten ab<sup>18</sup>;

man errechnet für C- und N-Substitution  $J_{trans} = 14.7$  und  $J_{cis} = 5.6$  Hz. Die zu 13.3 Hz gefundene Kopplungskonstante kennzeichnet somit **6** als *trans*-Olefin. Das Doppeltriplett des 8-H erscheint bei  $\delta$  7.03 zwischen den BB'-Teilen der beiden aromatischen AA'BB'-Systeme; die kleine Dreifachaufspaltung geht auf die Allylkopplung  $J_{6,8} = 1$  Hz zurück. Zwei der fünf Methylengruppen, nämlich 2-H<sub>2</sub> und 6-H<sub>2</sub>, treten stärker entschirmt bei  $\delta$  2.5 zentriert auf. Bei Einstrahlung in diesen Bereich findet man die Vinyl-H als AB-System und das 1-H als Singulett.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erkennt man das Dublett des Aldehyd-C-Atoms bei  $\delta$  202.3 (Octanal 202.6<sup>17)</sup>) und die Dubletts der olefinischen C-7 und C-8 bei 111.1 und 126.5. Sämtliche aromatischen C-Atome lassen sich aufgrund geeigneter Vergleiche zuordnen. Das IR-Spektrum bietet die NH-Valenzschwingung bei 3360 und die des Aldehyd-carbonyls bei 1723 cm<sup>-1</sup>.



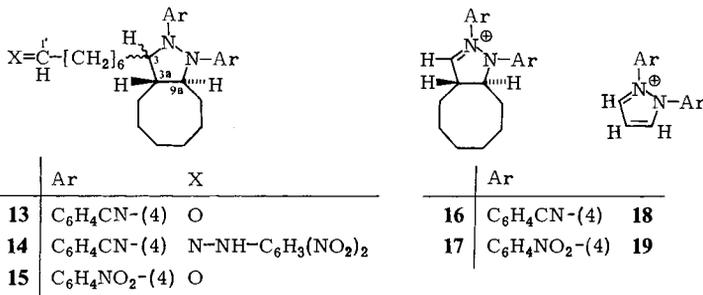
Saure Hydrolyse des Enhydrazins **6** erbrachte Korksäuredialdehyd (**8**) und 4,4'-Dicyanhydrazobenzol (**7**) zu je 85%. Der Dialdehyd **8** wurde als Bis(2,4-dinitrophenylhydrazon) charakterisiert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **7** fand sich das NH bei  $\delta$  7.97, während die 8 aromatischen H ein AA'BB'-Spektrum bildeten. Das Massenspektrum von **7** weist den Molekülpeak  $m/e$  234 zu 66% auf, während C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, die halbe Molekülmasse, den Basispeak bildet. Man kann die gesamte Umsetzung **4** + **5** → **7** + **8** als Redoxreaktion betrachten, bei der vier Oxidationsäquivalente von **4** auf **5** übertragen werden.

Wie kommt es zur Bildung des Enhydrazins **6**? Auf die zu **9** führende 1,3-dipolare Cycloaddition folgt eine 1,3-Cycloreversion, bei der unter Öffnung beider Ringe **10** entsteht; in **10** ist eine Azomethin-imin-Gruppe über eine Hexamethylen-Kette mit der Aldehydfunktion verbunden. Die Cycloreversion bezieht ihre Triebkraft u. a. aus der Labilität der NO-Einfachbindung, die nur mit 52 kcal mol<sup>-1</sup> zur Bindungsenergie beiträgt. Es ist möglich, daß die einleitende Cycloaddition eine Gleichgewichtsreaktion ist, die in der 1,3-dipolaren Cycloreversion von **9** einen irreversiblen Folgeschritt findet.

Das Azomethin-imin **10** erleidet eine H-Verschiebung, die entweder intermolekular durch Prototropie oder intramolekular durch orbitalsymmetrie-erlaubte 1,4-H-Verschiebung zustandekommt. Aus letzterer sollte das *cis*-Enhydrazin **12** hervorgehen. Man darf aber vermuten, daß wie bei *cis*-Enaminen<sup>19)</sup> die *cis,trans*-Isomerisierung rasch erfolgt und das Gleichgewicht sich auf der Seite der *trans*-Verbindung **6** befindet. In den im nächsten Abschnitt beschriebenen Abfangreaktionen mit Dipolarophilen gewinnt das Auftreten des Azomethin-imins **10** eine Stütze.

### B. 1:2-Produkte aus Azoxyverbindungen und (*E*)-Cycloocten

In einem weiteren Versuch wählte man das Molverhältnis 1:2.1 für **4** und **5** und verminderte das Volumen des Glycoldimethylethers derart, daß die Konzentration an (*E*)-Cycloocten 7mal größer war als im oben beschriebenen Experiment. Nach 2tägiger Reaktion bei 60°C gewann man durch Schichtchromatographie neben 6% Enhydrazin **6** aus einer rascher wandernden Zone das gleichfalls nichtkristalline 1:2-Addukt **13** mit 70% Ausbeute. Leicht erkennt man in **13** ein Abfangprodukt des Typs **11**, in welchem eine zweite Molekel **5** als Dipolarophil mit dem Azomethin-imin **10** zusammengetreten ist. Im gesonderten Versuch wurde festgestellt, daß das Enhydrazin **6** nicht mit (*E*)-Cycloocten weiterreagiert, also nicht Zwischenstufe auf dem Wege zu **13** ist.



Das Bisaddukt **13** gab eine korrekte Elementaranalyse. Im Massenspektrum trat der Molekülpeak *m/e* 468 als Basispeak auf. Zwei Modi der Aldehyd-Fragmentierung, CO-Abgabe und McLafferty-Umlagerung, fanden sich mit M<sup>+</sup> - CO und H<sub>2</sub>C = CHO<sup>+</sup> vertreten. Aus dem Verlust von [CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>CHO ging das Pyrazolinium-Ion **16** (44%) und aus dem zusätzlichen von C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> das Pyrazolium-Ion **18** (10%) hervor.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Signal des Aldehydprotons von **13** bei δ 9.55 legte ein Gemisch vergleichbarer Mengen zweier Diastereomerer nahe, deren Trennung nicht gelang. Die Banden des 3-H und 9a-H bei δ 3.7 und 3.3 sind auffallend breit und verwaschen. Die IR-Carbonylschwingung findet sich bei 1718 cm<sup>-1</sup>.

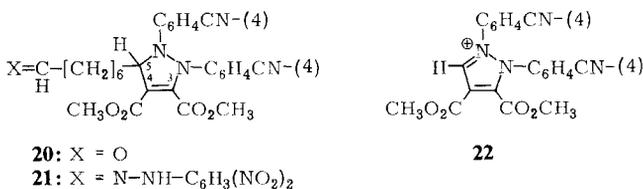
Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon **14** fiel nach Schichtchromatographie zu 87% als orangegelbes Glas an. Spektren und analytische Daten entsprachen der Erwartung.

Auch das 4,4'-Dinitroazoxybenzol (**23**) löste sich nur langsam bei der Umsetzung mit (*E*)-Cycloocten in THF; nach 3 Tagen bei 50 °C waren noch 14% nicht umgesetzt. Die schichtchromatographische Reinigung erbrachte 75% des Bisaddukts **15** als rotes Öl, ohne daß ein Monoaddukt (Enhydrazin) hier nachweisbar war. Möglicherweise ist die 1,3-dipolare Aktivität des intermediären Azomethin-imins **10**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-(4), größer als die der Cyanphenyl-Verbindung. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **15** treten bei δ 9.82 und 9.77 zwei Triplets mit *J* = 1.6 Hz für die Aldehydprotonen zweier Diastereomere im 4:1-Verhältnis auf. Den Formelbildern **13** und **15** entsprechend, nehmen wir an, daß sich die Stereoisomerie auf unterschiedliche relative Konfiguration in 3- und 3a-Position bezieht. Ohne Beweis sei die *trans*-Verknüpfung der beiden Ringe in **13** und **15** angenommen. Die Retention bei konzentrierten Cycloadditionen an (*E*)-Cycloocten, auch bei Umsetzungen mit 1,3-Dipolen (Diazomethan<sup>20,21</sup>), Phenylazid<sup>21</sup>, Mesitonitriloxid<sup>22</sup>) wurde mehrfach nachgewiesen.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **15** sind die Signale der Diastereomeren aufgrund der Intensität unterscheidbar, wobei die Absorptionen teilweise, z. B. für die aldehydischen C-1' bei δ 202.2, zusammenfallen. Die beiden aromatischen Kerne sind nichtäquivalent. Das Massenspektrum von **15** schließt sich dem von **13**, auch im Auftreten des Molekülpeaks *m/e* 508 als Basispeak, eng an.

### C. Abfangen des intermediären Azomethin-imins mit einem zweiten Dipolarophil

Das intermediäre Azomethin-imin **10** besitzt nicht nur eine höhere 1,3-dipolare Aktivität als die Azoxyaromaten; aufgrund der unterschiedlichen π-MO-Energien ist auch das Dipolarophilen-Spektrum verschieden. Es ist daher denkbar, für die in situ-Vereinigung mit **10** ein anderes Dipolarophil vorzusehen als **5**.



4,4'-Dicyanazoxybenzol (**4**) ist inert gegenüber Acetylcandicarbonsäure-dimethylester (ADME) bei Raumtemperatur. Als man der Suspension von **4** in THF und 5 Moläquivalenten ADME in 3 Stunden 1.1 Äquivalente **5** zutropfte, ging die Azoxyverbindung **4** langsam in Lösung; nach 4 Stunden bei 60 °C und 2 Tagen bei 20 °C wurden noch 22% **4** zurückgewonnen. Das gelbe Öl des 1:1-Addukts **20**, das bei der Schichtchromatographie zu 75% anfiel, wurde nicht analysenrein erhalten. Wohl gelang dies bei dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon **21**, obwohl dieses gleichfalls der Kristallisationsneigung ermangelte.

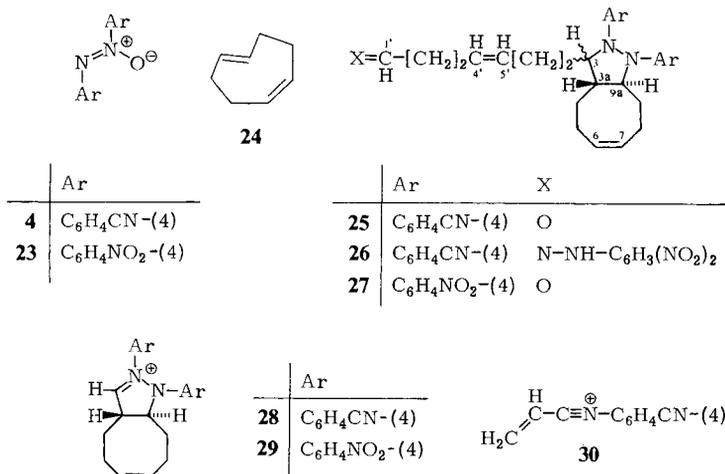
Im IR-Spektrum von **20** findet man die Carbonylschwingungen der Aldehyd- und Estergruppe bei 1722 und 1743  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bietet das Triplet des Aldehyd-H bei  $\delta$  9.71 und die Estermethyl-Singulets bei 3.93 und 3.69. Das Signal des 5-H bei  $\delta$  4.5 ist verbreitert, wohl durch den Einfluß des benachbarten Stickstoffatoms auf die Relaxation. Bezeichnend ist, daß im Massenspektrum des 3-Pyrazolins **20** der Molekülpeak nur zu 1% vertreten ist, während  $\text{M}^+ - [\text{CH}_2]_6\text{CHO}$  den Basispeak bildet; aus der Abspaltung der Seitenkette geht das aromatische Pyrazolium-Ion **22** hervor. Das bei der McLafferty-Fragmentierung der Aldehyd-Seitenkette entstehende Radikalkation  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOH}^+$  findet sich zu 35%.

Das reine 2,4-Dinitrophenylhydrazon **21** ermöglichte eine  $^{13}\text{C-NMR}$ -Analyse mit vollständiger Zuordnung.

Entsprechende Abfangversuche des Azomethin-imins **10**,  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ -(4), mit Maleinsäure- oder Fumarsäure-dimethylester waren nicht erfolgreich. Die zu **6** führende Tautomerisierung ließ sich nicht unterdrücken.

#### D. Azoxyaromaten und (1*E*, 5*Z*)-1,5-Cyclooctadien

Die infolge erhöhter Ringspannung gesteigerte Reaktivität des (1*E*, 5*Z*)-1,5-Cyclooctadiens (**24**) äußerte sich nicht nur in der Reaktion mit **4** und **23** bei *Raumtemperatur*. Die Umsetzung von **4** mit 1.1 Äquivalenten **24** in verdünnter Lösung (0.4 M) in Glycoldimethylether – aus **5** wurde dabei lediglich das 1:1-Produkt **6** erhalten – erbrachte nur das Bisaddukt **25** neben 48% zurückgewonnenem **4**. Das zweite Molekül des hochaktiven Dipolarophils **24** tritt also so rasch mit dem **10** entsprechenden, hier nicht eigens formulierten Azomethin-imin zusammen, daß der Tautomerisierung zum Enhydrazin keine Chance bleibt.



Aus **4** und **24**, im 1:2.1-Verhältnis in THF umgesetzt, gelangte man zu 85% **25**, wiederum als analysenreines Harz vorliegend. Die Struktur wurde durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit Doppelresonanz gesichert. Bei  $\delta$  9.71 und 9.64 traten die Triplets der

Aldehyd-H von zwei Diastereomeren im 76:24-Verhältnis auf. Einstrahlung in das Gebiet der Methylenprotonen ( $\delta$  2.5) führte zur Auflösung des Vinyl-H-Bereichs. Ein AB-Spektrum bei  $\delta$  5.75 und 5.82 mit  $J_{cis} = 10.2$  Hz ist beiden Diastereomeren gemeinsam, während zwei  $A_2$ -Singulets bei 5.55 und 5.46 in den Integralen obigem Diastereomeren-Verhältnis entsprechen. Vermutlich ist das  $A_2$ -System dem 6- und 7-H, das AB-System der Doppelbindung der Seitenkette zuzuschreiben. Die letztere ist dem maßgebenden Chiralitätszentrum näher, sollte daher den Unterschied in der Raumordnung der Diastereomeren stärker „fühlen“.

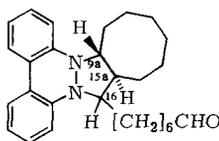
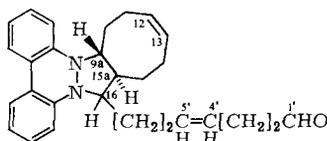
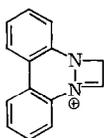
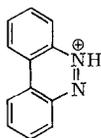
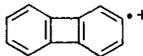
Im Massenspektrum von **25** ist das Cyclooctapyrazolinium-Ion **28** der Basispeak und der Molekülpeak  $m/e$  464 ist zu 90% vertreten. Das Pyrazolium-Ion **18** ist zu 15% beteiligt und ein  $C_7H_4N_2$  ärmeres Kation (15%) wird als Nitrilium-Ion **30** gedeutet.

Die Hoffnung, im 2,4-Dinitrophenylhydrazon **26** einen kristallisierten Abkömmling zu gewinnen, erfüllte sich nicht, wenngleich die spektroskopischen Eigenschaften des reinen **26** zur strukturellen Sicherung beitragen.

Die Umsetzung des 4,4'-Dinitroazoxybenzols (**23**) mit 2.2 Äquivalenten **24** ergab nach Schichtchromatographie 83% 1:2-Produkt **27** als dunkelrotes Harz, das einwandfreie Elementaranalysen und Spektren lieferte. Im Massenspektrum fand sich **29** ( $m/e$  393) zu 42%, **19** ( $m/e$  311) zu 4%, während der Molekülpeak  $M^+$  als Basis auftrat.

### E. Benzo[c]cinnolin-*N*-oxid als 1,3-Dipol

Die Vereinigung von **1a** mit 2.2 Äquivalenten **5** bzw. **24** vollzog sich in warmem THF und lieferte nach chromatographischer Aufarbeitung orangefarbene Harze mit 84 bzw. 89% Ausbeute. Diese gaben zwar lediglich gute CH- und N-Analysen für die 1:2-Produkte **31** und **32**, wiesen aber in den Integralen des  $^1H$ -NMR-Spektrums ein Defizit an aromatischen Protonen von 50% und mehr auf.

**31****32****33****34****35**

Es stellte sich heraus, daß die Präparate bescheidene Mengen an den Hydrazinium-Radikalkationen enthielten, die vermutlich durch Autoxidation aus **31** und **32** entstanden waren. Die wohluntersuchten Hydrazinium-Radikationen<sup>23)</sup> sind plan; sie besitzen eine NN-Doppelbindung und das ungepaarte Elektron befindet sich delokalisiert in ei-

nem antbindenden  $\pi$ -MO. Die Delokalisierung über den Aromatenbereich und der rasche Elektronenaustausch zwischen Radikalkation und Neutralmolekül sind für die selektive Intensitätsminderung im Bereich der aromatischen H verantwortlich. Schütteln der benzolischen Lösungen mit wäßrigem Natriumdithionit genügte, um zu Proben von **31** und **32** zu gelangen, die korrekte Integrale für 8 aromatische H zeigten. Nahm man die Cycloaddition und die Aufarbeitung unter Stickstoff vor und verzichtete auf die Schichtchromatographie, so gelangte man mit 98% Ausbeute zu blaßroten Ölen, die einwandfreie Spektren für **31** und **32** lieferten.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **31** überlappen sich bei  $\delta$  9.37 die Triplets der Aldehyd-H zweier diastereomerer 1:2-Addukte. Die breiten Signale des 9a-H und 16-H bei 3.6 und 3.2 „fließen zusammen“. Im 60-MHz-Spektrum von **32** bilden die 8 aromatischen Protonen ein reich gegliedertes Multipllett, während die 4 Vinylprotonen als breites Signal bei  $\delta$  5.41 erscheinen. Mit dem Auftreten von 4 allylständigen Methylengruppen in **32** rückt die Spitze des „Methylengebirges“ nach  $\delta$  2.0 (in **31** bei 1.4).

In den Massenspektren von **31** und **32** sind die Molekülpeaks die stärksten Signale. Untergeordnet erscheinen die aus dem Verlust der aldehydischen Seitenkette hervorgehenden Pyrazolinium-Ionen  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2^+$  (7%) bzw.  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2^+$  (8%). Beiden Spektren gemeinsam ist  $m/e$  207 (15% bzw. 46%), als Diazetinium-Ion **33** gedeutet, sowie das protonierte Benzo[c]cinnolin (**34**) mit  $m/e$  181 (34% bzw. 54%). Zu den kleineren Signalen gehört das  $\text{C}_{12}\text{H}_8^+$ , vermutlich Biphenylen-Radikalkation (**35**). Die infrarote CO-Absorption der Aldehydgruppe findet sich in **31** und **32** bei 1722 bzw. 1726  $\text{cm}^{-1}$ .

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung des Projekts aufrichtig gedankt. Der eine von uns (F. P. G.) dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium 1979–1981. Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz ausgeführt. Die IR- und NMR-Spektren verdanken wir Herrn H. Huber, die Massenspektren Herrn R. Seidel. Bei den 100-MHz-Doppelresonanzmessungen erfreuten wir uns der Hilfe von Herrn Dr. D. Stephenson.

## Experimenteller Teil

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren waren, wenn nicht anders vermerkt, mit dem Gerät Varian A 60 aufgenommene 60-MHz-Spektren mit TMS als innerem Standard. Für die 100-MHz-Spektren stand das Varian XL 100 FT zur Verfügung.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 FT (20.15 MHz), Varian XL 100 FT (24.15 MHz); den Multiplizitätsangaben liegt der Vergleich des  $^1\text{H}$ -rauschenkoppelten mit dem teilkoppelten Spektrum unter eventueller Dehnung zugrunde. Soweit nicht anders angegeben, wurden die NMR-Spektren nach erster Ordnung ausgewertet. IR-Spektren: Gittergerät 125 der Fa. Perkin-Elmer. Massenspektren: MS 902 der Fa. AEI, Manchester. – Bei den amorphen Reaktionsprodukten wurde zuweilen die Fehlergrenze der Elementaranalyse etwas erhöht. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

(*E*)-Cycloocten (**5**) und (1*E*,5*Z*)-1,5-Cyclooctadien (**24**)<sup>16</sup>; wir bedienten uns des empfohlenen<sup>24</sup> Zusatzes von Hydrochinon als Antioxidans.

4,4'-Dicyanazoxybenzol (**4**)<sup>25</sup>, Ausb. 95%, Schmp. 219–220 °C (221 °C<sup>25</sup>). Die präparative Schichtchromatographie (PSC) an Kieselgel mit Ether/Benzol 7:3 lehrte, daß ca. 10% 4,4'-Dicyanazobenzol ( $R_F$  0.85) als Verunreinigung neben **4** ( $R_F$  0.70) vorlagen. Dies wurde bei den Ausbeute-Berechnungen nicht berücksichtigt; in Wirklichkeit sind also die auf **4** bezogenen Ausbeu-

ten größer. Eine zusätzliche Reduktion von **4** zur Azoverbindung unter den Reaktionsbedingungen können wir nicht ausschließen.

**4,4'-Dinitroazoxybenzol (23)**, aus 1,4-Dinitrobenzol mit Glucose in alkal. Medium, wie für Azoxybenzol beschrieben<sup>26</sup>, Ausb. 48%, Schmp. 204–205 °C (211 °C<sup>27</sup>).

**Benzoc[cinnolin-N-oxid (1a)** wurde aus 2,2'-Dinitrobiphenyl statt mit Natriumsulfid<sup>28</sup> hier mit Glucose erhalten: In die auf 60 °C erwärmte Lösung von 3.0 g Natriumhydroxid und 4.88 g 2,2'-Dinitrobiphenyl<sup>29</sup> (2.00 mmol) in 70 ml Ethanol rührte man in 1 h 4.86 g Glucose (2.70 mmol) portionsweise ein und kochte anschließend noch 2 h unter Rückfluß. Die Aufarbeitung mit Wasser und Benzol ergab nach Umkristallisieren aus Ethanol unter Kohlezusatz 2.92 g (73%) blaßgelbe, bei 140–141 °C schmelzende Nadeln (139 °C<sup>28</sup>).

### Reaktionen mit 4,4'-Dicyanazoxybenzol

(**7E**)-8-[*N,N'*-Bis(4-cyanphenyl)hydrazino]-7-octenal (**6**): 496 mg (2.00 mmol) **4** und 232 mg (2.11 mmol) (*E*)-Cycloocten (**5**) wurden in 6 ml Glycoldimethylether (filtriert über basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, getrocknet über LiAlH<sub>4</sub>, frisch destilliert) 36 h unter N<sub>2</sub> rückflußgekocht, wobei **4** nach 2 h gelöst war. Nach Abdampfen des Solvens i. Vak. blieben 702 mg rotes Öl zurück, aus dem sich beim Digerieren mit Chloroform 40 mg **4**, Schmp. 219–221 °C, abschieden. PSC auf Kieselgel mit Ether/Benzol 7:3 ergab aus Zone mit R<sub>F</sub> 0.85 30 mg (6%) rote Nadeln von 4,4'-Dicyanazobenzol, Schmp. 268–270 °C (Toluol/Chloroform 4:1; 270 °C<sup>30</sup>). Aus der Zone R<sub>F</sub> 0.55 eluierte man mit Methylenchlorid 551 mg (82% des verbrauchten **4**) **6** als gelbes Harz, das hydrolyseempfindlich ist. Bei der Aufarbeitung ist Säureeinwirkung zu vermeiden. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3360 m, breit (N–H), 2217 st (C≡N), 1723 st (C=O), 1668 m (C=C); 1603, 1508 st (aromat. Ringschwingungen), 825 cm<sup>-1</sup> m (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 9.70 (t, J<sub>1,2</sub> = 1.7 Hz, CHO), 8.45 (s, NH, verschwindet mit D<sub>2</sub>O); 7.70, 7.60, 7.32, 7.22 sowie 7.65, 7.55, 6.94, 6.85 (Hauptbanden zweier AA'BB', 2 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.03 (dt, J<sub>7,8</sub> = 13.3 Hz, J<sub>6,8</sub> = 1 Hz, 8-H), 5.15 (dt, J<sub>7,8</sub> = 13.3 Hz, J<sub>6,7</sub> = 7.2 Hz, 7-H), 2.5 (m, 2-H<sub>2</sub>, 6-H<sub>2</sub>), 1.8–1.1 (m, 3 CH<sub>2</sub>). Beim Einstrahlen bei δ 2.5 traten 7-H und 8-H als AB mit J = 13.3 Hz sowie 1-H als s in Erscheinung. Einstrahlung bei 7.1 (8-H) verwandelte das 7-H-Signal in t mit J<sub>6,7</sub> = 7.2 Hz; gleichzeitig wurden dabei die BB'-Teile von C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> gelöscht, wobei die beiden A<sub>2</sub>-Teile als s bei 7.71 erscheinen. – <sup>13</sup>C-NMR (25.15 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 202.3 (d, CO), 126.5 (d, C-8), 111.1 (d, C-7), 43.7 (t, C-2), 29.1 (t, C-6), 29.0 und 28.6 (2 t, C-3 und C-5), 21.8 (t, C-4). Zwei 4-Cyanphenyl-Reste: 149.3 und 148.4 (2 s, C-1 und C-1'), 134.0 und 133.9 (2 d, 2 C-2 und 2 C-2'), 119.3 und 112.0 (2 s, 2 CN), 113.3 und 112.3 (2 d, 2 C-3 und 2 C-3'), 103.4 und 103.3 (2 s, C-4 und C-4'). – MS (70 eV, 200 °C): m/e = 358 (M<sup>+</sup>, 1%), 155 (C<sub>20</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, 6%), 118 (CN–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100%), 91 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>, 15%).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O (358.4) Ber. C 73.72 H 6.19 N 15.63 Gef. C 73.04 H 6.56 N 14.80

**Hydrolyse des Enhydrazins 6**: 358 mg (1.00 mmol) **6** in 30 ml Chloroform wurden 48 h mit 10 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei Raumtemp. gerührt. Die organische Phase wurde mit gesätt. wäbr. Ammoniumsulfatlösung gewaschen, vom Solvens i. Vak. befreit und mit 3 ml Ether digeriert. Den unlöslichen Anteil kristallisierte man aus Chloroform um und erhielt 200 mg (85%) 4,4'-Dicyanhydrazobenzol (**7**) in farblosen Blättchen vom Schmp. 196–197 °C (201–202 °C, gelbe Nadeln<sup>31</sup>). – IR (KBr): 3270 st, scharf (N–H), 2220 st (C≡N), 1609 st und 1510 m, breit (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Ringschwingungen), 843 und 815 cm<sup>-1</sup> m (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (Hexadeuterioacetone): δ = 7.97 (s, NH, verschwindet mit D<sub>2</sub>O), 6.85–7.48 (AA'BB', 8 arom. H). – MS (70 eV, 100 °C): m/e = 234 (M<sup>+</sup>, 66%), 207 (M<sup>+</sup> – HCN, 12%), 130 (CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–NH=NH<sup>+</sup>, 73%), 117 (CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–NH<sup>+</sup>, 100%), 102 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN, 75%).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (234.3) Ber. C 71.78 H 4.30 N 23.92 Gef. C 71.55 H 4.64 N 23.84

Der Eindampfrückstand der Etherlösung wurde bei 60°C/0.001 Torr destilliert: 120 mg (85%) *Korksäuredialdehyd* (**8**), NMR-identisch mit authent. Präparat<sup>32</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.79 (t, *J* = 1.8 Hz, CHO), 2.4 (dt, 2-H<sub>2</sub> und 7-H<sub>2</sub>), 1.9–1.05 (m, 3- bis 6-H<sub>2</sub>). – IR (Film): 2720 st (H–CO), 1725 cm<sup>-1</sup> st (C=O).

*Korksäuredialdehyd-bis(2,4-dinitrophenylhydrazon)*: a) Dem aus 600 mg (3.03 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 3 ml konz. Schwefelsäure, 4.5 ml Wasser und 15 ml Ethanol bereiteten Reagens setzte man 358 mg (1.00 mmol) **6** zu. Nach 15 min saugte man 750 mg Kristallgemisch ab, das bei PSC (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat 5:1) 192 mg (82%) **7** und 496 mg (99%) des Bis(2,4-dinitrophenylhydrazons) erbrachte. Das letztere zeigte nach Umkristallisieren aus Ethanol Schmp. 177–179°C (Zers.); Mischprobe ohne Depression (167–169°C<sup>32</sup>). – IR (KBr): 3285 m, scharf (N–H), 1625 st (C=N), 1515 und 1333 cm<sup>-1</sup> st (NO<sub>2</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (502.4) Ber. C 47.81 H 4.41 N 22.30 Gef. C 47.98 H 4.68 N 22.09

b) Das oben aus **6** gewonnene Präparat von **8** lieferte zu 97% das bei 177–179°C schmelzende Bis(2,4-dinitrophenylhydrazon) (Mischprobe).

*Enhydrazin 6 und (E)-Cycloocten (5)*: 358 mg (1.00 mmol) **6** und 121 mg (1.10 mmol) **5** wurden in 1.3 ml trockenem Glycoldimethylether 6 d auf 70°C erwärmt. Nach Abziehen des Solvens gingen bei 30°C/0.001 Torr 109 mg **5** über; der Rückstand (355 mg) zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **6**.

*7-[1,2-Bis(4-cyanphenyl)decahydro-1H-trans-cyclooctapyrazol-3-yl]heptanal (13)*: Die Suspension von 496 mg (2.00 mmol) **4** in 462 mg (4.20 mmol) **5** und 1.0 ml trockenem Glycoldimethylether wurde 2 d – bis zur Lösung von **4** unter Rühren – unter N<sub>2</sub> im 60°C-Bad erhitzt. Nach Abziehen des Solvens und des überschüss. **5** i. Vak. blieben 881 mg roten Öls zurück; Zusatz von wenig Chloroform ließ 30 mg (6%) unverändertes **4** ungelöst, Schmp. 220–221°C (Toluol). PSC an Kieselgel mit Ether/Benzol 7:3 erbrachte 3 Zonen. Aus R<sub>F</sub> 0.85 gewann man 25 mg (5%) 4,4'-*Dicyanazobenzol*, Schmp. 269–270°C. Die Zone R<sub>F</sub> 0.78 wurde mit Methylenchlorid eluiert und hinterließ nach sorgfältiger Entfernung des Solvens i. Hochvak. 617 mg (70%) **13** als grünes Harz. Die dritte Zone (R<sub>F</sub> 0.55) ergab 43 mg (6%) eines orangefarbenen Harzes, das sich als NMR-identisch mit dem Enhydrazin **6** erwies. Nach längerem Trocknen i. Hochvak. war das Bisaddukt **13** analysenrein. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 2217 st (C≡N), 1718 st (C=O), 1595 und 1495 st (aromat. Ringschwingungen), 825 cm<sup>-1</sup> m (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.55 (m, CHO), 7.3–7.6 und 6.7–7.1 (2 AA'BB', 8 aromat. H), 3.7 und 3.3 (2 m, je 0.5 ppm breit, 3-H und 9a-H), 2.1–2.6 (m, 4H, vermutl. 2'-H<sub>2</sub> und 7'-H<sub>2</sub>), 0.9–2.0 (m, 3a-H und 10 CH<sub>2</sub>). – MS (70 eV, 220°C): *m/e* = 468 (M<sup>+</sup>, 100%), 440 (M<sup>+</sup> – CO, 11%), 355 (M<sup>+</sup> – [CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>CHO, **16**, 44%), 271 (C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup>, **18**, 10%), 155 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, vielleicht **30**, 15%), 102 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN<sup>+</sup>, 90%), 81 (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 35%), 44 (H<sub>2</sub>C=CHOH<sup>+</sup>, 10%).

C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O (468.6) Ber. C 76.89 H 7.74 N 11.96 Gef. C 76.62 H 7.55 N 12.03

Cursorisch seien einige weitere Versuche mit Variation des Solvens wiedergegeben. a) 2.50 mmol **4** und 2.80 mmol **5** in 1.0 ml Chloroform 4 d bei 60°C; Produkte: 110 mg (18%) 4,4'-*Dicyanazobenzol*, Schmp. 268–270°C; 365 mg (41%) **6**, 230 mg (35%) **13**. b) 1.00 mmol **4** und 2.10 mmol **5** ohne Solvens 2 d 80°C-Bad; 23 mg (9%) **4** zurück; 68 mg (21%) **6**, 243 mg (57%) **13**. c) 1.00 mmol **4** und 2.10 mmol **5** in 1.0 ml trockenem THF 2 d 60°C-Bad; 6% **4** zurück; 18 mg (5%) **6**, 310 mg (70%) **13**. d) 2.00 mmol **4** und 2.20 mmol **5** in 5 ml Acetonitril 36 h Rückfluß; 71 mg (14%) **4** zurück; 479 mg (78%) **6**, 52 mg (13%) 4,4'-*Dicyanazobenzol*.

*2,4-Dinitrophenylhydrazon 14*: Der aus 2.0 mmol Reagens mit 2 ml konz. Schwefelsäure, 3 ml Wasser und 10 ml Ethanol bereiteten Lösung wurden 234 mg (0.5 mmol) **13** zugesetzt. Das nach 2 h abgeschiedene rote Öl reinigte man durch PSC an Kieselgel mit Benzol/Ethylacetat 5:1, aus

der Zone  $R_F$  0.8 gewann man 282 mg (87%) orangegelbes, glasig erstarrtes Öl. – IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3300 schw (N–H), 2215 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1620 st ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1600 und 1508 st (Aromatenschwingungen); 1501 und 1332  $\text{cm}^{-1}$  st ( $\text{NO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.05$  (s, NH, verschwindet mit  $\text{D}_2\text{O}$ ); 9.06, 8.28 und 7.85 (d, dd und d, 3-H, 5-H und 6-H des  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ ,  $J_{5,6} = 9.5$  Hz,  $J_{3,5} = 2.5$  Hz); 7.48–6.41 (2 AA'BB' für 2  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$  sowie 1'-H), 3.7 und 3.3 (m, fast im Untergrund verschwunden, 3-H und 9a-H), 2.7–1.1 (2 m, 3a-H und 12  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_4$  (648.7) Ber. C 66.55 H 6.22 N 17.27 Gef. C 66.25 H 6.44 N 17.10

7-[1,2-Bis(4-cyanphenyl)-3,4-bis(methoxycarbonyl)-2,5-dihydro-1H-pyrazol-5-yl]heptanal (20): 496 mg (2.00 mmol) **4** und 1.42 g (10.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurden in 5 ml THF (an basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gereinigt, mit  $\text{LiAlH}_4$  getrocknet und frisch destilliert) kurz aufgekocht. Bei 60°C tropfte man unter Rühren 232 mg (2.20 mmol) **5** in 3 h zu; nach 4 h war **4** gelöst. Nach 2 d bei Raumtemp. destillierte man Solvens und ADME-Überschuß (0.1 Torr) ab; beim Digerieren mit wenig Chloroform blieben 111 mg (22%) **4** ungelöst. Der lösliche Anteil wurde durch PSC an Kieselgel mit Benzol/Ether 2:1 aufgetrennt, wobei die Zone  $R_F$  0.8 29 mg (8%) 4,4'-Dicyanazobenzol enthielt. Die Zone mit  $R_F$  0.50 lieferte 580 mg (75% roh) **20** als zähes gelbes Harz, das nicht analysenrein war. – IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2220 st ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1743 und 1722 st (Ester- und Aldehyd-C=O); 1502, 1604 st (Aromatenschwingungen); 829  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_4$ -Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.71$  (t,  $J = 1.6$  Hz, CHO), 7.66–6.92 (2 AA'BB', 2  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ), 4.5 (m, 0.3 ppm breit, 5-H), 3.69 und 3.93 (2 s, 2  $\text{OCH}_3$ ); größere Fläche 3.69 zeigt Verunreinigung an), 2.2–2.6 (m, 2'-H<sub>2</sub>), 1.0–2.0 (m, 5  $\text{CH}_2$ ). – MS (70 eV, 190°C):  $m/e = 500$  ( $\text{M}^+$ , 1%), 387 ( $\text{M}^+ - [\text{CH}_2]_6\text{CHO}$ , **22**, 100%), 44 ( $\text{CH}_2 = \text{CHOH}^+$ , 35%).

2,4-Dinitrophenylhydrazon **21**: 200 mg (0.40 mmol) **20** setzte man mit 1.0 mmol 2,4-Dinitrophenylhydrazin (Reagens wie oben bereitet) um. Nach 3 h schüttelte man mit 3mal 10 ml Chloroform aus und wusch die Auszüge mit Wasser. Den Rückstand der organischen Phase (270 mg) reinigte man durch PSC an Kieselgel mit Benzol/Essigester 5:1, wobei die Zone  $R_F$  0.4 231 mg (85%) orangegelbes Glas gab. Laut Elementaranalyse und Spektren liegt reines **21** vor. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.06$  (s, NH); 9.09, 8.31 und 7.92 (d, dd und d, 3-H, 5-H und 6-H von  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ ); 6.95–7.73 (2 AA'BB', 2  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ), 4.51 (m, 0.4 ppm breit, 5-H), 3.72 und 4.00 (2 s, 2  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 162.3$  und 161.7 (2 s, 2 CO), 152.2 (d, CH=N), 141.2 (s, C-3), 107.1 (s, C-4), 73.8 (d, C-5), 53.9 und 52.2 (2 q, 2  $\text{OCH}_3$ ); 34.8, 32.4, 29.1, 28.9, 26.2, 25.2 (6 t, 6  $\text{CH}_2$ ); Dinitrophenyl: 154.8, 137.9, 128.9 (3 s, C-1, C-2, C-4), 129.9 und 123.4 (3 d, C-3, C-5, C-6); Cyanphenyl-Reste: 147.0 und 145.1 (2 s, 2 C-1), 133.7 (d, 4 C-3), 118.6 und 118.3 (2 s, 2 CN), 116.8 und 116.7 (2 d, 4 C-2), 116.5 und 116.4 (2 s, 2 C-4).

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8$  (680.7) Ber. C 59.99 H 4.74 N 16.46 Gef. C 60.07 H 4.91 N 16.41

(4Z)-7-[1,2-Bis(4-cyanphenyl)-2,3,3a,4,5,8,9,9a-octahydro-1H-trans-cyclooctapyrazol-3-yl]-4-heptenal (**25**): a) 496 mg (2.00 mmol) **4** und 453 mg (4.19 mmol) (1E,5Z)-1,5-Cyclooctadien (**24**) in 5 ml THF wurden unter  $\text{N}_2$  1 d im 45°C-Bad erwärmt. Nach Abziehen des Flüchtigen verblieben 910 mg, die bei PSC an Kieselgel (Petrolether/Aceton 2:1) aus der Zone  $R_F$  0.4 790 mg (85%) grünes Harz ergaben, in dem das Bisaddukt **25** vorlag. Versuche zur Trennung der beiden Diastereomeren durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (Du Pont, Modell 830) an  $\text{SiO}_2$  mit diversen Solvens-Kombinationen waren erfolglos. – IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 2220 st ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1725 m (C=O); 1603, 1508 st (Aromatenschwingungen), 827  $\text{cm}^{-1}$  m ( $\text{C}_6\text{H}_4$ -Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.71$  und 9.64 (2 t im 76:24-Verhältnis,  $J = 1.3$  Hz, 1'-H der beiden Diastereomeren), 7.6–6.7 (m, 2  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ), 5.8 und 5.5 (2 m, 4 Vinyl-H), 3.81 und 3.31 (2 m, breit, 3a-H und 9-H), 2.7–2.0 (m, 3-H, 5  $\text{CH}_2$ ), 2.0–0.8 (m, 2  $\text{CH}_2$ ). Einstrahlung bei  $\delta$  2.5: 5.82 und 5.75 (AB,  $J_{\text{cis}} = 10.2$  Hz, vermutlich 4'-H und 5'-H), 5.55 und 5.46 (2 s, 2  $\text{A}_2$  der Diastereomeren, vermutlich 6-H und 7-H); Einstrahlung bei 5.70 bzw. 5.50 lehrt, daß die beiden Vinyl-H-Paare

nicht miteinander koppeln. – MS (70 eV, 220°C):  $m/e = 464$  ( $M^+$ , 90%), 436 ( $M^+ - CO$ , 10%), 421 ( $M^+ - CH_2CHO$ , 5%), 353 ( $M^+ - C_6H_{10}CHO$ , **28**, 100%), 285 (**28** –  $C_5H_8$ , 15%), 271 (**18**, 15%), 155 ( $C_{10}H_7N_2^+$ , **30**, 15%), 102 ( $C_6H_4CN^+$ , 36%), 44 ( $CH_2=CHOH^+$ , 8%), 41 (Allyl $^+$ , 35%).

$C_{30}H_{32}N_4O$  (464.6) Ber. C 77.55 H 6.94 N 12.06 Gef. C 77.11 H 6.75 N 11.85

b) 496 mg (2.00 mmol) **4** und 237 mg (2.19 mmol) **24** in 5 ml trockenem Glycoldimethylether wurden unter  $N_2$  2 d bei Raumtemp. gerührt. Von 121 mg (24%) **4** (Schmp. 220 – 221°C, Mischprobe) saugte man ab. Nach Einengen unter 0.05 Torr und Digerieren des Rückstandes mit Chloroform blieben weitere 119 mg (24%) **4** zurück; es wurden also nur 1.04 mmol **4**, der 1:2-Stöchiometrie entsprechend, umgesetzt. PSC wie oben erbrachte 299 mg (62%) **25**. Ein Monoaddukt wurde nicht gefunden.

c) Nach 2tägigem Rühren von 1.00 mmol **4** und 2.10 mmol **24** in 2 ml Chloroform bei Raumtemp. wurden nur noch 10% **4** zurückgewonnen; 320 mg **25** entsprechen 75%, auf verbrauchtes **4** bezogen.

*2,4-Dinitrophenylhydrazon 26*: Aus 0.50 mmol **25** gewann man, wie oben für **14** beschrieben, 264 mg (82%) orangegelbes Harz mit  $R_F$  0.8 bei der PSC. – IR ( $CHCl_3$ ): 3305 schw (N–H), 2220 st ( $C\equiv N$ ), 1625 sst ( $C=N$ ), 1600 sst und 1504 st (Aromatenschwingungen), 1510 und 1332 st ( $NO_2$ ), 833  $cm^{-1}$  m ( $C_6H_4$ -Wagging).

$C_{36}H_{36}N_8O_4$  (644.7) Ber. C 67.06 H 5.63 N 17.38 Gef. C 66.74 H 6.41 N 17.10

#### Reaktionen des 4,4'-Dinitroazoxybenzols

*7-[1,2-Bis(4-nitrophenyl)decahydro-1H-trans-cyclooctapyrazol-3-yl]heptanal (15)*: 288 mg (1.00 mmol) **23** und 242 mg (2.20 mmol) **5** in 1.0 ml trockenem THF wurden unter  $N_2$  3 d im 50°C-Bad gerührt; **25** mg **23** waren noch ungelöst. Man engte i. Vak. ein und behandelte den Rückstand mit wenig Chloroform, wobei sich weitere 15 mg rote Nadeln von **23**, Schmp. 203 – 204°C, abschieden, zusammen 14%. Für die PSC-Reinigung an Kieselgel erwies sich Cyclohexan/Ether/Chloroform 2:1:1 als geeignet. Elution der Zone  $R_F$  0.45 mit Methylenchlorid lieferte 330 mg (75%) Bisaddukt **15** als glasiges rotes Öl, das nach zweiter PSC-Reinigung und Befreiung vom Solvens i. Hochvak. analysenrein war. – IR ( $CHCl_3$ ): 1725 m ( $C=O$ ), 1595 sst und 1500 st (Aromatenschwingungen); gegen 1500 und 1320 st ( $NO_2$ ); 1112 st, scharf; 837  $cm^{-1}$  m ( $C_6H_4$ -Wagging). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 9.82$  und  $9.77$  (2 t, sich überlappend,  $J_{1',2'} = 1.6$  Hz, CHO von zwei Diastereomeren im 4:1-Verhältnis); 8.21 – 8.04 und 7.03 – 6.70 (2 AA'BB', 8 arom. H); 3.9 und 3.45 (2 m, je 0.6 ppm breit und sich überlappend, 3-H und 9a-H); 2.8 – 2.1 (m, 4 H), 2.1 – 1.1 (m, 21 H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): Versuchsweise Zuordnung der Signalfülle zu den Diastereomeren I und II, wobei neben den Multiplizitäten im Off resonance-Spektrum die Intensitäten bedeutsam waren.  $\delta$  für I: 202.2 (d, CHO), 72.3 und 66.8 (2 d, C-3 und C-9a), 51.9 (d, C-3a), 43.8 (t, C-2'), 29.5 – 22.0 (mehrere t, 11  $CH_2$ ); 2  $NO_2C_6H_4$ : 155.5 und 153.5 (2 s, 2 C-1), 141.7 und 139.8 (2 s, 2 C-4), 125.9 und 125.4 (2 d, 2 mal 2 C-3), 113.7 und 110.7 (2 d, 2 mal 2 C-2). Für II: 202.2 (d, CHO), 69.6 und 66.8 (2 d, C-3 und C-9a), 49.1 (d, C-3a), 43.8 (t, C-2'), 29.7 – 21.9 (mehrere t, 11  $CH_2$ ); 2  $NO_2C_6H_4$ : 154.5 und 151.9 (2 s, 2 C-1), 141.4 und 139.9 (2 s, 2 C-4), 126.0 und 125.9 (2 d, 2 mal 2 C-3), 113.7 und 110.7 (2 d, 2 mal 2 C-2). – MS (70 eV, 180°C):  $m/e = 508$  ( $M^+$ , 100%), 480 ( $M^+ - CO$ , 2%), 395 ( $M^+ - [CH_2]_6CHO$ , **17**, 21%), 311 (**19**, 3%), 44 ( $H_2C=CHOH^+$ , 55%).

$C_{28}H_{36}N_4O_5$  (508.6) Ber. C 66.12 H 7.13 N 11.02 Gef. C 66.10 H 7.47 N 11.12

*(4Z)-7-[1,2-Bis(4-nitrophenyl)-2,3,3a,4,5,8,9,9a-octahydro-1H-trans-cyclooctapyrazol-3-yl]-4-heptenal (27)*: 288 mg (1.00 mmol) **23** und 237 mg (2.19 mmol) **24** in 1.0 ml wasserfreiem THF

wurden 20 h bei Raumtemp. gerührt. Entfernen des Flüchtigen im Rotationsverdampfer hinterließ ein rotschwarzes Öl (355 mg), aus dem beim Digerieren mit wenig Ether 28 mg (10%) **23** in roten Nadeln, Schmp. 203–204 °C, anfielen. Die PSC-Reinigung (Kieselgel, Chloroform/Ether 6:4) lieferte aus der Zone  $R_F$  0.75 378 mg (83%) **27** als dunkelrotes Harz. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1726 m (C=O), 1600, 1589, 1501 st (Aromatenschwingungen); gegen 1500 st und 1322 sst (NO<sub>2</sub>); 1112 st, scharf; 830 cm<sup>-1</sup> schw (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.73 und 9.69 (2 t, nicht aufgelöst, CHO von Diastereomeren im 10:1-Verhältnis), 8.15–7.92 und 7.03–6.62 (2 AA'BB', 8 arom. H), 5.71 und 5.43 (2 m, 4 Vinyl-H), 3.9 und 3.3 (2 m, breit, 3-H und 9a-H), 2.8–2.1 (m, 10H, 2'-H<sub>2</sub> und 4 allylständige CH<sub>2</sub>), 2.1–1.1 (m, 7H, 3a-H und 3 CH<sub>2</sub>). – MS (70 eV, 175 °C): *m/e* = 504 (M<sup>+</sup>, 100%), 476 (M<sup>+</sup> – CO, 5%), 393 (M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>CHO, **29**, 42%), 311 (**19**, 4%), 149 (NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N = CH<sup>+</sup>, 10%), 138 (NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, 11%), 44 (H<sub>2</sub>C = CHO<sup>+</sup>, 6%).

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (504.6) Ber. C 66.65 H 6.39 N 11.10 Gef. C 66.88 H 6.71 N 10.95

### Reaktionen des Benzo[c]cinnolin-N-oxids

7-(Octahydro-9aH-trans-benzo[c]cycloocta[3,4]pyrazolo[1,2-a]cinnolin-16-yl)heptanal (**31**): a) 196 mg (1.00 mmol) **1a** lösten sich beim 2tägigen Erhitzen in 242 mg (2.20 mmol) **5** und 1.0 ml THF unter N<sub>2</sub> auf 60 °C; beim Erkalten schieden sich 49 mg (25%) **1a** aus, Schmp. 140–141 °C (Ethanol, Mischprobe). Der unter 0.05 Torr erhaltene Eindampfrückstand wurde durch PSC (Kieselgel, Cyclohexan/Ether 1:1) gereinigt; die Zone  $R_F$  0.75 wurde mit Methylenchlorid eluiert und gab 263 mg (84%) **31** als orangerotes Harz, verunreinigt mit dem Radikalkation. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1722 st (C=O), 1600 und 1494 cm<sup>-1</sup> m (Aromatenschwingungen). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Das Signal der arom. H war ohne Feinstruktur und entsprach nur etwa 4H im Vergleich mit dem Methylen-Multipllett.

Zur Reduktion des Radikalkations wurden 208 mg obigen Öls in 3 ml Benzol mit 0.44 g Natriumdithionit in 10 ml Wasser 10 min kräftig geschüttelt. Die benzolische Phase wurde unter N<sub>2</sub> abgetrennt und erbrachte beim Einengen im Rotationsverdampfer 198 mg blaßrotes zähes Harz, das korrekte Integrale ergab. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.37 (m, aus zwei überlappenden t, CHO von vermutlich 2 Diastereomeren in vergleichbarer Menge), 7.59–6.45 (m, strukturiert, 8 arom. H), 3.6 und 3.2 (2 m, breit und überlappend, 9a-H und 16-H), 2.6–0.75 (m, Maximum bei 1.4, 15a-H und 12 CH<sub>2</sub>). – MS (70 eV, 100 °C): *m/e* = 416 (M<sup>+</sup>, 100%), 303 (M<sup>+</sup> – [CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>CHO, 7%), 207 (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, **33**, 15%), 181 (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, **34**, 34%), 152 (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>, **35**, 8%).

C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O (416.6) Ber. C 80.72 H 8.71 N 6.73 Gef. C 80.23 H 8.82 N 6.86

b) 196 mg (1.00) **1a** und 275 mg (2.50 mmol) **5** wurden in 1.0 ml frisch destilliertem Glycoldimethylether unter Reinstickstoff 2 d rückflußgekocht; Dünnschichtchromatographie zeigte vollständigen **1a**-Verbrauch an. Entfernen des Solvens hinterließ 407 mg (98%) blaßrotes Harz. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stimmte mit dem des Dithionit-behandelten **31** überein. Die PSC-Reinigung gelang nicht ohne partielle Oxidation zum Radikalkation.

(4Z)-7-(10,11,14,15,15a,16-Hexahydro-9aH-trans-benzo[c]cycloocta[3,4]pyrazolo[1,2-a]cinnolin-16-yl)-4-heptenal (**32**): a) 196 mg (1.00 mmol) **1a** und 237 mg (2.19 mmol) **24** wurden in 1.0 ml THF unter N<sub>2</sub> 4 h auf 50 °C erwärmt; 39 mg (20%) **1a** wurden zurückisoliert, Schmp. 135–140 °C. PSC an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester 2:1 erbrachte aus der Zone mit  $R_F$  0.5 295 mg (89%) **32** als rotes Harz. Die Gegenwart des Radikalkations als Verunreinigung macht sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht nur im Defizit an arom. H, sondern auch im Verschwinden der Signale des 3-H und 9a-H bemerkbar. Auch hier wurde mit Natriumdithionit, wie für **31** beschrieben, reduziert. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1726 st (C=O), 1601 m und 1496 st (Aromatenschwingungen), 1484 und 1440 cm<sup>-1</sup> st. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.31 (t, *J* = 1.5 Hz, CHO), 7.4–6.95 (m, 8 arom. H), 5.4 (m, 0.7 ppm breit, 4 Vinyl-H), 3.65 und 3.2 (2 m, breit und überlappend, 9a-H

und 16-H), 2,8–0,85 (m, 15a-H und 8 CH<sub>2</sub>, Maximum bei 1,94). – MS (70 eV, 100 °C): *m/e* = 412 (M<sup>+</sup>, 100%), 301 (M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>CHO, 8%), 207 (C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, 33, 46%), 181 (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, 34, 54%), 167 (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sup>+</sup>, vielleicht Carbazol-Radikalkation, 3%), 152 (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>, 35, 1%).

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O (412,6) Ber. C 81,51 H 7,82 N 6,79 Gef. C 81,36 H 7,61 N 6,83

b) Nach 2tägigem Erwärmen von 196 mg (1,00 mmol) **1a** und 270 mg (2,50 mmol) **24** in 2,0 ml THF unter N<sub>2</sub> auf 40 °C war **1a** völlig verbraucht. Eindampfen ergab 403 mg (98%) blaßrotes Harz, das ein einwandfreies <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für **32** zeigt.

- 1) 85. Mittel.: *R. Huisgen* und *T. Schmidt*, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 25.
- 2) Vorläuf. Mittel.: *R. Huisgen* und *F. Palacios Gamba*, Tetrahedron Lett. **23**, 55 (1982).
- 3) *R. Huisgen*, 10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, S. 73, Düsseldorf 1960; Proc. Chem. Soc., London **1961**, 357.
- 4) *N. Zinin*, J. Prakt. Chem. [1] **36**, 93 (1845).
- 5) Versuche von *R. M. Moriarty*, Univ. München 1960.
- 6) *L. I. Smith*, Chem. Rev. **23**, 193, 274 (1938).
- 7) *S. R. Challand*, *C. W. Rees* und *R. C. Storr*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 837.
- 8) Ringöffnung zu konjugierten 1,3-Dipolen, Übersicht: *R. Huisgen*, Angew. Chem. **92**, 979 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 947 (1980).
- 9) *R. Sustmann*, Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974).
- 10) *K. N. Houk*, Acc. Chem. Res. **8**, 361 (1975).
- 11) *I. Fleming*, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley and Sons, London-New York 1976.
- 12) *R. Huisgen*, J. Org. Chem. **41**, 403 (1976).
- 13) Die 42° betragende Abweichung des Torsionswinkels C–C=C–C setzt sich aus reiner Verdrehung (18°) und Biegedeformation (24°) zusammen: *O. Ermer*, Angew. Chem. **86**, 672 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 604 (1974); *M. Traetteberg*, Acta Chem. Scand., Ser. B **29**, 29 (1975).
- 14) *N. L. Allinger* und *J. T. Sprague*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5734 (1972); *N. L. Allinger*, ebenda **99**, 8127 (1977).
- 15) *J. Leitich*, Angew. Chem. **88**, 416 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 372 (1976).
- 16) *A. J. Bridges* und *G. H. Whitham*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 142.
- 17) *E. Pretsch*, *T. Clerc*, *J. Seibl* und *W. Simon*, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1976.
- 18) *H. Günther*, NMR Spectroscopy, S. 110, John Wiley and Sons, New York 1980.
- 19) *J. Sauer* und *H. Prah*, Chem. Ber. **102**, 1917 (1969).
- 20) *E. J. Corey* und *J. I. Shulman*, Tetrahedron Lett. **1968**, 3655.
- 21) *T. Aratani*, *Y. Nakanisi* und *H. Nozaki*, Tetrahedron **26**, 4339 (1970).
- 22) *G. Bianchi* und *D. Maggi*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 1030.
- 23) *S. F. Nelsen*, in Free Radicals, Herausgeber *J. K. Kochi*, Vol. II, S. 581, John Wiley and Sons, New York 1973.
- 24) *R. P. Corbally*, *M. J. Perkins* und *A. P. Elnitski*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 793.
- 25) *H. B. Nisbet*, J. Chem. Soc. **1927**, 2081.
- 26) *H. E. Bigelow* und *A. Palmer*, Org. Synth., Coll. Vol. II, 57 (1943).
- 27) *I. Antener*, Helv. Chim. Acta **21**, 812 (1938).
- 28) *F. Ullmann* und *P. Dieterle*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 23 (1904).
- 29) *R. C. Fuson* und *E. A. Cleveland*, Org. Synth., Coll. Vol. III, 339 (1955).
- 30) *J. N. Ashley*, *H. J. Barber*, *A. J. Ewins*, *G. Newberg* und *A. D. H. Self*, J. Chem. Soc. **1942**, 103.
- 31) *J. N. Ashley* und *S. S. Berg*, J. Chem. Soc. **1957**, 3089.
- 32) *W. Treibs* und *R. Helbig*, Chem. Ber. **92**, 1559 (1959).