

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, XLIII<sup>1)</sup>

## 1,2-Dewarpyridazine – Vorstufen zur Erzeugung von Azacyclobutadienen?

Philipp Eisenbarth und Manfred Regitz\*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 12. April 1983

Erhitzen der (Diazomethyl)cyclopropene **9b** und **c** liefert die Pyridazine **10b** und **c** als Hauptprodukte. Mit der Isomerisierungsreaktion konkurriert die Bildung der Carbene **11b** und **c**, die in die Acetylene **12** und **13** zerfallen. Das Pyridazin **10d** wird unmittelbar durch elektrophile Diazoalkansubstitution von **6** mit dem Cyclopropenylumsalz **8** erhalten; **9d** kann IR-spektroskopisch als Zwischenstufe nachgewiesen werden. Die Bestrahlung der Pyridazine **10a** – **d** (**10a** ist literaturbekannt) führt in guten Ausbeuten zu den stabilen 1,2-Dewarpyridazinen **15a** – **d**. Die für **15b** beispielhaft ausgeführte Blitzpyrolyse liefert die Fragmentpaare **16** und **13b** sowie **12** und **20**. Deren Bildung legt das intermediäre Auftreten der valenztautomeren Azacyclobutadiene **17**  $\rightleftharpoons$  **18** nahe.

### Investigations on Diazo Compounds and Azides, XLIII<sup>1)</sup>

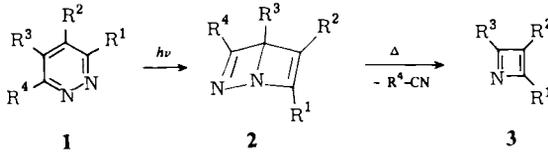
#### 1,2-Dewarpyridazines – Suitable Precursors for the Generation of Azacyclobutadienes?

Heating of the (diazomethyl)cyclopropenes **9b** and **c** yields the pyridazines **10b** and **c** as main products. The formation of the carbenes **11b** and **c**, which decompose into the acetylenes **12** and **13**, competes with the isomerization reaction. The pyridazine **10d** is obtained immediately by electrophilic diazoalkane substitution of **6** with the cyclopropenylum salt **8**; **9d** can be established as intermediate by IR spectroscopy. The irradiation of the pyridazines **10a** – **d** (**10a** is described in literature) leads to the stable 1,2-Dewarpyridazines **15a** – **d**. The flash pyrolysis of **15b**, conducted exemplarily, affords the fragment pairs **16** and **13b** as well as **12** and **20**. Their formation is in agreement with the intermediacy of the valence tautomeric azacyclobutadienes **17**  $\rightleftharpoons$  **18**.

Pyridazine (**1**) sind wohlbekannte und vielfach untersuchte Heterocyclen<sup>2)</sup>; im Gegensatz dazu sind die isomeren 1,2-Dewarpyridazine, d. h. die 1,2-Diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diene **2**, fast unbekannt. Unseres Wissens sind bisher nur in den Seitenketten und im Grundgerüst perfluorierte 1,2-Dewarpyridazine synthetisiert worden [**2a**:  $R^1 = R^4 = F$ ,  $R^2 = R^3 = CF(CF_3)_2$  sowie **2b**:  $R^1 = R^4 = F$ ,  $R^2 = R^3 = CF(CF_3)(C_2F_5)$ ]<sup>3)</sup>. Sie entstehen in geringer Ausbeute bei der Photolyse entsprechender Pyridazine und lagern sich sowohl photochemisch als auch thermisch in Isomere um<sup>3)</sup>.

Uns bot sich nun zunächst die Möglichkeit, durch (Diazomethyl)cyclopropen-/Pyridazin-Isomerisierung<sup>1,4)</sup> 3,4,5-tri-*tert*-butyl-6-phosphorylsubstituierte Pyridazine (**1**,  $R^2 = R^3 = R^4 = \textit{tert}$ -Butyl,  $R^1 = \textit{Phosphoryl}$ ) herzustellen, die sich photoche-

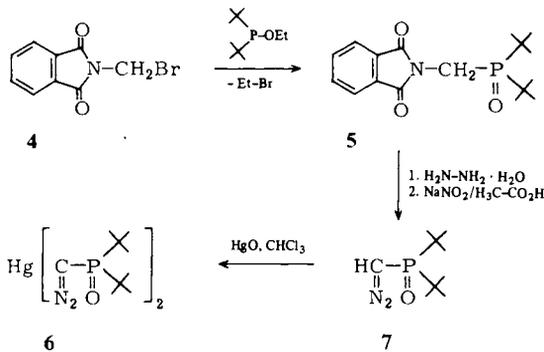
misch in die bicyclischen Isomeren **2** umwandeln lassen sollten. Im thermodynamischen Sinne profitiert die Isomerisierung vom Abbau sterischer Hinderung beim Übergang von **1** mit drei benachbarten, planar angeordneten *tert*-Butylgruppen zu **2**. Einen weiterführenden Aspekt sahen wir in der Frage, ob sich 1,2-Dewarpyridazine durch Blitzpyrolyse so fragmentieren lassen, daß es zur Bildung von Azacyclobutadienen kommt (**2** → **3**).



### Diazoverbindungen **6**, **7** und **9**

Die (Diazomethyl)cyclopropene **9a** – **c** werden durch elektrophile Diazoalkansubstitution an den Silberderivaten der Phosphoryldiazoverbindungen mit dem Cyclopropenylm-bromid **8** erhalten<sup>1)</sup>. Zur Herstellung von **9d** auf dem gleichen Wege wurde zunächst das bisher unbekannte Di-*tert*-butyl(diazomethyl)phosphanoxid (**7**) benötigt. In Anlehnung an die Synthese anderer phosphorylierter Diazomethane<sup>5)</sup> wurde Di-*tert*-butyl(ethoxy)phosphan einer Michaelis-Arbusov-Reaktion mit *N*-(Brommethyl)-phthalimid (**4**) unterworfen, die glatt zu **5** führt.

Ebenso reibungslos verlaufen die nachfolgende Hydrazinolyse und die Amindiazotierung (**5** → **7**).



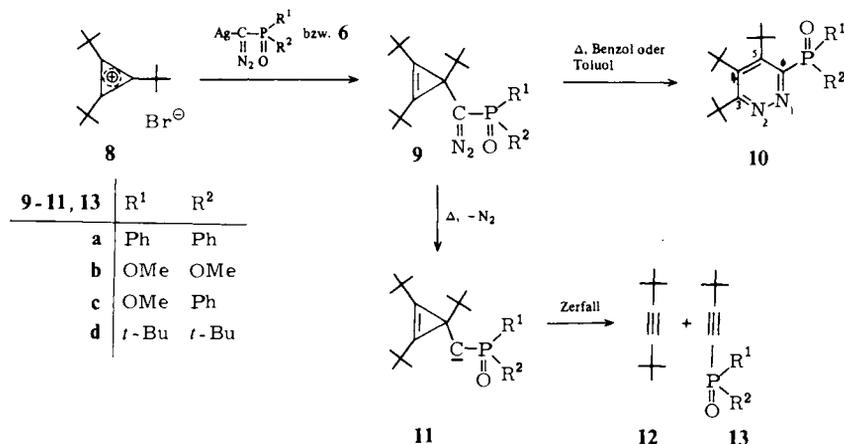
Die Konstitution von **7** ist durch analytische und spektroskopische Daten ausreichend abgesichert (s. experimenteller Teil); hervorgehoben sei lediglich die bei  $\delta = 26.63$  erscheinende Resonanz des Diazokohlenstoffs im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Vergleicht man mit Diazomethan ( $\delta = 23.1$ )<sup>6)</sup> und Diazoessigsäureestern ( $\delta = 46.2$ – $46.3$ )<sup>6,7)</sup>, so wird erneut klar, daß Phosphorylgruppen doch wesentlich schwächere Elektronenakzeptoren darstellen als Carbonylreste.

Zur Substitution des Diazomethylwasserstoffs durch das Cyclopropenylm-bromid **8** wurde in diesem Fall der Weg über das Quecksilberderivat **6** gewählt (andere Beispiele s. Lit.<sup>1,8)</sup>). Es entsteht bei der Reaktion von **7** mit Quecksilberoxid in Chloroform. Lei-

der war es nicht möglich, das unmittelbar aus der Umsetzung von **8** mit **6** resultierende (Diazomethyl)cyclopropen **9d** zu isolieren, da es bereits bei 0°C (oder noch tieferer Temperatur) spontan zum Pyridazin **10d** isomerisiert (s. hierzu das folgende Kapitel). Daß **9d** aber als Zwischenprodukt auftritt, läßt sich eindeutig IR-spektroskopisch am Auftreten einer Diazovalenzschwingung bei 2032 cm<sup>-1</sup> (**6**: 2040 cm<sup>-1</sup>) zeigen, die nach Durchlaufen eines Absorptionsmaximums wieder vollständig verschwindet. Noch deutlicher ist das gleiche Phänomen zu beobachten, wenn man **7** mit **8** in Dichlormethan im Beisein von Triethylamin umsetzt (zur Methode s. Lit.<sup>1)</sup>), da die Diazoabsorptionen von **9d** und **7** (2085 cm<sup>-1</sup>) wesentlich weiter auseinanderliegen.

## Pyridazine 10

Das Pyridazin **10a** wurde kürzlich von uns durch thermische Isomerisierung von **9a** hergestellt<sup>1)</sup>. Entsprechend erhält man durch Erhitzen von **9b** in Benzol sowie von **9c** in Toluol die Pyridazine **10b** und **c** als Hauptprodukte. Nicht zu übersehen ist allerdings die Tatsache, daß die thermische Zersetzung der (Diazomethyl)cyclopropene mit der Pyridazin-Isomerisierung konkurriert. Sie ist für die Erzeugung der Cyclopropenylcarbene **11** verantwortlich, die in einer Sekundärreaktion zu den Alkinen **12** und **13b**, **c** fragmentieren<sup>9)</sup>. Eine Erklärung für die unter wesentlich milderen Bedingungen ablaufende Reaktion **9d** → **10d** (s. vorhergehendes Kapitel), bei der der Carbenweg naturgemäß überhaupt nicht zum Zuge kommt, wird später gegeben.



Sieht man von den später abzuhandelnden chemischen Argumenten für die Konstitution der Pyridazine ab, so stehen die Massen- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren im vollen Einklang mit deren Konstitution. **10b** und **d** zeigen vier olefinische Kohlenstoffe im Bereich von δ = 146–165. Der Kohlenstoff in der 6-Position ist eindeutig an der großen P/C-Kopplung zu erkennen; diese nimmt bei C-5 stark ab, ist bei C-4 nur noch im Falle von **10b** zu erkennen und entfällt erwartungsgemäß für C-3 (s. experimenteller Teil).

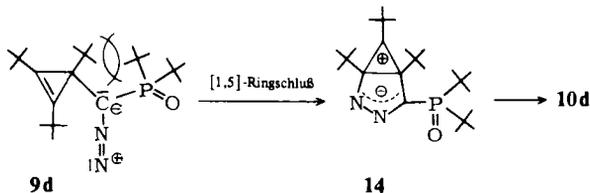
In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **10b**–**d** ist zunächst die Verdoppelung der Signale für die Protonen der Phosphorylreste (OMe, *t*Bu) von zwei (→ Phosphorkopplung!) auf vier auffallend (**10c**: δ = 3.63 und 3.98, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz), obwohl diese Moleküle bis

auf **10c** kein Chiralitätszentrum besitzen. Da bei letzterem auch noch fünf statt der üblichen drei *tert*-Butylsignale auftraten ( $\delta = 1.20, 1.39, 1.45, 1.47$  und  $1.56$ , Verhältnis  $1:1:1:1:2$ ), wurde von dieser Verbindung ein Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

In 1,1,2,2-Tetrachlor[ $\text{D}_2$ ]ethan beobachtet man bei  $137^\circ\text{C}$  für die Signale bei  $\delta = 1.45$  und  $1.47$  Koaleszenz; erhöht man die Temperatur noch weiter bis in die Nähe des Siedepunktes des Solvens (ca.  $150^\circ\text{C}$ ), so verbreitern sich auch die Signalpaare bei  $\delta = 1.20$  und  $1.39$  sowie bei  $\delta = 3.63$  und  $3.98$  signifikant im Sinne einer Koaleszenz, ohne daß diese jedoch erreicht wird. Dieser Befund läßt in verallgemeinerter Form vermuten, daß die Rotation der PO-Reste von **10b–d** behindert ist.

### Mechanistische Betrachtungen (9 → 10)

Für den Ablauf der (Diazomethyl)cyclopropen/Pyridazin-Isomerisierung nehmen wir eine betainartige Zwischenstufe gemäß **14** an. Sie erklärt den selektiven Verlauf beim Vorhandensein ungleicher Substituenten im Cyclopropenring<sup>1,10</sup>, ebenso den erheblichen Einfluß, der von Aminosubstituenten ausgeht, die unmittelbar am späteren kationischen Kohlenstoff der Zwischenstufe stehen und diese somit entsprechend stabilisieren<sup>10</sup>. Die unter ungewöhnlich milden Bedingungen ablaufende Isomerisierung **9d** → **10d** muß sterische Gründe haben, die die Bildung von **14** begünstigen. Geht man davon aus, daß es erhebliche sterische Hinderung zwischen der Di-*tert*-butylphosphorylgruppe und dem am  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff des Dreirings stehenden *tert*-Butylrest gibt, so führt dies zur Aufweitung des Bindungswinkels am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Diazokohlenstoff. Dies wiederum verhilft der Cyclopropen-Doppelbindung sowie dem endständigen Diazostickstoff in eine günstigere Ausgangsposition für den [1,5]-Ringschluß zu **14**.



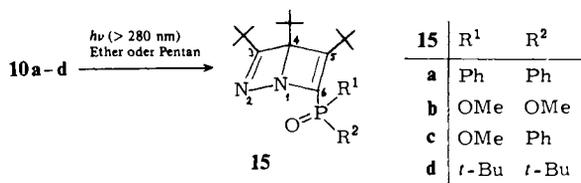
Die Geschwindigkeit der Isomerisierung **9** → **10** mit einer betainartigen Zwischenstufe gemäß **14** sollte von der Lösungsmittelpolarität profitieren. Aus diesem Grunde wurde die Kinetik der Reaktion **9a** → **10a** in Acetonitril ( $E_T = 46$ )<sup>11</sup>) und Benzol ( $E_T = 34.5$ )<sup>11</sup>) bei  $60^\circ\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt, wobei mit  $k_1 = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) und  $k_1 = 6.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) ein markanter aber nicht dramatischer Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten auftrat<sup>12</sup>). Den Grund hierfür mag man darin sehen, daß das Betain **14** ( $\text{Ph}_2\text{PO}$  statt  $t\text{Bu}_2\text{PO}$ ) im Energieprofil der Reaktion nur in einer flachen Energiemulde nahe am Endprodukt liegt.

### 1,2-Dewarpyridazine 15

Bestrahlt man die Pyridazine **10a–d** in Ether oder Pentan, so findet fast ohne Nebenreaktionen ein elektrocyclischer Ringschluß zwischen N-1 und C-4 zu den 1,2-Dewarpyridazinen **15a–d** statt ( $\geq 90\%$ ,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der Rohproduk-

te, 38–70% nach Reinigung); **15c** fällt als Diastereomergemisch an, das nicht getrennt werden konnte (s. experimenteller Teil).

Die 1,2-Dewarpyridazine **15a–d** sind thermisch äußerst stabil. So kann **15b** nach fünfständigem Erhitzen in siedendem Toluol zu 80% zurückgewonnen werden; hierbei unterbleibt jedwede Rearomatisierung zu **10b**. Im Vergleich zu dem eingangs erwähnten, fluorierten 1,2-Dewarpyridazin **2** [ $R^1 = R^4 = F$ ,  $R^2 = R^3 = CF(CF_3)_2$ ,  $\tau_{1/2} = 2.4$  h in Hexafluorbenzol bei  $102^\circ C$ ] <sup>3)</sup> übertrifft **15b** also deutlich dessen thermische Stabilität.



Konstitutionell sind die 1,2-Dewarpyridazine sehr vielfältig abgesichert: Korrekte Elementaranalysen, passende Massenspektren (z. B. **15a**:  $M^+$ ,  $M - 12$ , **13a**, **13a** –  $CH_3$ , **16** –  $CH_3$ ) geben erste Hinweise. Vergleichsweise geringen Informationswert haben die  $^1H$ -NMR-Spektren, wenn man einmal davon absieht, daß geeignete PO-Substituenten aufgrund der Chiralität der Moleküle doppelt auftreten (**15b–d**), was auch für die  $^{13}C$ -NMR-Spektren gilt.

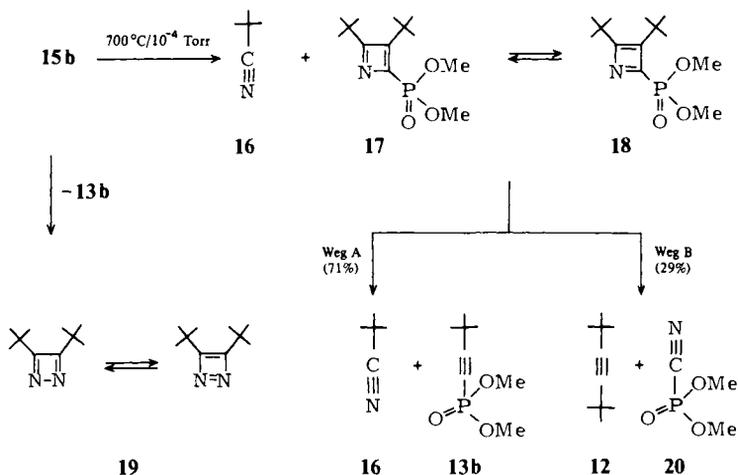
Entscheidende Konstitutionsargumente liefern die  $^{13}C$ -NMR-Spektren (modellhaft für **15a** und **b**). So absorbieren die olefinischen Kohlenstoffe C-3, -5 und -6 im Bereich von 147.6–190.9, wobei C-5 und -6 durch Phosphorkopplung aufgespalten sind; bei tiefstem Feld und ohne Phosphorkopplung tritt C-3 in Resonanz, womit die Position der PO-Gruppe an C-6 festgelegt ist. Der Brückenkohlenstoff (C-4) absorbiert bei  $\delta \cong 99.5$  und ist noch durch den Phosphor aufgespalten. Alternative Strukturen wie die eines Pyrazins oder Pyrimidins scheiden damit ebenso aus wie die eines Diazapirans oder Diazabenzvalens.

### Blitzpyrolyse von **15b**

Letzte Zweifel an der Konstitution der 1,2-Dewarpyridazine räumt die Blitzpyrolyse von **15b** aus: An dem  $-196^\circ C$  kalten Kühlfinger entsteht ein farbloser Belag, der aufgrund  $^1H$ -NMR- und IR-spektroskopischer Untersuchungen aus den Alkinen **13b** sowie **12** und den Nitrilen **16** sowie **20** besteht (Verhältnis **16**:**13b**:**20**:**12** = 60:22:9:9); es gibt keinen Hinweis auf die Bildung weiterer Produkte.

Das Resultat läßt sich verstehen, wenn im ersten Reaktionsschritt unter Einbeziehung der vermutlich schwächsten Bindung im Molekül (d. h. der N/N-Einfachbindung) Pivalonitril (**16**) abgespalten wird, was die Bildung des Azacyclobutadiens **17** zur Folge hat. Grundsätzlich kann dieses mit **18** im Valenztautomeriegleichgewicht stehen <sup>13)</sup>. Das System **17**  $\rightleftharpoons$  **18** ist aber offenkundig so instabil, daß es weiter im Sinne einer [2 + 2]-Cycloreversion zu **16** und **13b** (Weg A) sowie **12** und **20** (Weg B) zerfällt. Aus der oben erwähnten Produktverteilung läßt sich errechnen, daß Weg A zu 71, Weg B zu 29% beschritten wurde.

Als mechanistische Alternative für dieses Fragmentierungsmuster von **15b** bietet sich noch die primäre Abspaltung des Acetylens **13b** an, die die Bildung des 1,2-Diazacyclobutadiens **19** zur Folge hätte. Letzteres sollte zu **12** und Stickstoff zerfallen; der damit verbundene Druckanstieg im Pyrolysesystem bleibt aber aus. Ferner wäre die Bildung von **20** mit dieser Vorstellung unvereinbar.



Der spontane Zerfall eines intermediär auftretenden Azacyclobutadiens in Nitrile und Acetylene ist keinesfalls ungewöhnlich. Er wurde auch an 2-*tert*-Butyl-4-methyl- und 2,3-Dimethylazacyclobutadien beobachtet, die beide durch Matrixphotolyse (Argon) heterocyclischer Vorläufer erzeugt wurden<sup>14</sup>. Lediglich bei 3,4-Benzo-2-phenylazacyclobutadien<sup>15</sup> sowie dem Tris(dimethylamino)azacyclobutadien<sup>16</sup>, die beide elektronisch stark verändert und bei tiefer Temperatur lediglich stabil sind, wurde der Zerfall nicht beobachtet.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Promotionsstipendium (P.E.). Frau *M. Alester* schulden wir Dank für die Ausführung der Elementaranalysen, Herrn *G. Haage* für die Aufnahme der Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock (Aufheizgeschwindigkeit ca. 5°C/min). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 397. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Massenspektren: MAT 311. – Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey & Nagel (0.06–0.2 mm); die Trennungen wurden an DC-Fertigplatten ALUGRAM SIL G/UV 254 mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln dünnschichtchromatographisch verfolgt. – Photolysen: Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W in Bestrahlungsgefäßen nach *Schenck*<sup>17</sup> aus Duran-50-Glas unter Argonatmosphäre. – Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.

**Diazoverbindungen**

*Di-tert-butyl(phthalimidomethyl)phosphanoxid (5)*: Zu der Lösung von 53.7 g (0.22 mol) *N*-(Brommethyl)phthalimid (**4**)<sup>18</sup>) in 170 ml Xylol tropft man bei 110–120°C unter Argon und bei Rühren langsam 42.6 g (0.22 mol) *Di-tert-butyl*(ethoxy)phosphan<sup>19</sup>), wobei Ethylbromid abdestilliert. Man erhitzt noch 2 h unter Rückfluß und läßt abkühlen, wobei **5** auskristallisiert; Einengen der Mutterlauge und Kühlen bei 0°C liefert weiteres Produkt. Ausb. 37.0 g (51%) farblose Kristalle vom Schmp. 149–151°C. – IR (KBr): 1787, 1770, 1712 (CO), 1168, 1152 cm<sup>-1</sup> (PO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.4 Hz, 18H, PCCH<sub>3</sub>); 4.13 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 2.1 Hz, 2H, P–CH<sub>2</sub>); 7.65–7.90 (m, 4H, Aromaten-H).

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>3</sub>P (321.4) Ber. C 63.54 H 7.53 N 4.36 Gef. C 62.8 H 7.44 N 4.3

*Di-tert-butyl(diazomethyl)phosphanoxid (7)*: Die Mischung aus 1.40 g (4.4 mmol) **5**, 0.22 g (4.4 mmol) Hydrazinhydrat und 0.53 g (8.8 mmol) Eisessig in 5 ml Methanol wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt; nach Kühlen auf –5°C wird das ausgefallene Phthalhydrazid abfiltriert, das Filtrat bei 30°C/12 Torr eingedampft, der Rückstand in 10 ml Wasser/0.53 g (8.8 mmol) Eisessig aufgenommen und nochmals eventuell abgeschiedenes Hydrazid abfiltriert. Nach zweimaligem Ausschütteln mit je 5 ml Dichlormethan wird die wäßrige Phase mit 5 ml Dichlormethan unterschichtet und unter Rühren bei –5°C mit 0.31 g (4.4 mmol) Natriumnitrit in 5 ml Wasser diazotiert. Man rührt weitere 1.5 h bei 0°C, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 5 ml Dichlormethan und neutralisiert die vereinigten organischen Extrakte zweimal mit je 5 ml gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung. Waschen mit 5 ml gesättigter wäßriger Natriumchloridlösung, Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen i. Vak. liefert 0.50 g (56%) reines **7** als gelbe Nadelchen vom Schmp. 78°C. – IR (KBr): 2085 (C=N<sub>2</sub>), 1152 cm<sup>-1</sup> (PO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.5 Hz, 18H, PCCH<sub>3</sub>), 3.60 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 18.1 Hz, 1H, HC=N<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.28 [(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 26.63 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 86.6 Hz, C=N<sub>2</sub>), 37.4 [d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 77.0 Hz, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C]. – MS (19 eV): *m/e* = 203 (6%, M<sup>+</sup> + H), 175 (4%, M + H – N<sub>2</sub>), 174 (3%, M – N<sub>2</sub>), 173 (5%, M – N<sub>2</sub> – H), 146 (33%, M – N<sub>2</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 118 (59%, M – N<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 57 (100%, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>OP (202.2) Ber. C 53.45 H 9.47 N 13.85 Gef. C 53.2 H 9.21 N 14.1

*Quecksilber-bis[di-tert-butyl(diazomethyl)phosphanoxid] (6)*: Die Suspension von 2.2 g (10.8 mmol) **7**, 1.2 g (5.4 mmol) gelbem Quecksilberoxid und 1.5 g Magnesiumsulfat in 40 ml Chloroform wird unter Lichtausschluß 20 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Chloroform, dampft bei 30°C/12 Torr ein, nimmt in 20 ml Ether auf und kühlt auf –10°C. Ausb. 1.9 g (58%) hellgelbes **6** vom Zers.-P. 196°C. – IR (KBr): 2040 (C=N<sub>2</sub>), 1265, 1145 cm<sup>-1</sup> (PO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.4 Hz, PCCH<sub>3</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>HgN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (603.1) Ber. C 35.88 H 6.02 N 9.30 Gef. C 36.5 H 6.18 N 9.2

Die α-Diazophosphorylverbindungen **9a**<sup>1)</sup>, **9b**<sup>1)</sup> und **9c**<sup>1)</sup> sind literaturbekannt.

**Pyridazine****10a**<sup>1)</sup>.

*3,4,5-Tri-tert-butyl-6-(dimethoxyphosphoryl)pyridazin (10b)*: Die Lösung von 0.71 g (2.0 mmol) **9b** in 10 ml Benzol wird unter Rückfluß erhitzt (ca. 4 h), bis sich diese weitgehend entfärbt hat. Sie enthält **10b** (ca. 70%), **12**<sup>20)</sup> und **13b**<sup>21)</sup> (ca. 30%) sowie Spuren **9b** (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch). Nach Eindampfen i. Vak. entfernt man die Nebenprodukte durch Kugelrohrdestillation bei 140°C (Ofentemp.)/0.04 Torr, wobei 0.36 g (50%) **10b** als blaßgelbes, viskoses Öl verbleiben. – IR (Film): 1250, 1212 (PO), 1060, 1030 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33, 1.48, 1.52 [jeweils s, jeweils 9H, 3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 3.73, 4.04<sup>22)</sup> (jeweils d, jeweils 3H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.3 Hz, P–OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 32.44, 33.44, 34.53 [3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C],

41.56, 41.78, 41.90 [3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 52.80, 54.88<sup>22)</sup> (jeweils d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.1 bzw. 7.3 Hz, P-OCH<sub>3</sub>), 146.70 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 219.7 Hz, C-6), 151.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.3 Hz, C-4), 157.39 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 24.4 Hz, C-5), 165.38 (C-3).

C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P (356.5) Ber. C 60.65 H 9.33 N 7.86 Gef. C 60.5 H 9.21 N 7.6

**3,4,5-Tri-tert-butyl-6-(methoxyphenylphosphoryl)pyridazin (10c):** Die Lösung von 1.28 g (3.2 mmol) **9c** in 10 ml Toluol wird unter Rückfluß erhitzt (ca. 40 min), bis sich diese weitgehend entfärbt hat. Sie enthält **10c** (ca. 85 %) **12<sup>20)</sup>** und **13c<sup>23)</sup>** (ca. 15 %) (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch). Nach Eindampfen i. Vak. entfernt man die Nebenprodukte durch Kugelrohrdestillation bei 130 °C (Ofentemp.)/0.03 Torr, wobei 0.78 g (61 %) **10c** als Öl verbleiben. Beim Anreiben mit wenig Ether erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 98 °C. – IR (KBr): 1435 (P-Phenyl), 1230 (PO), 1047 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20, 1.39, 1.45, 1.47<sup>22)</sup> [jeweils s, jeweils 4.5 H, 4- und 5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 1.56 [s, 9H, 3-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 3.63, 3.98<sup>22)</sup> (jeweils d, jeweils 1.5 H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz, P-OCH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): m/e = 402 (5 %, M<sup>+</sup>), 345 (73 %, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 267 (34 %, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - H), 237 (15 %, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - OCH<sub>3</sub>), 189 [15 %, M - P(O)(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - H], 155 [100 %, P(O)(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>].

C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P (402.5) Ber. C 68.63 H 8.76 N 6.96 Gef. C 68.4 H 8.68 N 7.0

**3,4,5-Tri-tert-butyl-6-(di-tert-butylphosphoryl)pyridazin (10d):** Zu der Suspension von 1.6 g (2.7 mmol) **6** in 150 ml Benzol gibt man unter Stickstoff und unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 30 min 1.5 g (5.2 mmol) **8<sup>1)</sup>**. Nach 3 h wird das ausgefallene Quecksilber(II)-bromid abfiltriert, das Filtrat bei 30 °C/12 Torr eingedampft und der Rückstand an 160 g Kieselgel (Säule: 50 × 3 cm) mit 700 ml Chloroform/Ether (1 : 1) chromatographiert, wobei man 0.8 g (74 %) öliges **10d** erhält, das bei -20 °C langsam kristallisiert. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 127–129 °C (aus Ether bei -78 °C). – IR (KBr): 1233 cm<sup>-1</sup> (PO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.16, 1.42<sup>22)</sup> (jeweils d, jeweils 9H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.0 Hz, PCC<sub>3</sub>), 1.33, 1.47, 1.58 [jeweils s, jeweils 9H, 3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.65, 28.31<sup>22)</sup> [P-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.42, 33.75 (breit), 34.46 [3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 38.30, 40.22<sup>22)</sup> [jeweils d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 59.1 bzw. 63.0 Hz, P-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 41.12, 41.66 (2 Kohlenstoffe) [3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 150.45 (C-4), 151.13 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 96.5 Hz, C-6), 156.38 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.8 Hz, C-5), 163.88 (C-3). – MS (19 eV): m/e = 409 (2 %, M<sup>+</sup> + H), 352 (23 %, M - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 295 (99 %, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 268 (47 %, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CN), 239 (33 %, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 212 (94 %, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CN), 123 (31 %, 12-CH<sub>3</sub>), 81 (27 %, 12-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 57 (100 %, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>45</sub>N<sub>2</sub>OP (408.6) Ber. C 70.55 H 11.10 N 6.86 Gef. C 70.3 H 11.16 N 6.8

## 1,2-Dewarpyridazine

**3,4,5-Tri-tert-butyl-6-(diphenylphosphoryl)-1,2-diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (15a):** Die Lösung von 1.25 g (2.79 mmol) **10a** in 60 ml Ether wird 18 h bei 20 °C bestrahlt und bei 30 °C/12 Torr eingedampft. Aus dem öligen Rückstand erhält man aus 5 ml Ether/Pentan (1 : 1) nach Kühlen auf -5 °C (Anreiben) 0.49 g farbloses **15a**; aus der Mutterlauge lassen sich weitere 0.17 g **15a** nach leichtem Einengen und Kühlen isolieren. Gesamtausb. 0.66 g (53 %) farblose Kristalle vom Schmp. 119 °C. – IR (KBr): 1593 (C=N), 1433 (P-Ph), 1202 cm<sup>-1</sup> (PO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.06, 1.24, 1.34 [jeweils s, jeweils 9H, 3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 7.35–8.20 (m, 10H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.08, 27.14, 28.66 [3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 33.64, 34.07, 35.32 [3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 99.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 17.7 Hz, C-4), 128.0–132.8 (Aromaten-C), 151.96 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 95.3 Hz, C-6), 165.78 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.8 Hz, C-5), 189.60 (C-3). – MS (70 eV): m/e = 449 (4 %, M<sup>+</sup>), 391 (14 %, M - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 310 (17 %, M - 12), 282 (25 %, 13a), 267 (28 %, 13a-CH<sub>3</sub>), 201 [57 %, PO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 77 (29 %, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 68 (27 %, 16 - CH<sub>3</sub>), 57 (80 %, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 41 (100 %, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>OP (448.6) Ber. C 74.97 H 8.31 N 6.24 Gef. C 75.0 H 8.24 N 6.2

**3,4,5-Tri-tert-butyl-6-(dimethoxyphosphoryl)-1,2-diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (15b):** Die Lösung von 1.45 g (4.07 mmol) **10b** in 40 ml Pentan wird 24 h bei 20°C bestrahlt und bei 30°C/12 Torr eingedampft. Chromatographie des öligen Rückstandes an 70 g Kieselgel (Säule: 40 × 1 cm) mit 300 ml Essigsäure-ethylester liefert 1.0 g (69%) **15b** als farbloses Öl; bei einem Destillationsversuch trat Zersetzung ein. – IR (Film): 1603 (C=N), 1272 (PO), 1040 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.11, 1.26, 1.33 [jeweils s, jeweils 9H, 3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 3.71, 3.84 [jeweils d, jeweils 3H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz, P–OCH<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.02, 28.78, 30.94 [3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 33.64 (2 Kohlenstoffe), 35.51 [3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 53.18, 53.29 [jeweils d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.4 Hz, P–OCH<sub>3</sub>], 99.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 23 Hz, C-4), 147.64 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 202.1 Hz, C-6), 167.12 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 17.6 Hz, C-5), 190.94 (C-3). – MS (70 eV): m/e = 356 (2%, M<sup>+</sup>), 216 (14%, M – N<sub>2</sub> – 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 189 (14%, **13b** – H), 175 (53%, M – N<sub>2</sub> – 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>), 123 (14%, **12** – CH<sub>3</sub>), 110 [35%, HP(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 109 [36%, P(O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 81 (56%, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>C≡C), 68 (52%, **16** – CH<sub>3</sub>), 57 (59%, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 42 (97%, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 41 (100%, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P (356.4) Ber. C 60.65 H 9.33 N 7.86 Gef. <sup>24)</sup> C 59.6 H 8.98 N 7.2

**3,4,5-Tri-tert-butyl-6-(methoxyphenylphosphoryl)-1,2-diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (15c):** Die Lösung von 0.42 g (1.04 mmol) **10c** in 35 ml Ether wird 16 h bei 20°C bestrahlt und bei 30°C/12 Torr eingedampft. Chromatographie des öligen Rückstandes an 25 g Kieselgel (Säule: 25 × 0.8 cm) mit 500 ml Hexan/Essigsäure-ethylester (3:2) liefert 0.16 g (38%) **15c** als farbloses, öliges und nur langsam kristallisierendes Diastereomergemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte. – IR (Film): 1612 (C=N), 1452 (P–Phenyl), 1245 (PO), 1045 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.02, 1.30, 1.36 [jeweils s, jeweils 9H, 3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 3.79 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz, P–OCH<sub>3</sub>) (Diastereomeres A); δ = 1.13, 1.18, 1.26 [jeweils s, jeweils 9H, 3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 3.98 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.4 Hz, P–OCH<sub>3</sub>) (Diastereomeres B). Verhältnis A : B = 60 : 40<sup>25)</sup>.

C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P (402.5) Ber. C 68.63 H 8.89 N 6.96 Gef. C 68.9 H 8.70 N 7.0

**3,4,5-Tri-tert-butyl-6-(di-tert-butylphosphoryl)-1,2-diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (15d):** Die Lösung von 0.15 g (0.37 mmol) **10d** in 45 ml Pentan wird 24 h bei 20°C bestrahlt und bei 30°C/12 Torr eingedampft, wobei 0.10 g (70%) **15d** als Öl verbleibt, das langsam kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 121 – 122°C (aus Acetonitril). – IR (KBr): 1585 (C=N), 1360, 1160, 1135 cm<sup>-1</sup> (PO-Bereich). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.15, 1.30, 1.38 [jeweils s, jeweils 9H, 3,4,5-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 1.32, 1.42 [jeweils d, jeweils 9H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.1 Hz, P–C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

C<sub>24</sub>H<sub>45</sub>N<sub>2</sub>OP (408.6) Ber. C 70.55 H 11.10 N 6.86 Gef. C 70.3 H 10.75 N 6.9

**Blitzpyrolyse von 15b:** Die Blitzpyrolyse wird in einem waagrechten Quarzrohr (10 × 1.5 cm) ausgeführt, das mit einem Rohrofen (Heraeus, Typ 20/65) beheizt wird. Das Hochvakuumssystem stammt von der Firma Brand (Typ 150 B). Die Pyrolyseprodukte werden an einem mit flüssiger Luft gefüllten Kühlfinger abgeschieden.

Man pyrolysiert 0.15 g (0.42 mmol) **15b** bei 700°C (Ofentemperatur/10<sup>-4</sup> Torr) innerhalb von 45 min, wobei während der Pyrolyse ca. 1 ml CDCl<sub>3</sub> auf den Kühlfinger aufgedampft wird. Nach dem Auftauen des farblosen Belages erhält man eine Lösung, die **16**, **13b**, **20** und **12** im Verhältnis 60:22:9:9 enthält (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch). Die Identifizierung von **12**<sup>20)</sup>, **13b**<sup>21)</sup> und **16**<sup>26)</sup> erfolgt durch unmittelbaren IR-, GC- und <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit authentischen Proben; **20** wird durch Vergleich mit IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Literaturdaten<sup>27)</sup> identifiziert.

- <sup>1)</sup> XLII. Mittell.: A. Heydt, H. Heydt, B. Weber und M. Regitz, Chem. Ber. **115**, 2965 (1982).
- <sup>2)</sup> A. E. A. Porter, Diazines and Benzodiazines, in D. Bartop und W. D. Ollis, Comprehensive Organic Chemistry **4**, 1. Aufl., S. 87 ff., Pergamon Press, Oxford 1979.
- <sup>3)</sup> R. D. Chambers, J. R. Maslakiewicz und K. C. Srivastava, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1975**, 1130.
- <sup>4)</sup> M. Regitz, A. Heydt und B. Weber, Angew. Chem. **91**, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 531 (1979).
- <sup>5)</sup> M. Regitz, Diazoalkane, 1. Aufl., S. 86, Thieme, Stuttgart 1977.
- <sup>6)</sup> J. Firl, W. Runge und W. Hartmann, Angew. Chem. **86**, 274 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 270 (1974).
- <sup>7)</sup> T. A. Albright und W. J. Freeman, Org. Magn. Reson. **9**, 75 (1977).
- <sup>8)</sup> P. Eisenbarth und M. Regitz, Chem. Ber. **115**, 3796 (1982).
- <sup>9)</sup> P. Eisenbarth und M. Regitz, Angew. Chem. **94**, 935 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 913 (1982); Angew. Chem. Supplement **1982**, 2016.
- <sup>10)</sup> P. Eisenbarth, K. Urgast, H. Heydt und M. Regitz, J. Org. Chem. **1983**, im Druck.
- <sup>11)</sup> C. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 142, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- <sup>12)</sup> So verläuft die 1,2-Addition von Piperidin an Acetylendicarbonsäure-dimethylester, für die man ebenfalls eine betainartige Zwischenstufe annimmt, in Acetonitril 865mal rascher als in Cyclohexan: s. Lit.<sup>11)</sup>, S. 73.
- <sup>13)</sup> Zum <sup>13</sup>C-NMR-Nachweis der Valenztautomerie im Cyclobutadiensystem s. G. Maier, H.-O. Kalinowski und K. Euler, Angew. Chem. **94**, 706 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 693 (1982).
- <sup>14)</sup> G. Maier und U. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 798.
- <sup>15)</sup> B. M. Adger, M. Keating, C. W. Rees und R. C. Storr, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 19.
- <sup>16)</sup> G. Seybold, U. Jersak und R. Gompper, Angew. Chem. **85**, 918 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 847 (1973).
- <sup>17)</sup> G. O. Schenck, in A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, 1. Aufl., S. 210, Springer, Berlin 1958.
- <sup>18)</sup> G. W. Pucher und T. B. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **44**, 817 (1922).
- <sup>19)</sup> O. Dahl, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1978**, 947.
- <sup>20)</sup> Identifizierung durch <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit authentischer Probe: J. Ciabattoni und E. C. Nathan, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4766 (1969).
- <sup>21)</sup> Identifizierung durch <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit einer Probe von **13b**, die neben **12** (ca. 90%) und dem entsprechenden Cyclobutadien (ca. 10%) bei der Photolyse von **9b** in Pentan bei 20 °C entsteht. Die Isolierung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Essigester) bei anschließender Kugelrohrdestillation. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 110 °C (Ofentemp.)/0.02 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 [s, 9H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 3.77 (d, 6H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.3 Hz, P – OCH<sub>3</sub>). S. hierzu P. Eisenbarth, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1983.
- <sup>22)</sup> Signalverdoppelung vermutlich durch Rotationsbehinderung.
- <sup>23)</sup> Identifizierung durch <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit einer Probe von **13c**, die neben **12** (ca. 90%) und dem entsprechenden Cyclobutadien (ca. 10%) bei der Photolyse von **9c** in Pentan bei 20 °C entsteht. Die Isolierung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/Essigester 1:1). Farblose Flüssigkeit. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 [s, 9H, (H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>C], 3.79 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.8 Hz, P – OCH<sub>3</sub>), 7.39 – 8.02 (m, 5H, Aromaten-H). S. hierzu P. Eisenbarth, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1983.
- <sup>24)</sup> Das 1,2-Dewarpyridazin hält auch im Hochvakuum hartnäckig Lösungsmittelreste fest.
- <sup>25)</sup> Beim Umkristallisieren aus Chloroform/Ether wird das Diastereomere A weiter angereichert (Verhältnis: 80:20, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch).
- <sup>26)</sup> Käuflich: EGA-Chemie, D-7924 Steinheim.
- <sup>27)</sup> T. Shioiri, Y. Yokoyama, Y. Kasai und S. Yamada, Tetrahedron **32**, 221 (1976).

[125/83]