

## Versuche zur Darstellung von Derivaten des 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diens

Rainer Askani\* und Wilfried Schneider

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 7. Oktober 1982

Die 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-Derivate **1a** und **b** konnten weder über die Photoaromatisierung von **8** noch über die anodische Oxidation der Dicarbonsäure **13a, b** erhalten werden. Cycloadditionen an **21** führten zu Derivaten des Titelsystems, die bereits oberhalb  $-10^{\circ}\text{C}$  einer  $[4+2]$ -Cycloreversion unter Bildung der Tetrahydrophthalazine **22** unterliegen. Die thermische Umwandlung von **21** und **22** verläuft nach einem Kettenmechanismus.

### Attempts to Synthesize Derivatives of the 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diene System

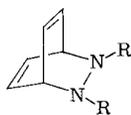
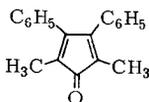
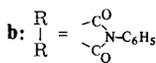
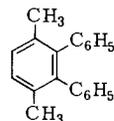
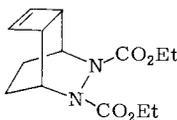
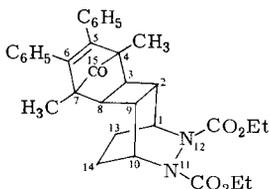
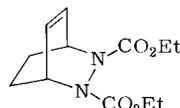
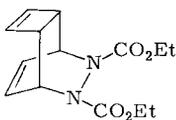
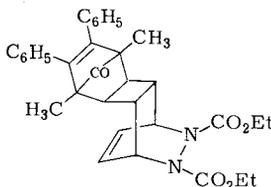
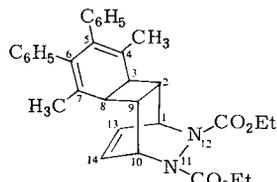
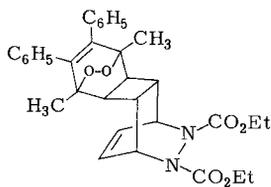
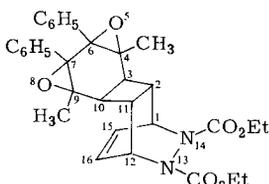
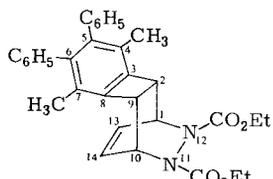
The 2,3-diazabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diene derivatives **1a** and **b** could neither be obtained by a photoaromatization reaction of **8** nor by an electrolytic oxidation of the dicarboxylic acids **13a, b**. Cycloadditions to **21** lead to derivatives of the title system. At temperatures above  $-10^{\circ}\text{C}$  these undergo a  $[4+2]$ -cycloreversion to produce the tetrahydrophthalazines **22**. The thermal transformation of **21** to **22** is rationalized on the basis of a chain mechanism.

In Hinblick auf die Synthese des noch unbekanntem 2,3-Diazasemibullvalens interessierte uns unter dem Aspekt einer Di- $\pi$ -methanumlagerung das photochemische Verhalten der 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-Derivate **1a, b**. Verbindungen mit dem **1** zugrundeliegenden Diazadihydrobarrelen-Skelett waren noch nicht beschrieben. In Anbetracht der bei Barrelen<sup>1)</sup> und Dihydrobarrelen<sup>2)</sup> für die Cycloreversion zu Benzol und Acetylen bzw. Ethylen notwendigen Temperaturen von 250 bzw. 200  $^{\circ}\text{C}$  durfte man zu Beginn dieser Untersuchungen<sup>3)</sup> die Verbindungen **1** als bei Raumtemperatur stabil erwarten. Mittlerweile sind mehrere Dihydrobarrelene bekannt – meist mit Carboxylfunktionen in den „Hydro“-Positionen –, die bereits bei Raumtemperatur einer  $[4+2]$ -Cycloreversion unterliegen<sup>4–7)</sup>. Zu den Barrelen-Derivaten mit geringer thermischer Beständigkeit gehören auch das 2-Aza-<sup>8,9)</sup> und das 3-Oxo-2-oxa-<sup>10)</sup>bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-System.

### A. Photolyse von Addukten des Cyclopentadienons 2

Zur Erzeugung thermolabiler Dihydrobarrelene ist mehrfach die von *Warrener* und Mitarbeitern entwickelte Methode der Photoaromatisierung benutzt worden<sup>4–6)</sup>. Die Eignung dieses Reaktionsprinzips zur Darstellung von Derivaten des 2,3-Diazabarrelelens zeigt die Photolyse des aus **4** und dem Cyclopentadienon **2** zugänglichen Adduktes **5**<sup>11)</sup>. Dieses liefert bei der Bestrahlung unter Abspaltung von Kohlenmonoxid und dem Aromaten **3** das Tetrahydrobarrelen **6** in 26proz. Ausbeute. Wird entsprechend das Addukt **8**, hergestellt aus **7** und **2**, bei  $-20$  bis  $-25^{\circ}\text{C}$  umgesetzt, so isoliert man auch beim Aufarbeiten bei  $-5^{\circ}\text{C}$  nur den Aromaten **3**, Benzol, Azodicarbonsäure-diethyl-

ester und 1,2-Hydrazindicarbonsäure-diethylester. Letzterer dürfte ein Folgeprodukt des Azoesters sein, der unter den Reaktionsbedingungen nicht photostabil ist. Verfolgt man die Photolyse von **8** bei  $-78^{\circ}\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, sind an neu auftretenden Signalen nur die von **3**, Benzol und Azodicarbonsäure-diethylester zu erkennen<sup>12</sup>. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren geben, abgesehen von einer geringfügigen Zunahme der Intensität des Signals vom Benzol beim Erwärmen auf Raumtemperatur, keinen Hinweis für die Bildung von **1a**. Dieser Befund weist – vorausgesetzt, daß das Barrelen **1a** bei der Bestrahlung von **8** entsteht und die Spaltung nicht direkt zu den nachgewiesenen Produkten führt – auf eine [4+2]-Cycloreversion von **1a** hin, die entweder thermisch oder photochemisch initiiert wird. Trotz Variation der Photolysebedingungen für **8** findet sich auch kein Anzeichen für das Produkt einer Di- $\pi$ -methanumlagerung von **1a**.

**1a, b**a: R = CO<sub>2</sub>Et**2****3****4****5****6****7****8****9****10****11****12**

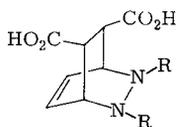
Falls bei der Photolyse von **8** nicht streng auf Sauerstoffausschluß geachtet wird, fällt neben den oben angeführten Substanzen noch das Diepoxid **11** an. **11** resultiert aus

dem Endoperoxid **10**, das nach Decarboxylierung von **8** aus **9** und Singulett-Sauerstoff gebildet wird<sup>11)</sup> und eine für derartige Peroxide belegte Umlagerung zu Diepoxiden eingeleitet<sup>13)</sup>. Entsprechend liefert **9**, erhalten nach thermischer Decarboxylierung von **8**, bei der Photoreaktion in Gegenwart von Sauerstoff und Methylenblau neben wenig Dehydrierungsprodukt **12** als Hauptprodukt in 26proz. Ausbeute das Diepoxid **11**.

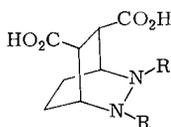
Das in der nachfolgenden Publikation<sup>14)</sup> beschriebene und sich für die Darstellung von **1a** anbietende Addukt von 3,6-Di-2-pyridyl-s-tetrazin an **7** läßt sich weder thermisch noch photolytisch in definierte Produkte überführen.

## B. Anodische Oxidation von Dicarbonsäuren

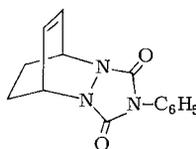
Obwohl **14b** nach der anodischen Oxidation<sup>15)</sup> das Decarboxylierungsprodukt **15** nur in 9proz. Ausbeute liefert, wurde diese Reaktion an den ungesättigten Säuren **13a** und **b**, hergestellt aus *trans*-1,2-Dihydrophthalsäure und dem entsprechenden Azodienophil, versucht. Nach der elektrochemischen Oxidation in Acetonitril/Pyridin/Triethylamin fallen als einzig definierte Substanzen ausgehend von **13a** in 8proz. Ausbeute 1,2-Hydrazindicarbonsäure-diethylester und von **13b** in 5proz. Ausbeute der Harnstoff **16** an. Es wurde nicht untersucht, ob Azodicarbonsäure-diethylester bzw. 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD), die nach Zerfall von **1a** bzw. **b** zu erwarten sind, unter den Elektrolysebedingungen den Hydrazinester bzw. den Harnstoff **16** bilden.



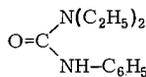
**13a, b**



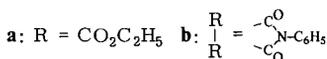
**14b**



**15**



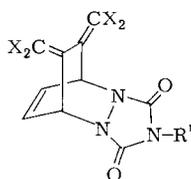
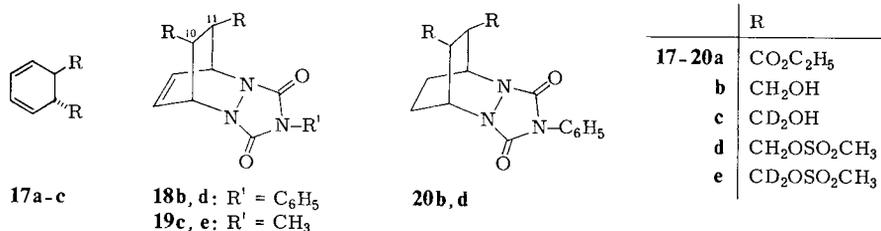
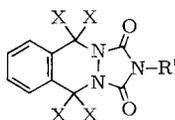
**16**



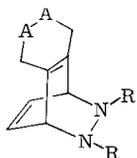
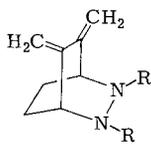
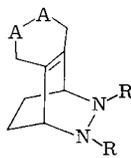
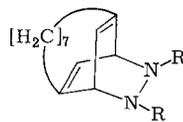
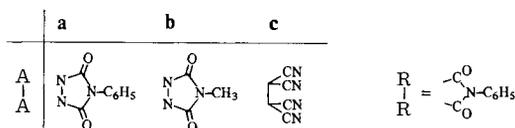
## C. Cycloadditionen an **21**

Um nach den vergeblichen Bemühungen zur Darstellung von **1a, b** wenigstens zu einer Aussage über die thermische Stabilität von zu **1b** vergleichbaren Dihydrobarrelen-Derivaten zu gelangen, wurden Cycloadditionen an **21** durchgeführt. **21a** ist zugänglich über Diels-Alder-Addition von PTD an das Diol **17b** und nachfolgende Einführung der *exo*-Doppelbindungen über das Dimesylat **18d**. Auffallend ist die geringe thermische Stabilität von **21a**. So erstarrt eine Probe von **21a** bereits wenige Sekunden nach dem Schmelzen bei 131 – 133°C wieder, um bei 196°C erneut zu schmelzen. Eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Verfolgung der auch in Lösung bei 130 – 140°C eintretenden Strukturänderung zeigt, daß auf Kosten der Signale von **21a** – die Phenylgruppe nicht berücksichtigt – ein Singulett bei δ = 4.80 sowie ein Multipllett bei 7.30 im Verhältnis 1:1 erscheinen. Aufgrund der spektroskopischen und analytischen Daten kommt der beim Erhitzen von **21a** in 90proz. Ausbeute resultierenden Verbindung die Struktur **22a** zu. Für deren Bildung bieten sich die folgenden drei Wege an: a) Intramolekulare Umlagerung, b) Cycloreversion zu *o*-Xylylen und PTD mit nachfolgender Diels-Alder-Addition. c) Kettenreaktion, gestartet durch eine dimerisierende Cycloaddition zu einem Addukt des Typ **23** und dessen Cycloreversion unter Abspaltung von PTD. Träger

der Kettenfortpflanzung ist für den weiteren Verlauf das PTD, das mit **21 a** zu **23 a** reagiert. Cycloreversion von **23 a** führt unter Regenerierung von PTD zu **22 a**.

**21 a, b****22 a-d**

		R'	X
<b>21, 22 a</b>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>b</b>		CH <sub>3</sub>	D
<b>c</b>		CH <sub>3</sub>	H
<b>d</b>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	D

**23 a-c****24****25 a, c****26**

Eine intramolekulare Umlagerung von **21 a** kann ausgeschlossen werden, da im Kreuzungsexperiment mit etwa äquimolaren Anteilen von **21 a** und **21 b** die Tetrahydrophthalazine **22 a-d** zu etwa gleichen molaren Anteilen anfallen<sup>16)</sup>. Eine Cycloreversion zu *o*-Xylylen erscheint aus energetischen Gründen wenig wahrscheinlich. Auch werden keine Dimerisierungsprodukte des *o*-Xylylens gefunden, wie sie bei einem intermolekularen Verlauf ohne Käfigeffekt – dieser ist durch das Kreuzungsexperiment ausgeschlossen – entstehen könnten<sup>17)</sup>. Der in der Diskussion verbleibende Kettenmechanismus sollte durch ein beliebiges für die Addition an **21 a** genügend reaktives Dienophil initiiert werden. Entsprechend tritt auf Zusatz von Spuren an PTD oder Tetracyanethylen (TCNE) zu **21 a** bereits bei Raumtemperatur die vollständige Umwandlung zu **22 a** ein. Auch nach Zugabe von **21 a** zu einem 5fachen Überschuß an TCNE bei 70 °C wird kein 1,2,3,4-Tetralin-2,2,3,3-tetracarbonitril, das nach Zerfall von **23 c** zu erwarten ist, erhalten; man findet in 94proz. Ausbeute wieder nur **22 a**. Dies ist auf eine im Vergleich zu PTD wesentlich geringere Reaktivität des TCNE zur Cycloaddition an **21 a** zurückzuführen. So sind auch zur Addition von TCNE an **24**, hergestellt über **20 b** und **d**, zu **25 c** 2 h bei 55 °C notwendig, während sich PTD mit **24** bei Raumtemperatur spontan zu **25 a** umsetzt.

Das für die Kettenreaktion als Zwischenprodukt postulierte Diazabarrelensystem **23** läßt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen. So treten nach Zugabe von 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (MTD) zu **21a** bei  $-55^\circ\text{C}$  unter Verschwinden der violetten Farbe des MTD und der Signale von **21a** bei 5.28, 5.30, 5.53 und 6.65 ppm neue Signale bei 4.32, 5.54 und 6.84 ppm auf; nicht berücksichtigt sind hier die von den Urazolteilen stammenden Signale. Lage, Aufspaltungsbild und relative Intensitäten der neuen Signale entsprechen der Struktur **23b**. Beim Erwärmen auf über  $-10^\circ\text{C}$  tritt erneut eine Farbänderung von schwach gelb zum Rot des PTD ein, und im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen auf Kosten der Signale von **23b** die für **22c**<sup>18)</sup>. Das 2,3-Diazadihydrobarrelen **23b** ist damit deutlich weniger stabil als die vor kurzem publizierte Verbindung **26**, für deren [4+2]-Cycloreversion  $60^\circ\text{C}$  angegeben werden<sup>19)</sup>. Die größere Stabilität von **26** ist mit einem späten Übergangszustand bei der [4+2]-Cycloreversion derartiger Verbindungen zu erklären. Der Zerfall von **26** mit der Bildung des gespannten [7]-Paracyclophans erfordert daher eine höhere Aktivierungsenergie als der von **23b**.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung. Der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die Überlassung von Cyclooctatetraen.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): Apparat Tottoli (Büchi). – NMR-Spektren: Jeol-Minimar 100, Varian XL 100, sofern nicht anders angegeben innerer Standard Tetramethylsilan, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , Kopplungskonstanten bei Multipletts aus Doppelresonanzexperimenten. – Massenspektren: Varian MAT 311 A. – Säulenchromatographie: Kieselgel 0.07–0.2 mm Merck.

4,7-Dimethyl-15-oxo-5,6-diphenyl-11,12-diazapentacyclo[8.2.2.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]pentadec-5-en-11,12-dicarbonsäure-diethylester (**5**): 0.67 g (2.4 mmol) **4**<sup>20)</sup> und 0.62 g (2.4 mmol) **2** (dimer)<sup>21)</sup> wurden in 25 ml Benzol 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen auf 5 ml kristallisierten 0.80 g (62%) **5**, Schmp.  $251^\circ\text{C}$  (Ether/Chloroform 1:1). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.20 (s; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (t,  $J$  = 7 Hz; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0–2.7 (m; 8H), 4.0–4.4 (m; 6H,  $\text{CH}_2$ , NCH), 6.8–7.3 (m; 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$  (540.7) Ber. C 73.31 H 6.71 N 5.18 Gef. C 73.37 H 6.64 N 5.19

Photolyse von **5**: 0.50 g **5** in 250 ml Ether/Aceton (2:1) wurden unter Wasserkühlung in einem Quarzgefäß 6 h mit einer Hanovia-Mitteldrucklampe (450 W) bestrahlt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand gab bei der Chromatographie (Säule  $15 \times 3$  cm) zunächst mit Pentan 0.15 g (63%) **3**. Anschließend wurde mit Pentan/Ether (1:1) ein dunkles Öl isoliert, das bei der Kurzweg-Destillation ( $130^\circ\text{C}/0.05$  Torr) 60 mg (26%) **6** lieferte, identifiziert durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe<sup>22)</sup>.

4,7-Dimethyl-15-oxo-5,6-diphenyl-11,12-diazapentacyclo[8.2.2.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]pentadeca-5,13-dien-11,12-dicarbonsäure-diethylester (**8**): 5.70 g (20.5 mmol) **7**<sup>20)</sup> und 5.35 g (20.6 mmol) **2** (dimer) wurden in 150 ml Benzol 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen auf 10–15 ml kristallisierten 8.50 g (77%) **8**, Schmp.  $206^\circ\text{C}$  (Essigsäure-ethylester) (Lit.<sup>23)</sup>  $120$ – $122^\circ\text{C}$ ; Lit.<sup>24)</sup>  $210^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.20 (s; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (t,  $J$  = 7 Hz; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.8–2.1 (m; 2H), 2.3–2.5 (m; 2H), 4.0–4.3 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.8–5.1 (m; 2H, NCH), 6.6–7.3 (m; 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , =CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 7.50 ( $\text{CH}_3$ ), 14.43 ( $\text{CH}_3$ ), 30.47 (CH), 31.90 (CH), 44.24 (CH), 44.52 (CH), 52.21 (CH), 55.55, 62.26 ( $\text{CH}_2$ ), 62.45 ( $\text{CH}_2$ ), 127.06 (CH), 127.81 (CH), 128.89 (CH), 130.78 (CH), 133.92, 135.31 (CH), 142.56, 158.09 (CO), 158.29 (CO), 207.34 (CO).

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5$  (538.7) Ber. C 73.58 H 6.36 N 5.20 Gef. C 73.59 H 6.29 N 5.24

**Photolyse von 8:** 2.70 g (5.0 mmol) **8** in 400 ml Ether/Aceton (2:1) wurden in einem Quarzgefäß 6 h mit einer Hanovia-Mitteldrucklampe (450 W) bestrahlt, wobei mit einem Kryostaten und Methanol als Kühlflüssigkeit die Temperatur zwischen  $-20$  und  $-25^{\circ}\text{C}$  gehalten wurde. Der nach Abziehen des Lösungsmittels bei  $-5^{\circ}\text{C}$  verbleibende Rückstand wurde bei  $-10^{\circ}\text{C}$  chromatographiert (Säule  $45 \times 3$  cm). Mit Pentan wurden zunächst 0.60 g (46%) **3** erhalten. Anschließend wurde mit ansteigendem Anteil von Ether bis zu Ether/Pentan (1:1) eluiert, wobei nach 0.20 g (23%) Azodicarbonsäure-diethylester Fraktionen mit wechselnden Anteilen von Azodicarbonsäure-diethylester und 1,2-Hydrazindicarbonsäure-diethylester anfielen. Die weiteren Fraktionen enthielten der Reihe nach 0.18 g (7%) **11** und 0.21 g (8%) unumgesetztes **8**. Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der den Azodicarbonsäure-diethylester liefernden Fraktionen ergaben kein Anzeichen für das Vorliegen von **1a**.

Eine Probe von **8** in  $[\text{D}_6]$ Aceton wurde im Quarz-NMR-Rohr bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit einer Hanovia-Mitteldrucklampe (450 W) bestrahlt, wobei der Umsatz  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Messungen bei  $-15^{\circ}\text{C}$  verfolgt wurde. Nach 6 h waren die Signale von **8** vollständig verschwunden. Neu aufgetreten waren neben den Signalen von **3** und Azodicarbonsäure-diethylester nur noch das Singulett von Benzol, das beim Erwärmen auf Raumtemp. um ca. 10% seiner ursprünglichen Intensität zunahm. Die Bestrahlung von **8** in  $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einer Hg-Niederdrucklampe verlief entsprechend.

**4,7-Dimethyl-5,6-diphenyl-11,12-diazatetracyclo[8.2.2.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]tetradeca-4,6,13-trien-11,12-dicarbonsäure-diethylester (9):** 1.00 g **8** wurden 2 h auf  $195-200^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die Chromatographie (Säule  $30 \times 2.2$  cm) mit Ether/Pentan (1:1) lieferte nacheinander 20 mg **3**, 10 mg Mischfraktion, 30 mg einer nicht identifizierten Substanz und 0.70 g (74%) **9**, Schmp. (Ether)  $195^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.27$  (t,  $J = 7$  Hz; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 (s; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.5–2.7 (m; 2H), 2.8–3.2 (m; 2H), 4.0–4.4 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.8–5.1 (m; 2H, NCH), 6.5–7.1 (m, 12H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$  (510.6) Ber. C 75.27 H 6.71 N 5.49 Gef. C 75.45 H 6.33 N 5.30

**Photooxidation von 9:** 0.65 g (1.3 mmol) **9** und 0.10 g Methylenblau in 150 ml Dichlormethan wurden unter Wasserkühlung in einem Duran-Gefäß mit einer Hanovia-Mitteldrucklampe (450 W) 5 h bestrahlt, wobei man Sauerstoff durch die Lösung leitete. Nach Abziehen des Lösungsmittels lieferte die Chromatographie (Säule  $30 \times 2.2$  cm) mit Pentan/Ether (1:1) nacheinander 30 mg (9%) **3**, 20 mg Mischfraktion, 50 mg (5%) **12**, 10 mg Mischfraktion und 0.18 g (26%) **11**.

**4,9-Dimethyl-6,7-diphenyl-5,8-dioxa-13,14-diazahexacyclo[10.2.2.0<sup>2,11</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>4,6</sup>.0<sup>7,9</sup>]hexadec-15-en-13,14-dicarbonsäure-diethylester (11):** Schmp.  $249^{\circ}\text{C}$  (Ether). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.99$  (s; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.1–1.4 (m; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.2–2.4 (m; 2H), 2.6–2.9 (m; 2H), 4.0–4.5 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.8–5.2 (m; 2H, NCH), 6.6–7.2 (m; 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , = CH).

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6$  (542.6) Ber. C 70.83 H 6.32 N 5.16 Gef. C 70.72 H 6.29 N 5.18

**4,7-Dimethyl-5,6-diphenyl-11,12-diazatetracyclo[8.2.2.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]tetradeca-3,5,7,13-tetraen-11,12-dicarbonsäure-diethylester (12):** Schmp.  $176^{\circ}\text{C}$  (Ether). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.24$  (mc; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.85 (s; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.6–3.9 (m; 2H); 4.0–4.4 (m; 4H,  $\text{CH}_2$ ); 5.1–5.4 (m; 2H, NCH), 5.9–6.3 (m; 2H, = CH), 6.7–7.1 (m; 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$  (508.6) Ber. C 75.57 H 6.34 N 5.51 Gef. C 75.42 H 6.40 N 5.57

**(5R\*,6R\*)-2,3-Bis(ethoxycarbonyl)-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-7-en-5,6-dicarbonsäure (13a):** 7.50 g (44.6 mmol) *trans*-1,2-Dihydrophthalsäure und 7.70 g (44.3 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester wurden in 400 ml *o*-Dichlorbenzol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Umkristallisation aus Essigsäure-ethylester des nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstandes lieferte 8.40 g (56%) **13a**, Schmp.  $175^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 1.22$  (t,  $J = 7$  Hz; 6H), 3.32

(m,  $J_{5,6} = 3$  Hz; 1H, 5-H, *anti* zu N), 3.84 (m; 1H, 6-H), 4.0–4.3 (m; 4H, CH<sub>2</sub>), 5.2–5.4 (m; 2H, NCH), 6.3–6.9 (m;  $J_{7,8} = 7.5$  Hz; 2H, 7-, 8-H).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (342.3) Ber. C 49.12 H 5.30 N 8.18 Gef. C 49.47 H 5.07 N 7.80

(8*R*\*,9*R*\*)-3,5-Dioxo-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undec-10-en-8,9-dicarbonsäure (**13b**): 2.15 g (12.8 mmol) *trans*-1,2-Dihydrophthalsäure in 50 ml Aceton wurden bei Raumtemp. portionsweise so mit 2.15 g (12.3 mmol) kristallinem 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTD)<sup>25</sup> versetzt, daß die rote Farbe gerade verschwand. Umkristallisation des nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstandes aus Ether/Aceton (5:1) lieferte 3.85 g (91%) **13b**, Schmp. 243°C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 3.28$  (dd,  $J_{8,9} = 5$ ,  $J_{7,8} = 2.5$  Hz; 1H, 8-H, *anti* zu N), 3.92 (dd,  $J_{8,9} = 5$ ,  $J_{1,9} = 3$  Hz; 1H, 9-H), 5.2–5.5 (m; 2H, NCH), 6.5–6.8 (m,  $J_{10,11} = 7.5$  Hz; 2H, 10-, 11-H), 7.36 (bs, 5H).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (343.3) Ber. C 55.98 H 3.82 N 12.24 Gef. C 56.42 H 4.00 N 12.12

(8*R*\*,9*R*\*)-3,5-Dioxo-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undecan-8,9-dicarbonsäure (**14b**): 3.00 g (8.7 mmol) **13b** wurden in 60 ml Methanol mit 2 g Pd/C (5proz.) bei Raumtemp. bis zur Sättigung hydriert. Nach Entfernen des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels blieb **14b** kristallin zurück. Ausb. 2.10 g (70%), Schmp. 255°C (Methanol/Essigsäure-ethylester 1:1). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>4</sub>]Methanol):  $\delta = 1.9$ –2.1 (m; 4H), 3.5–3.7 (m; 2H), 4.6–4.8 (m; 2H), 7.38 (s; 5H).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (345.3) Ber. C 55.65 H 4.38 N 12.17 Gef. C 55.59 H 4.43 N 12.17

*Anodische Oxidation von 14b*: In einem 150-ml-Gefäß, ausgestattet mit einem als Anode geschalteten zylindrischen Platinnetz und einer Platinspirale als Kathode, wurden 2.10 g (6.0 mmol) **14b** in einem Gemisch aus 80 ml Acetonitril, 10 ml Pyridin, 3 ml Triethylamin und 10 ml Wasser unter Argon gelöst. Nach Abkühlen von außen auf –20°C wurde eine Spannung von 48 V angelegt, wobei durch Rühren dafür gesorgt war, daß die Temp. der Lösung +10°C nicht überstieg. Nachdem die Stromstärke von ca. 2.5 auf unter 0.1 A abgefallen war (ca. 2 h), wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 45°C entfernt, der Rückstand mit 100 ml Ether aufgenommen und die Lösung nacheinander mit 2 N HCl, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen. Der nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abdestillieren des Ethers verbleibende Rückstand lieferte nach Umkristallisieren aus Ether/Chloroform (3:1) 0.14 g (9%) **15**, identisch mit einem nach Lit.<sup>26</sup> aus 1,3-Cyclohexadien und PTD hergestellten Produkt.

*Anodische Oxidation von 13a*: 2.10 g (6.0 mmol) **13a** wurden, wie für **14b** beschrieben, elektrolisiert. Man arbeitete analog auf. Sublimation (90°C/0.2 Torr) des nach Abdestillieren des Ethers verbleibenden Rückstandes lieferte 90 mg (8%) 1,2-Hydrazindicarbonsäure-diethylester, identisch mit einem authentischen Präparat<sup>27</sup>.

*Anodische Oxidation von 13b*: 2.10 g (6.0 mmol) **13b** wurden, wie für **14b** beschrieben, elektrolisiert. Man arbeitete analog auf. Chromatographie (Säule 15 × 3 cm) mit Pentan des nach Abdestillieren des Ethers verbleibenden Rückstandes lieferte 60 mg (5%) **16**, Schmp. 84°C (Lit.<sup>28</sup> 85°C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.20$  (t,  $J = 7$  Hz; 6H), 3.36 (q,  $J = 7$  Hz; 4H), 6.36 (bs; 1H), 6.9–7.5 (m; 5H).

*trans*-1,2-Dihydro-1,2-benzoldimethanol (**17b**): Zu 6.00 g (158 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 200 ml Ether ließ man 5.60 g (25 mmol) **17a**<sup>29</sup> in 50 ml Ether so tropfen, daß der Ether unter Rückfluß kochte. Nach Hydrolyse mit Wasser säuerte man mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, wusch die Ether-Phase mit wäßriger NaCl-Lösung und trocknete über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Destillation lieferte 2.50 g (71%) **17b**, als farbloses Öl vom Sdp. 90°C/0.05 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.5$ –2.8 (m; 2H), 3.3–3.8 (m; 4H), 5.4–5.7 (m; 2H), 5.8–6.0 (m; 2H).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.63 H 9.11

(10*R*\*,11*R*\*)-10,11-Bis(hydroxymethyl)-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undec-8-en-3,5-dion (**18b**): 1.20 g (8.6 mmol) **17b** in 50 ml Aceton wurden unter Rühren bis zur bleibenden

Rotfärbung mit kristallinem PTD versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde aus Aceton/Chloroform (1:1) umkristallisiert. Ausb. 2.20 g (81%), Schmp. 165°C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.3–1.6 (m; 1H), 3.1–3.6 (m; 2H), 3.7–3.8 (m; 2H), 4.9–5.1 (m; 2H), 6.4–6.7 (m; 2H), 7.47 (mc; 5H), ein Signal unter dem des Lösungsmittels.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (315.3) Ber. C 60.94 H 5.43 N 13.33 Gef. C 60.98 H 5.30 N 13.29

(10R\*,11R\*)-10,11-Bis[(methylsulfonyloxy)methyl]-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undec-8-en-3,5-dion (**18d**)<sup>30</sup>: 0.79 g (2.5 mmol) **18b** wurden in 15 ml Pyridin bei 0°C mit 1.70 g (15 mmol) Methansulfonylchlorid versetzt. Man ließ innerhalb 3 h auf Raumtemp. erwärmen, gab zu Eis/2 N HCl und extrahierte mit 3 × 50 ml Dichlormethan. Nach Waschen mit Wasser wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisierte man aus Aceton um. Ausb. 1.07 g (91%), Schmp. 161–162°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.7–2.0 (m; 1H), 2.2–2.5 (m; 1H), 3.09 (s; 6H), 3.7–4.2 (m; 2H), 4.3–4.4 (m; 2H), 4.8–5.1 (m; 2H), 6.3–6.7 (m; 2H), 7.38 (mc; 5H).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (471.5) Ber. C 45.85 H 4.49 N 8.91 Gef. C 45.85 H 4.38 N 8.88

(10R\*,11R\*)-10,11-Bis[hydroxy-[D<sub>2</sub>]methyl]-4-methyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undec-8-en-3,5-dion (**19c**): Zu 0.84 g (20 mmol) LiAlD<sub>4</sub> in 100 ml Ether ließ man 1.34 g (6.0 mmol) **17a** in 100 ml Ether tropfen und hielt noch 2 h unter Rückfluß. Die Aufarbeitung erfolgte zunächst, wie für **17b** beschrieben, bis zum Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dann wurde der Ether abgezogen und das zurückbleibende **17c** als Rohprodukt in 50 ml Aceton aufgenommen. Hierzu gab man unter Rühren bis zur bleibenden Violettfärbung kristallines 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (MTD)<sup>31</sup>. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.80 g (52%), Schmp. 161°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.43 (m; 1H), 1.95 (m; 1H), 3.00 (s; 3H), 4.8–5.1 (m; 2H), 6.2–6.7 (m; 2H).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>D<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (257.3) Ber. C 51.35 H + 1/2 D 5.88 N 16.33  
Gef. C 51.24 H + 1/2 D 5.81 N 16.41

(10R\*,11R\*)-4-Methyl-10,11-bis[(methylsulfonyloxy)-[D<sub>2</sub>]methyl]-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undec-8-en-3,5-dion (**19e**): 0.64 g (2.5 mmol) **19c** wurden in 15 ml Pyridin bei 0°C mit 1.70 g (15 mmol) Methansulfonylchlorid versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte zunächst, wie für **18d** beschrieben, bis zum Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der nach Abziehen des Dichlormethans verbleibende schaumige Rückstand lieferte bei der Chromatographie (Säule 30 × 2.2 cm) mit Ether/Methanol (10:1) 0.93 g (90%) glasiges **19e**, das ab ca. 130°C erweicht. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.86 (m; J<sub>10,11</sub> = 5 Hz; 1H, 11-H), 2.35 (m; 1H, 10-H), 3.05 (s; 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.15 (s; 3H), 3.18 (s; 3H), 5.05 (m; 2H, NCH), 6.65 (m; 2H, =CH).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>D<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (413.5) Ber. C 37.76 H + 1/2 D 4.63 N 10.16  
Gef. C 37.99 H + 1/2 D 4.65 N 9.82

(8R\*,9R\*)-8,9-Bis(hydroxymethyl)-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undecan-3,5-dion (**20b**): 0.55 g (1.74 mmol) **18b** in 20 ml Methanol wurden über 0.2 g Pd/C (5proz.) bei Raumtemp. bis zur Aufnahme von 1.8 mmol H<sub>2</sub> hydriert. Den nach Entfernen des Katalysators und des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand kristallisierte man aus Aceton um. Ausb. 0.43 g (78%), Schmp. 201°C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.5–2.2 (m; 6H), 3.2–3.8 (m; 4H), 4.43 (m; 2H), 7.60 (bs; 5H).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (317.3) Ber. C 60.56 H 6.03 N 13.24 Gef. C 60.64 H 5.93 N 13.16

(8R\*,9R\*)-8,9-Bis[(methylsulfonyloxy)methyl]-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undecan-3,5-dion (**20d**): 0.32 (1.0 mmol) **20b** wurden in 5 ml Pyridin bei 0°C mit 0.78 g (6.0 mmol) Methansulfonylchlorid versetzt. Man arbeitete, wie für **18d** beschrieben, auf. Ausb. 0.34 g

(71%), Schmp. 187°C (Aceton). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 2.0\text{--}2.5$  (m; 6H), 3.16 (s; 3H), 3.20 (s; 3H), 4.3–4.6 (m; 6H), 7.4–7.7 (m; 5H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}_2$  (473.5) Ber. C 45.66 H 4.90 N 8.87 Gef. C 45.65 H 4.80 N 8.79

*10,11-Dimethylen-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undec-8-en-3,5-dion (21a)*: Man versetzte die Lösung von 0.95 g (2.0 mmol) **18d** in 25 ml Dimethylsulfoxid mit 0.44 g (4.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat und rührte 5 min bei Raumtemperatur. Dann gab man auf Eis/2 N HCl, extrahierte mit 4 × 30 ml Dichlormethan und wusch mit wäßriger NaCl-Lösung. Chromatographie (Säule 30 × 2.2 cm) mit Ether des nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verbleibendes Rückstandes lieferte nach 0.10 g **18d** insgesamt 0.38 g (76%, bezogen auf umgesetztes **18d**) **21a**, Schmp. 131–133°C (Umwandlung zu **22a**). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.28$  (s; 2H, =CH<sub>2</sub>), 5.30 (m; 2H, NCH), 5.53 (s; 2H, =CH<sub>2</sub>); 6.65 (mc; 2H, =CH), 7.2–7.7 (m; 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 58.22$  (NCH), 109.29 (CH<sub>2</sub>), 125.45 (CH), 128.21 (CH), 129.05 (CH), 130.71 (CH), 136.73, 155.66 (CO).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$  (279.3) Ber. C 68.81 H 4.69 N 15.05 Gef. C 68.63 H 4.63 N 14.91

#### Umwandlung von **21a** in **22a**

a) *Thermisch*: 20 mg **21a** wurden in  $\text{CDCl}_3$  im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 140°C erhitzt. Nach 2 h waren im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale von **21a** verschwunden und nur die von **22a** zu erkennen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Ether erhielt man 18 mg (90%) *1,2,3,4-Tetrahydro-N-phenyl-2,3-phthalazindicarboximid (22a)*, Schmp. 196°C (Lit. <sup>32</sup>) 185–187°C (Methanol). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 4.80$  (s; 4H), 7.30 (mc; 4H), 7.4–7.7 (m; 5H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$  (279.3) Ber. C 68.81 H 4.69 N 15.05 Gef. C 68.81 H 4.69 N 15.41

b) *Gestartet mit PTD*: 20 mg **21a** in  $\text{CDCl}_3$  wurden im NMR-Röhrchen mit 0.5 mg PTD versetzt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ließ sich die Abnahme der Signale von **21a** bei gleichzeitigem Anwachsen derjenigen von **22a** beobachten. Nach 2 h war die Umwandlung beendet. Chromatographie (Säule 25 × 1.5 cm) mit Ether lieferte 18 mg (90%) **22a**.

*Umsetzung von 21a mit TCNE*: Zu 256 mg (2.0 mmol) Tetracyanethylen (TCNE) in 50 ml Benzol gab man bei 70°C unter starkem Rühren 112 mg (0.40 mmol) **21a** in 25 ml Benzol. Nach 30 min wurde das Benzol im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit wäßriger  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Entfernen des Lösungsmittels verblieben 105 mg (94%) **22a**.

*4-Methyl-10,11-di-[D<sub>2</sub>]methylen-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undec-8-en-3,5-dion (21b)*: Zu 0.41 g (1.0 mmol) **19e** in 10 ml Dimethylsulfoxid gab man 0.22 g (2.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 5 ml Dimethylsulfoxid und rührte 5 min bei Raumtemperatur. Es wurde, wie für **21a** beschrieben, aufgearbeitet. Nach der Chromatographie erhielt man 0.13 g (59%) **21b** als zähes Öl. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.06$  (s; 3H), 5.32 (m; 2H), 6.65 (m; 2H).

Nach Abziehen des Chloroforms aus einer NMR-Probe von **21b** bei 30–40°C im Rotationsverdampfer und Stehenlassen über Nacht erhielt man praktisch quantitativ kristallines **22b**.

*1,2,3,4-Tetrahydro-N-methyl-[1,1,4,4-D<sub>4</sub>]-2,3-phthalazindicarboximid (22b)*: Schmp. 190°C (Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.13$  (s; 3H), 7.24 (m; 4H).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{D}_4\text{N}_3\text{O}_2$  (221.3) Ber. C 59.71 H + 1/2 D 5.01 N 18.99  
Gef. C 59.88 H + 1/2 D 4.96 N 18.86

*Kreuzungsexperimente*: Zur Lösung einer unbekanntten Menge von **21b** in  $\text{CDCl}_3$  im NMR-Röhrchen wurden 41 mg (0.15 mmol) **21a** gegeben. Entsprechend dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lagen dann **21a** und **b** im Molverhältnis 55.5:45.5 vor. Nach Zugabe von 0.5 mg TCNE als „Starter“ ließ man bis zum Verschwinden der Signale der *exo*-Methylengruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei

Raumtemp. stehen (ca. 12 h). Die Chromatographie (Säule  $15 \times 1.5$  cm) mit Ether lieferte die Fraktionen A: 37 mg (90%) **22a** + **22d** und B: 25 mg **22b** + **22c**  $\cong$  Molverhältnis A: B = 53.6:46.4.

Deuterierungsgrad CH <sub>2</sub> aus	Fraktion A	Fraktion B
Integration <sup>1</sup> H-NMR (in)	45.5% ([D <sub>6</sub> ]Aceton)	46.0% (CDCl <sub>3</sub> )
Peakhöhe MS (für m/e)	43.5% (283:279)	46.0% (221:217)

Eine äquimolare Lösung von **21a** und **b** in CDCl<sub>3</sub> wurde bis zum Verschwinden der Signale der *exo*-Methylengruppen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 40°C gehalten (ca. 40 h). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte dann nur **22a** (**d**) und **22c** (**b**) entsprechende Signale, insbesondere Singulets gleicher Intensität bei  $\delta = 4.80$  (CH<sub>2</sub> **22a**) und 4.69 (CH<sub>2</sub> **22c**). – Die zu **22** führende Reaktion ist unter den obigen Bedingungen irreversibel, da nach 40 h Erwärmen auf 40°C äquimolarer Lösungen von **22a** mit MTD bzw. von **22c** mit PTD in CDCl<sub>3</sub> **22c** bzw. **22a** nicht nachzuweisen waren.

*1,2,3,4-Tetrahydro-N-methyl-2,3-phthalazindicarboximid* (**22c**): 23 mg (0.20 mmol) MTD in 5 ml Dichlormethan wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 54 mg (0.19 mmol) **21a** in 5 ml Dichlormethan versetzt. Beim Erwärmen auf  $-55^\circ\text{C}$  verschwand die violette Farbe des MTD. Bei weiterem Erwärmen schlug ab  $-10^\circ\text{C}$  die zwischenzeitlich gelbe Farbe der Lösung in ein dunkles Rot (PTD) um. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer anfallende Rückstand lieferte bei der Chromatographie (Säule  $25 \times 1.5$  cm) mit Ether/Dichlormethan (4:1) 1 mg (2%) **22a** und 40 mg (95%) **22c**, Schmp.  $190^\circ\text{C}$  (Ether). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3.13$  (s; 3H), 4.69 (s; 4H), 7.24 (m; 4H).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (217.2) Ber. C 60.82 H 5.10 N 19.35 Gef. C 60.60 H 5.03 N 19.00

*6-Methyl-14-phenyl-4,6,8,12,14,16-hexaazapentacyclo[9.5.2.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>12,16</sup>]octadeca-2(10),17-dien-5,7,13,15-tetron* (**23b**): 28 mg (0.10 mmol) **21a** in 1 ml CDCl<sub>3</sub> wurden im NMR-Röhrchen bei  $-55^\circ\text{C}$  mit 10 mg (0.09 mmol) MTD versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. wurden im Abstand von jeweils ca.  $15^\circ\text{C}$  <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen. Bereits bei  $-55^\circ\text{C}$  bestimmten neben den Signalen mit geringer Intensität von überschüssigem **21a** neue Signale bei  $\delta = 3.10$  (s; 3H), 4.32 (bs; 4H), 5.54 (m; zusammen mit s von **21a**), 6.84 (m; 2H) das Spektrum. Aus der gelben Lösung schieden sich hellgelbe Kristalle aus, die erst bei  $0^\circ\text{C}$  wieder vollständig verschwanden. Ab  $-10^\circ\text{C}$  traten auf Kosten der zuvor gebildeten Signale neue auf. Von diesen stimmten die intensivsten mit denen von **22c** überein. Ein zusätzliches Signal geringerer Intensität bei 4.43 (bs), das beim weiteren Erwärmen zugunsten eines Singulets bei 4.80 wieder verschwand, kommt **23a** zu, das aus überschüssigem **21a** und mittlerweile durch den Zerfall von **23b** anfallendem PTD gebildet wurde; die übrigen Signale von **23a** decken sich mit denen von **23b**. Nach 15 min bei  $13^\circ\text{C}$  zeigte das Spektrum nur noch die Signale von **22c** und **22a** an.

*8,9-Dimethylen-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undecan-3,5-dion* (**24**): Zu 0.24 g (0.50 mmol) **20d** in 8 ml Dimethylsulfoxid gab man 0.11 g (1.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat und rührte bei Raumtemp. 5 min. Es wurde, wie für **21a** beschrieben, aufgearbeitet. Man erhielt neben 40 mg **20d** 80 mg (67%, bezogen auf umgesetztes **20d**) **24**, Schmp.  $168 - 169^\circ\text{C}$  (Ether). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.9 - 2.1$  (m; 2H), 2.2 – 2.4 (m; 2H), 4.82 (m; 2H), 5.20 (s; 2H), 5.55 (s; 2H), 7.56 (bs, 5H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 24.60$  (CH<sub>2</sub>), 56.05 (NC), 108.90 (=CH<sub>2</sub>), 125.22 (CH), 127.79, 128.76 (CH), 139.21, 154.09 (CO).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (281.3) Ber. C 68.31 H 5.37 N 14.94 Gef. C 68.49 H 5.24 N 15.18

*6,14-Diphenyl-4,6,8,12,14,16-hexaazapentacyclo[9.5.2.0<sup>2,10</sup>.0<sup>4,8</sup>.0<sup>12,16</sup>]octadec-2(10)-en-5,7,13,15-tetron* (**25a**): Zu 14 mg (0.05 mmol) **24** in 5 ml Aceton gab man bis zur bleibenden Rotfärbung PTD. Beim Einengen kristallisierten 20 mg (88%) **25a**, Schmp.  $280^\circ\text{C}$  (Aceton). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.5 - 1.7$  (m; 2H), 2.1 – 2.5 (m; 2H), 4.39 (s; 4H), 5.00 (m; 2H), 7.55 (m; 10H).

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 62.74 H 4.36 N 18.31

10,12-Dioxo-11-phenyl-9,11,13-triazatetracyclo[6.5.2.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]pentadec-2(7)-en-4,4,5,5-tetracarbonitril (**25c**): 14 mg (0.05 mmol) **24** in 2 ml CDCl<sub>3</sub> wurden bei 55 °C mit 9 mg (0.07 mmol) TCNE versetzt. Man verfolgte die Reaktion <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch. Nach 2 h waren die Signale der *exo*-Methylengruppe verschwunden. Chromatographie (Säule 25 × 1.5 cm) mit Ether lieferte 13 mg (64 %) **25c**, Schmp. 213 °C (Ether). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.6–1.8 (m; 2H), 2.2–2.5 (m; 2H), 3.35 (s; 4H), 4.88 (m; 2H), 7.55 (bs; 5H).

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub> (409.4) Ber. C 64.54 H 3.69 N 23.95 Gef. C 63.39 H 3.39 N 23.90

- 1) H. E. Zimmermann und R. M. Paufler, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1514 (1960).
- 2) C. A. Grob, H. Kny und A. Gagneux, Helv. Chim. Acta **40**, 130 (1957).
- 3) Diplomarbeit W. Schneider, Univ. Gießen 1973.
- 4) E. E. Nunn, W. S. Wilson und R. N. Warrener, Tetrahedron Lett. **1972**, 175.
- 5) P. N. Butler und R. A. Snow, Can. J. Chem. **52**, 447 (1974).
- 6) W. G. Dauben, G. T. Rivers, R. J. Twieg und W. T. Zimmermann, J. Org. Chem. **41**, 887 (1976).
- 7) C. B. Warren, J. J. Bloomfield, J. S. Chickos und R. A. Rouse, J. Org. Chem. **23**, 4011 (1973).
- 8) H. Sliwa und Y. Le Bot, Tetrahedron Lett. **1977**, 4129.
- 9) P. S. Mariano, P. L. Huesmann, R. L. Beamer und P. Dunnaway-Mariano, Tetrahedron **34**, 2617 (1978).
- 10) E. Pfaff und H. Plieninger, Chem. Ber. **115**, 1967 (1982).
- 11) Die Relation der bei der Cycloaddition gebildeten stereogenen Einheiten zu den bereits vorgegebenen ist unbekannt.
- 12) Die Signale des 1,2-Hydrazindicarbonsäure-diethylesters decken sich mit solchen von **8**.
- 13) H. H. Wasserman und J. L. Ives, Tetrahedron **37**, 1825 (1981); M. Balci, Chem. Rev. **81**, 91 (1981).
- 14) R. Askani und W. Schneider, Chem. Ber. **116**, 2366 (1983), nachstehend.
- 15) Zur Decarboxylierung von **13a** und **b** mit Bleitetraacetat in Acetonitril/Pyridin waren Temperaturen über 50 °C notwendig, bei denen **1a** und **b** nicht mehr stabil sein dürften.
- 16) Unterschiedliche Reaktivitäten von **21a** und **b**, wie sie z. B. aufgrund eines sekundären Isotopeneffektes zu erwarten sind, können bei der hier vorgegebenen Meßgenauigkeit nicht erfaßt werden.
- 17) L. A. Errede, J. Am. Chem. Soc. **83**, 949 (1961).
- 18) Wegen der geringen Löslichkeit von **23b** bei tiefen Temperaturen ließ sich dessen Zerfallskinetik nicht <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermitteln.
- 19) P. G. Gassman, T. F. Bailey und R. C. Hoye, J. Org. Chem. **45**, 2923 (1980). Für einige Addukte von PTD an überbrückte Cyclophane liegen keine Angaben zur Stabilität vor: H. Hopf, J. Kleinschroth und A. F. Murad, Angew. Chem. **92**, 388 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 389 (1980); J. Kleinschroth und H. Hopf, Angew. Chem. **94**, 485 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 469 (1982).
- 20) R. Askani, Chem. Ber. **102**, 3304 (1969).
- 21) C. F. H. Allen und J. A. Van Allan, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5165 (1950).
- 22) R. Askani, Chem. Ber. **98**, 2551 (1965).
- 23) G. I. Fray, W. P. Lay, K. Mackenzie und A. S. Miller, Tetrahedron Lett. **1979**, 2711.
- 24) W. P. Lay, K. Mackenzie, A. S. Miller und D. L. Williams-Smith, Tetrahedron **36**, 3021 (1980).
- 25) J. C. Stickler und W. H. Pirkle, J. Org. Chem. **31**, 3444 (1966).
- 26) B. T. Gillis und J. D. Hagarty, J. Org. Chem. **32**, 330 (1967).
- 27) N. Rabjohn, Org. Synth., Coll. Vol. III, 375 (1964).
- 28) W. Gebhardt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 3033 (1884).
- 29) A. Shah und M. V. George, Tetrahedron **27**, 1291 (1971).
- 30) Das entsprechende Ditosylat ist als nicht charakterisiertes Zwischenprodukt beschrieben: W. R. Roth, M. Biermann, G. Erker, K. Jelich, W. Gerhartz und H. Görner, Chem. Ber. **113**, 586 (1980).
- 31) V. P. Arya und S. J. Shenoy, Indian J. Chem., Sect. B **14**, 883 (1976) [Chem. Abstr. **87**, 39377 z (1977)]. Die Oxidation erfolgte nach Lit.<sup>25)</sup>.
- 32) F. R. Farr und N. L. Bauld, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6695 (1970).